



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible.

Jean-Christophe Perrin

► **To cite this version:**

Jean-Christophe Perrin. Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00115418

**HAL Id: tel-00115418**

**<https://theses.hal.science/tel-00115418v1>**

Submitted on 21 Nov 2006

**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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

présentée par

**Jean-Christophe Perrin**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Spécialité : **Physique**

---

ETUDE EXPERIMENTALE MULTI-ECHELLES DE LA DYNAMIQUE  
DE L'EAU DANS LES MEMBRANES IONOMERES UTILISEES EN  
PILES A COMBUSTIBLE

---

Thèse soutenue en public le 16 Octobre 2006 devant le jury composé de :

José Teixeira	Rapporteur
Robert G. Bryant	Rapporteur
Pierre Levitz	Directeur de thèse
Pierre Turq	
Klaus D. Kreuer	
Armel Guillermo	
Pascal H. Fries	

Thèse préparée au laboratoire des Polymères Conducteurs Ioniques  
UMR 5819 : Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (CEA Grenoble)



# REMERCIEMENTS

Ces trois années de thèse se sont déroulées au sein du laboratoire SPrAM, composante du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée au CEA Grenoble. Je remercie J-F Legrand et J-P Travers de m'y avoir accueilli.

Je voudrais remercier José Teixeira et Robert G. Bryant pour avoir accepté de rapporter mon travail. Merci également à Pierre Turq, Klaus D. Kreuer, Pascal Fries et Armel Guillermo pour avoir accepté de faire partie du jury.

Le groupe Polymères Conducteurs Ioniques (PCI) est une sorte de petite famille, où chacun y trouve sa place naturellement. Merci à Gérard Gebel de m'avoir permis de m'intégrer à l'équipe.

Je voudrais remercier Pierre Levitz qui a dirigé cette thèse depuis le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique. Les journées de travail à Palaiseau ont toujours été enrichissantes. Merci pour ta disponibilité, tes conseils et ton expertise ; également pour la confiance dont tu m'as fait part.

## Mentions spéciales :

♥ Une mention toute spéciale pour Sandrine Lyonnard qui a co-dirigé cette étude. Ta gentillesse et ton écoute sont très précieuses pour le labo. Merci pour m'avoir initié à la recherche en général, aux joies des manip sur les grands instruments (les jours fériés et les dimanches) en particulier... Merci pour les discussions sincères, scientifiques ou non, pour m'avoir soutenu et fait confiance tout au long de mon séjour à PCI.

♣ Mention spéciale également pour Armel Guillermo. Merci pour m'avoir appris un morceau de ton savoir sur la RMN, avec patience et rigueur scientifique. Je te suis tout particulièrement reconnaissant pour ta grande gentillesse et ta disponibilité. Cela a toujours été un plaisir de « manipuler » avec toi, au chaud au DRF ou avec les gants au CERMO... Merci encore.

♠ Mention spéciale enfin pour Ferdinand Volino (PCM). Ton regard d'enfant plane sur le labo et quand ton œil pétille, on s'attend à une franche rigolade. Merci pour ta joie de vivre communicative qui nous évite tous d'être trop schkrafougnés, pour m'avoir appris la correspondance entre poids et dyne, enfin pour tout ce que tu nous apportes.

Les habitants de la pièce C5 544, passés ou présents, se voient remerciés pour leur patience. Merci à Carine et à Gilles pour m'avoir supporté dans le bureau. Sympa de travailler à côté d'un ours ?

Un grand salut à tous les membr(an)es à durée indéterminée du service : Jérémy, Feina, Delphine, Luciana, Wafa, Sandrine, Jean-Bernard... Merci pour les bons moments de décompression et de rigolade lors des pauses café, des goûters d'anniversaires ou des petites fêtes de labo. Merci également aux autres membres de PCI : Laurent, Olivier et Jean-Jacques et à Yves du labo PCM.

Je voudrais remercier sincèrement le Centre Grenoblois de Résonance Magnétique pour l'accès aux spectromètres RMN. Merci à Michel et Guillaume pour votre grande disponibilité. Merci également à Gilles pour tes coups de main quotidiens et ton expertise dans l'usinage des pièces en Téflon ou des cellules en aluminium. Merci à Dominique Petit (École Polytechnique) pour tes conseils, Serges Gambarelli et Jacques Pecaut pour l'accès au spectromètre RPE, Pascal Fries pour le suivi des ennuis de santé (nombreux et fréquents) du relaxomètre et pour les discussions scientifiques intéressantes. Merci à Jean-Marc Zanotti, Remy Kahn et Bernard Frick pour nous avoir encadrés et conseillés lors des expériences de diffusion de neutron au LLB et à l'ILL. Merci enfin à Catherine P. pour ta gentillesse et ta compétence.



*à mes parents, pour ce que je vous dois...*

# Table des matières

*Introduction* ..... - 1 -

## **Chapitre 1 - L'eau dans les membranes ionomères - Contexte et motivation de l'étude**

**1. Les membranes ionomères** ..... - 5 -

    1.1. Cahier des charges pour une pile à combustible ..... - 5 -

    1.2. Limitations technologiques actuelles et voies de recherche associées ..... - 6 -

**2. Le Nafion : des propriétés de transport liées à une structure complexe** ..... - 10 -

    2.1. Un polymère perfluoré ..... - 10 -

    2.2. Organisation structurale multi-échelles ..... - 12 -

    2.3. Propriétés de l'eau d'hydratation ..... - 18 -

**3. Les membranes polyimide sulfoné : une famille de membranes alternatives...** - 33 -

    3.1. Structure chimique ..... - 33 -

    3.2. Morphologie ..... - 34 -

    3.3. Conductivité protonique et diffusion de l'eau ..... - 39 -

**4. Positionnement de l'étude et démarche expérimentale** ..... - 43 -

    4.1. Motivations ..... - 43 -

    4.2. Nafion vs polyimides sulfonés ..... - 43 -

    4.3. Combiner les techniques ..... - 44 -

## **Chapitre 2 - Dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire**

*Introduction* ..... - 49 -

**1. Les apports de la technique QENS** ..... - 49 -

**2. Dynamique de l'eau libre et de l'eau confinée** ..... - 53 -

    2.1. Eau libre ..... - 53 -

    2.2. Eau confinée ..... - 54 -

<b>3. Dynamique de l'eau dans le Nafion : partie expérimentale</b> .....	- 57 -
3.1. Choix des instruments.....	- 58 -
3.2. Préparation et conditionnement des échantillons.....	- 59 -
3.3. Contrôle et détermination de la quantité d'eau .....	- 62 -
3.4. Regroupement des données et traitement des spectres QENS.....	- 67 -
<b>4. Dynamique de l'eau dans le Nafion : modélisation et analyse</b> .....	- 67 -
4.1. Modèle gaussien de diffusion translationnelle.....	- 68 -
4.2. Analyse des données brutes .....	- 76 -
4.3. Fonction de diffusion intermédiaire incohérente totale.....	- 81 -
4.4. Procédure d'ajustement .....	- 85 -
4.5. Qualité des ajustements.....	- 89 -
4.6. Résultats : paramètres de la diffusion moléculaire de l'eau .....	- 95 -
4.7. Discussion .....	- 99 -
<b>5. Les membranes polyimides sulfonés (PIs)</b> .....	- 110 -
5.1. Les expériences QENS.....	- 110 -
5.2. Dynamique locale confinée : expérience de temps de vol .....	- 111 -
5.3. Dynamique « lente » : expérience test de rétrodiffusion.....	- 118 -
5.4. Effet de la CEI.....	- 122 -

## Chapitre 3 - Diffusion de l'eau à l'échelle micrométrique

<b>1. Principe de la mesure du coefficient d'autodiffusion</b> .....	- 127 -
1.1. Acquisition d'un signal RMN.....	- 127 -
1.2. Mesure de $D_s$ .....	- 129 -
<b>2. Instrumentation</b> .....	- 132 -
<b>3. Diffusion de l'eau dans le Nafion et les polyimides sulfonés</b> .....	- 134 -
3.1. Populations d'eau.....	- 134 -
3.2. Diffusion dans le Nafion .....	- 135 -
3.3. Comparaison Nafion vs PIs : effet de l'hydratation et de la température.....	- 142 -
3.4. Diffusion et conductivité ionique .....	- 144 -
3.5. Conclusions .....	- 145 -

## Chapitre 4 - Dynamique de l'eau à l'échelle intermédiaire

<i>Introduction</i> .....	- 151 -
<b>1. Principes de la relaxation nucléaire</b> .....	<b>- 151 -</b>
1.1. Le phénomène de relaxation.....	- 151 -
1.2. Interactions nucléaires .....	- 153 -
1.3. Fonction de corrélation, densité spectrale et taux de relaxation .....	- 155 -
<b>2. La relaxométrie RMN, technique d'étude de dynamiques lentes</b> .....	<b>- 157 -</b>
2.1. Echelle temporelle de la mesure .....	- 157 -
2.2. Dynamique de l'eau libre.....	- 157 -
2.3. Dynamique de l'eau en confinement.....	- 160 -
2.4. Résumé .....	- 160 -
<b>3. Expériences de relaxation RMN dans les membranes ionomères</b> .....	<b>- 161 -</b>
3.1. Préparation des échantillons.....	- 161 -
3.2. Détermination de la quantité d'eau .....	- 164 -
3.3. Instrumentation.....	- 164 -
<b>4. Relaxation RMN de l'eau dans les PIs</b> .....	<b>- 165 -</b>
4.1. Caractéristiques des spectres RMN des membranes hydratées avec H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O.....	- 165 -
4.2. Relaxation du proton et du deutéron .....	- 169 -
4.3. Evolution des profils lors de l'hydratation.....	- 171 -
4.4. Modèle d'échange rapide .....	- 172 -
4.5. Mécanisme de relaxation .....	- 176 -
4.6. Evolution en température.....	- 179 -
4.7. Evolution en fonction du taux de charge (CEI) .....	- 180 -
4.8. Résumé .....	- 182 -
<b>5. Relaxation RMN de l'eau dans le Nafion</b> .....	<b>- 183 -</b>
5.1. Spectres RMN des membranes hydratées avec H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O .....	- 183 -
5.2. Relaxation dans les membranes contenant des impuretés paramagnétiques .....	- 184 -
5.3. Relaxation des protons et évolution en fonction de l'hydratation.....	- 185 -
5.4. Relaxation des deutérons dans les membranes hydratées avec D <sub>2</sub> O .....	- 188 -
5.5. Relaxation des protons dans les membranes hydratées avec D <sub>2</sub> O .....	- 194 -
5.6. Relaxation due à l'interaction dipolaire intermoléculaire H-H .....	- 196 -
5.7. Evolution en température.....	- 201 -
5.8. Résumé .....	- 204 -
<b>6. Nafion vs PIs</b> .....	<b>- 205 -</b>

<i>Conclusion générale</i> .....	- 207 -
<i>Perspectives</i> .....	- 211 -
<i>Références bibliographiques</i> .....	- 213 -
<i>Annexes</i> .....	

# Introduction

Parmi les candidats susceptibles de remplacer, à terme, les moteurs thermiques fonctionnant grâce à l'énergie fossile, les piles à combustible (PAC) sont annoncées pour jouer un rôle de premier plan. Les PAC basse température à électrolyte polymère équipent dès à présent des prototypes automobiles, des équipements stationnaires de faible et moyenne puissance et des appareils portatifs.

Les polymères conducteurs ioniques (ou membranes échangeuses d'ions) utilisés dans ces systèmes doivent posséder de nombreuses propriétés, notamment celle d'être perméables aux ions. La capacité d'une membrane polymère à laisser migrer les charges ioniques à travers sa structure est mesurée par sa conductivité ionique. Généralement, l'espèce transportée à travers la membrane lorsque ce type de PAC fonctionne est le proton, le carburant de la pile étant le dihydrogène gazeux. On parle alors de conductivité protonique. L'eau qui hydrate la membrane sert de vecteur au transport protonique. L'efficacité d'une membrane échangeuse de protons est donc fortement corrélée aux propriétés dynamiques de l'eau d'hydratation. L'étude des mécanismes de transport de l'eau constitue à l'heure actuelle un enjeu scientifique important : comprendre et maîtriser les processus dynamiques de l'eau peut permettre en effet d'améliorer les performances de la membrane en terme de conductivité protonique.

Le Nafion est le polymère conducteur protonique utilisé dans les PAC basse température dans la quasi-totalité des cas. Il s'agit de la membrane de référence et de nombreux travaux scientifiques ont été menés à son sujet. Les études structurales montrent qu'il est organisé à plusieurs échelles spatiales. La dynamique de l'eau dans le Nafion est par conséquent complexe. Peu d'études toutefois prennent en compte ce caractère multi-échelles pour corrélérer les propriétés diffusives de l'eau et les échelles spatiales et temporelles accessibles par les techniques expérimentales utilisées. De plus, les propriétés de diffusion de l'eau dépendent fortement de la quantité d'eau contenue dans la membrane.

Dans ce contexte, ce travail exploite la complémentarité de plusieurs techniques expérimentales qui, utilisées ensemble, couvrent la gamme entière des temps de corrélation des molécules d'eau lors de leur diffusion dans la membrane. Notre premier objectif est de mesurer les paramètres de la diffusion de l'eau et d'étudier leur dépendance en fonction des échelles spatiales et temporelles sondées et de la teneur en eau.

Malgré ses très bonnes performances en terme de conductivité ionique et de sélectivité aux gaz (dihydrogène, dioxygène), le Nafion présente des désavantages pénalisants qui limitent son utilisation à l'échelle industrielle, notamment un coût élevé et une faible tenue mécanique. La recherche de matériaux alternatifs pouvant remplacer le Nafion dans l'application PAC est donc un enjeu scientifique et économique majeur. De nombreuses membranes sont étudiées dans ce but, mais aucune n'arrive à l'heure actuelle à égaler le Nafion. Les candidates ont en commun de posséder des groupes ioniques nécessaires à la sorption d'eau et donc au transport protonique. Leur structure est caractérisée par une ségrégation de phase à l'échelle

nanométrique, entre phase ionique (composée des groupes ioniques et de l'eau d'hydratation) et phase de polymère. Les membranes alternatives se différencient les unes des autres par leur structure chimique (groupes aromatiques, squelette fluoré ou protonné, membranes fonctionnalisées, *etc.*), leur morphologie et évidemment leurs performances.

Dans ce cadre, notre second objectif consiste à identifier l'influence de la structure des membranes et de leur nature chimique sur la dynamique de l'eau d'hydratation. Pour cela, la diffusion de l'eau est caractérisée parallèlement dans les polyimides sulfonés (PIs) et dans le Nafion. L'enjeu est de révéler la nature des limitations à la diffusion de l'eau dans chaque famille de polymère.

Dans le *Chapitre 1* de ce manuscrit, l'état de l'art des propriétés structurales et des propriétés de l'eau adsorbée dans le Nafion et dans les PIs est présenté. Il débouche sur une série de questions à la base de la mise en place de notre démarche expérimentale.

La démarche a consisté dans un premier temps à étudier la dynamique moléculaire de l'eau dans le Nafion et les PIs par diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS). Les expériences ont été menées sur deux spectromètres complémentaires en fonction de la quantité d'eau adsorbée dans les matériaux. L'influence du confinement géométrique sur les propriétés de diffusion a été étudiée en analysant les données à l'aide d'un modèle de diffusion translationnelle localisée. Le protocole expérimental mis en place, le développement du modèle de diffusion et la discussion des résultats sont détaillés dans le *Chapitre 2*.

L'échelle micrométrique a ensuite été sondée en mesurant le coefficient d'autodiffusion de l'eau par la technique de résonance magnétique à gradient de champ pulsé (PFGNMR). Les résultats, obtenus en variant la teneur en eau des membranes, la température et le taux de charge (dans le cas des PIs) ont permis de continuer la comparaison entre les deux familles de membranes et de repérer la corrélation entre le transport diffusif de l'eau et la conductivité protonique (*Chapitre 3*).

Les techniques QENS et PFGNMR sondent des gammes spatiales et temporelles diamétralement opposées : l'angström et la picoseconde pour l'une, le micromètre et la milliseconde pour l'autre. L'échelle intermédiaire a finalement été explorée grâce à la technique de relaxométrie RMN qui permet l'étude des dynamiques lentes dans lesquelles les interfaces jouent un rôle important, comme dans les milieux poreux typiquement. L'étude a été menée en fonction de la quantité d'eau adsorbée, la température et le taux de charges des polymères. La méthodologie adoptée, la description des données et l'analyse des résultats sont développées dans le *Chapitre 4*.

Enfin, la synthèse des résultats est faite dans la *conclusion générale*. La comparaison des propriétés multi-échelles de diffusion de l'eau dans le Nafion et les PIs permet de dégager *in fine* les paramètres ayant un impact fort sur les performances des membranes ionomères en vue de leur intégration dans le système PAC basse température.

# Chapitre 1. L'eau dans les membranes ionomères.

## Contexte et motivation de l'étude.

---

L'objectif de ce premier chapitre est d'introduire le rôle central de l'eau dans deux types de membranes ionomères utilisées en pile à combustible, le Nafion et les polyimides sulfonés. L'état de l'art des propriétés structurales et des propriétés de l'eau adsorbée dans ces deux matériaux est détaillé à la lumière de la littérature existante. L'intérêt d'une caractérisation multi-échelles de la dynamique de l'eau émerge de la nécessité de comprendre les mécanismes de la conductivité protonique dans ces structures complexes, où le transport des ions est fortement lié au degré d'hydratation des polymères. La démarche expérimentale mise en place dans ce travail consiste à (1) mettre à profit la comparaison systématique du Nafion (matériau référence) et du polyimide (alternative possible au Nafion) et (2) combiner l'usage de techniques expérimentales complémentaires permettant de sonder les processus diffusifs de la molécule d'eau de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

---



<b>1. Les membranes ionomères .....</b>	<b>- 5 -</b>
1.1. Cahier des charges pour une pile à combustible.....	- 5 -
1.2. Limitations technologiques actuelles et voies de recherche associées .....	- 6 -
<b>2. Le Nafion : des propriétés de transport liées à une structure complexe.....</b>	<b>- 10 -</b>
2.1. Un polymère perfluoré .....	- 10 -
2.2. Organisation structurale multi-échelles .....	- 12 -
2.3. Propriétés de l'eau d'hydratation .....	- 18 -
<b>3. Les membranes polyimide sulfoné : une famille de membranes alternatives ...</b>	<b>- 33 -</b>
3.1. Structure chimique.....	- 33 -
3.2. Morphologie .....	- 34 -
3.3. Conductivité protonique et diffusion de l'eau .....	- 39 -
<b>4. Positionnement de l'étude et démarche expérimentale.....</b>	<b>- 43 -</b>
4.1. Motivations.....	- 43 -
4.2. Nafion vs polyimides sulfonés.....	- 43 -
4.3. Combiner les techniques.....	- 44 -

## 1. Les membranes ionomères

Les *ionomères* sont des macromolécules dans lesquelles une faible proportion d'unités constitutives possèdent des groupements ioniques. Le terme ionomère est utilisé ici pour désigner un polymère faiblement chargé<sup>1</sup>. Contrairement aux polyélectrolytes qui contiennent environ une fonction ionique par unité monomère, les ionomères ne contiennent qu'une concentration en groupes ioniques relativement faible, ne dépassant pas 10% en mole des motifs de répétition. De plus, les ionomères ne sont pas solubles dans les solvants polaires comme l'eau.

D'un point de vue structural, il s'agit de systèmes à deux phases, caractérisés par une ségrégation à l'échelle nanométrique entre domaines hydrophobes et hydrophiles, ce qui crée un réseau accessible à l'eau d'hydratation. Les fonctions acides (sulfonates dans la plupart des cas) sont dissociées et immobilisées dans les zones hydrophiles où a lieu le transport ionique et aqueux.

Les *membranes ionomères* sont des films qui peuvent être fabriqués, soit par laminage d'un fondu de polymère, soit par séchage d'une solution de polymère. Leur intérêt réside principalement dans l'application qu'elles trouvent en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible. Leur épaisseur est alors de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ .

### 1.1. Cahier des charges pour une pile à combustible

La pile à combustible (PAC) est un convertisseur d'énergie, transformant l'énergie chimique du carburant en énergie électrique. Il en existe plusieurs sortes, qui diffèrent les unes des autres par le type de matériau électrolyte qu'elles utilisent :

- Les piles à électrolyte solide contiennent un électrolyte à base d'oxyde de zirconium ou de perovskite et sont étudiées pour des applications stationnaires. Elles fonctionnent à des températures comprises entre 900°C et 1000°C.

- Les piles à carbonate fondus ( $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ) fonctionnent à environ 650°C et ont comme avantage de pouvoir reformer le combustible *in situ* (le méthane dans ce cas). Elles permettent également de ne pas utiliser de métaux précieux pour constituer les électrodes. Les problèmes actuels sont surtout dus à la corrosion.

- Les piles à acide phosphorique fonctionnent à environ 200°C et l'électrolyte est constitué d'acide phosphorique liquide. Les domaines d'applications de ces systèmes sont le transport et l'utilisation en stationnaire. Ce type de pile est très abouti technologiquement malgré des problèmes d'empoisonnement par le milieu très corrosif du platine utilisé comme catalyseur des réactions d'oxydoréduction.

- Les piles alcalines contiennent un électrolyte sous forme d'une solution de potasse concentrée et fonctionnent à environ 80°C. Elles trouvent leur application surtout dans le domaine spatial car, très sensibles au dioxyde de carbone présent dans le combustible ( $\text{H}_2$ ) et le comburant ( $\text{O}_2$ ), elles nécessitent l'utilisation de gaz purifiés.

---

(1) Schlick, S. *Ionomers: Characterization, Theory and Applications*; CRC press: Boca Raton, 1996.

- Enfin, les piles à membrane polymère (PEMFC \*) fonctionnent à des températures basses (environ 80°C) et utilisent **une membrane ionomère** comme électrolyte.

Les PEMFC sont les piles à combustibles les plus étudiées à l'heure actuelle du fait de leurs nombreuses applications potentielles dans les domaines du transport, du stationnaire, et des technologies portables. De nombreux prototypes existent : chaque grand constructeur automobile a d'ores et déjà fait rouler au moins un véhicule fonctionnant grâce à l'énergie électrique fournie par une PEMFC, le carburant étant le méthanol ou plus généralement l'hydrogène stocké sous forme liquide dans le véhicule. Par ailleurs, les « micro piles » destinées à alimenter les ordinateurs et téléphones portables, ou tout dispositif de faible dimension fonctionnant à basse tension, sont annoncées sur le marché très prochainement.

Dans une PAC, la membrane joue le rôle de séparateur des gaz et de conducteur protonique. De manière générale, et en plus des propriétés essentielles de *conduction ionique* et de *stabilité chimique*, les membranes ionomères pour PEMFC doivent remplir un cahier des charges très contraignant, comprenant :

- de bonnes propriétés mécaniques sous contraintes ;
- une température de transition vitreuse élevée (afin d'augmenter la stabilité mécanique en température) ;
- des propriétés « barrières » à l'oxygène et à l'hydrogène ;
- une conductivité électronique nulle ;
- des coûts de synthèse et de fabrication raisonnables (une voiture embarque typiquement de l'ordre de 10 m<sup>2</sup> de membrane).

## 1.2. Limitations technologiques actuelles et voies de recherche associées

- Une grande variété de membranes

Actuellement, la membrane de référence pour la PEMFC, en terme de performances et de durée de vie, est le *Nafion* \*\*. Ce polymère perfluoré (initialement conçu comme séparateur pour l'électrolyse chlore/soude<sup>2</sup>) est utilisé dans la majorité des systèmes commercialisés fonctionnant aujourd'hui. Un tel monopole vient de ses propriétés remarquables, notamment :

- une très grande stabilité chimique à la réduction et à l'oxydation ;
- une grande stabilité chimique à l'hydrolyse en milieu acide ;
- *une conductivité ionique élevée* (de l'ordre de 10<sup>-1</sup> S/cm dans les meilleures conditions<sup>3</sup>).

De plus, il peut être mis en solution, ce qui est un point important pour la fabrication des électrodes pour PEMFC.

Cependant, le Nafion possède aussi un inconvénient majeur : c'est un matériau qui gonfle beaucoup, typiquement de 15% entre l'état sec et l'état complètement hydraté. Lors d'un

---

\* Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

\*\* Le Nafion® est une marque déposée de la société Du Pont de Nemours.

(2) *Perfluorinated Ionomer Membranes*; American Chemical Society: Washington, 1982; Vol. 180.

(3) Wintersgill, M. C.; Fontanella, J. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1533.

fonctionnement en stationnaire, ceci ne pose pas de problèmes particuliers (bonne durée de vie, 50 000 heures mesurées<sup>4</sup>). En revanche, dès que la PAC fonctionne en cycles démarrages/arrêts, la membrane Nafion subit une alternance de gonflements/contractions. Ce cyclage entraîne des variations dimensionnelles répétées et génère un stress mécanique important : la membrane devenue fragile peut alors se percer rapidement et la PAC cesse de fonctionner. D'autre part, le Nafion est un polymère de basse  $T_g$  (température de transition vitreuse), ce qui pose des problèmes de tenue mécanique et d'efficacité dès que l'on excède les 80°C.

A ces problèmes technologiques s'ajoute un prix prohibitif : équiper une voiture d'un moteur électrique alimenté par une PEMFC au Nafion revient à près de 8000 € rien que pour l'achat de la membrane !

Par conséquent, la recherche de *matériaux alternatifs* au Nafion est devenue nécessaire. Bon nombre de travaux sont menés dans le but de synthétiser des matériaux ayant des performances équivalentes, ne présentant pas les mêmes limites et pouvant être fabriqués à grande échelle et à moindre coût<sup>5</sup>. L'enjeu industriel est évidemment colossal.

A l'heure actuelle, plusieurs familles de matériaux existent ; certaines sont commercialisées, d'autres encore sujettes à études. Parmi celles-ci, on trouve :

- La famille des polymères perfluorés. C'est la famille dans laquelle se range le Nafion. La chaîne principale est fluorée et des chaînes pendantes, terminées par un groupe sulfonate, sont greffées sur le squelette de type PTFE. Les noms commerciaux des différents matériaux sont Flemion<sup>\*\*\*</sup>, Aciplex-S<sup>\*\*\*\*</sup>, Dow<sup>\*\*\*\*\*</sup>, etc. Ces membranes sont de structure chimique proche de celle du Nafion et ont des durées de vie comparables.

- La famille des polymères non fluorés à squelette aromatique. Dans cette vaste famille se trouvent des membranes sous forme d'acides sulfoniques (par exemple l'acide polystyrène-divinylbenzène<sup>6</sup>), des polymères éthers aromatiques (par exemple les poly(arylene ether sulfone)<sup>7</sup>), les polyether ether cétone (PEEK)<sup>8</sup>, les polyimides sulfonés (PIs)<sup>9</sup>, etc. Leur avantage principal est leur faible coût de synthèse.

- La famille des membranes composites. Les membranes perfluorées peuvent être renforcées pour en améliorer les propriétés mécaniques ou diminuer le gonflement, par exemple par du polytétrafluoroéthylène incorporé dans le Nafion<sup>10</sup> (membrane Gore-Select<sup>TM</sup>). On peut également mélanger différents polymères, un ionomère sulfoné et un polymère non chargé typiquement. Le mélange garde les propriétés de conductivité ionique du polymère sulfoné et est renforcé par le second composé qui ne gonfle pas<sup>11</sup>. Une autre voie est de former un composite organique-inorganique : polymère ionique avec un « enduit »

(4) Kerres, J. A. *J. Memb. Sci.* **2001**, 185, 3.

(5) Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A. *Ibid.* **2005**, 259, 10.

\*\*\* Le Flemion<sup>®</sup> est un produit de la société Asahi Glass.

\*\*\*\* Aciplex-S<sup>®</sup> est un produit de la société Asahi Chemical.

\*\*\*\*\* Dow<sup>®</sup> est un produit de la société Dow Chemical.

(6) Byun, H. S.; Burford, R. P.; Fane, A. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 52, 825.

(7) Zschocke, P.; Quellmalz, D. *J. Memb. Sci.* **1985**, 325-332.

(8) Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Bauer, B. *Ibid.* **2001**, 185, 73.

(9) Genies, C. Thèse de doctorat. Synthèse et caractérisation de polyimides sulfonés, nouveaux matériaux utilisables comme membrane de pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, Université Claude Bernard, Lyon1, 1999.

(10) Bahar, B.; Cavalca, S.; Cleghorn, S.; Kolde, J.; Lane, D.; Murthy, M.; Rusch, G. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **1999**, 2, 179.

(11) Bowen, W. R.; Doneva, T. A.; Yin, H. B. *J. Memb. Sci.* **2001**, 181, 253.

inorganique comme support mécanique, polymère ionique avec un « enduit » inorganique piégeant l'eau, additif inorganique conducteur ionique avec un support polymère, *etc.* Les possibilités sont nombreuses. Pour l'instant, il s'agit encore de matériaux testés en laboratoire.

- Conductivité protonique et gestion de l'eau

Les performances d'une PEMFC dépendent de critères physiques, chimiques, mécaniques, technologiques selon lesquels sont conçus les assemblages de cœur de pile (électrode-membrane-électrode). En ce qui concerne la membrane elle-même, ses qualités et son éventuelle viabilité en terme d'application industrielle peuvent être évalués du point de vue (i) des performances de conductivité protonique (ii) de la durée de vie *in situ* (iii) de la mise en œuvre du matériau (iv) de considérations économiques (v) du domaine de température visé (vi) des problèmes de recyclage, *etc.*

C'est le contexte d'optimisation de la **conductivité protonique** qui nous intéresse dans ce travail. Cette problématique est liée à un problème général dans les cœurs de pile : la **gestion de l'eau**. En effet, la quantité d'eau dans une membrane est un paramètre clé, et ce pour deux raisons :

- La conductivité dépend de l'**état d'hydratation** de la membrane. L'eau pilote la capacité d'un film à transférer efficacement les charges de l'anode à la cathode. Elle devient alors le vecteur du transport des protons.

- Au cours du fonctionnement d'une pile, l'état d'hydratation de la membrane varie au cours du temps et suivant les conditions opératoires (température, densité de courant, *etc.*). Les risques d'assèchement ou au contraire de noyade constituent une limitation technologique importante.

Dans une membrane sous tension dans le cœur de pile, la quantité d'eau est extrêmement difficile à contrôler et très inhomogène. Elle est déterminée par la compétition entre trois processus :

- L'adsorption

Les propriétés conductrices de la membrane ne sont acceptables pour l'utilisation en PEMFC que si le matériau est suffisamment hydraté : *la présence d'eau dans la membrane est obligatoire.*

- L'électro-osmose

Il s'agit du transport de molécules d'eau par le courant protonique. Lors du fonctionnement d'une pile, la conduction ionique se fait via l'eau d'hydratation de la membrane, dont une partie diffuse avec les protons de l'anode à la cathode, par un mécanisme de transport véhiculaire. Ce phénomène est quantifié par le coefficient d'électro-osmose  $K$  qui correspond au nombre de molécules d'eau entraînées par un ion  $H^+$ . L'eau additionnelle produite peut provoquer le noyade de la pile et donc son arrêt. Son évacuation à la cathode est alors nécessaire pour éviter la chute des performances.

- La rétrodiffusion

Il s'agit de la diffusion des molécules d'eau de la cathode à l'anode sous l'effet de gradients d'activité. En effet, lors du fonctionnement d'une PAC  $H_2/O_2$ , de l'eau est produite à la cathode par la réaction de réduction de l'oxygène :  $2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ . Cette eau en surplus du côté cathode est à l'origine du phénomène de rétrodiffusion.

Les phénomènes décrits ci-dessus dépendent de la température d'opération ; à des températures  $T > 80^{\circ}\text{C}$ , lorsque le système fonctionne, la membrane peut éventuellement s'assécher ce qui provoque l'arrêt du système.

Dans un premier temps, avant d'étudier la gestion de l'eau en pile, il est utile de caractériser les performances en terme de conductivité et les propriétés d'une **membrane à l'équilibre, en l'absence de toute tension appliquée et à température ambiante**. Dans ce cas, la quantité d'eau est un paramètre homogène dans l'échantillon, défini, constant au cours d'une mesure ou modulable suivant les besoins par simple contrôle de la sorption sous atmosphère contrôlée, par exemple. Expérimentalement, il est simple de sélectionner et de mesurer la prise en eau d'une membrane, en pesant un échantillon après l'avoir immergé ou l'avoir équilibré à une pression de vapeur saturante connue : la sorption s'exprime en pourcentage massique (c en %) par rapport à la masse sèche. Elle dépend évidemment de la nature du polymère, et est en particulier fortement reliée à la teneur en fonctions acides et à la densité du matériau. Une valeur normalisée est généralement adoptée dans les membranes ionomères afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux : **le nombre de molécules d'eau par site ionique, noté  $\lambda$**  est le paramètre qui caractérise **l'état de gonflement d'une membrane à l'équilibre**. Il s'agit de la variable essentielle selon laquelle nous avons mené notre étude expérimentale, comme on le verra dans les chapitres à venir.

- Comparer pour comprendre

Le transport ionique dépend à la fois de (i) la microstructure et la nature chimique du polymère et de (ii) la distribution des charges et de l'eau dans la membrane hydratée. Or, même dans le Nafion, (i) la structure est sujette à débats et (ii) il n'existe pas de scénario établi pour décrire les processus de transport. Notamment, **le rôle et la structure de l'eau**, dont les propriétés sont fortement modifiées par le **confinement** dans la matrice ionomère, ne sont pas connus. Le besoin d'**identifier les mécanismes moléculaires du transport et les corrélés avec la structure** des différents matériaux candidats est donc fort. Il s'agit, bien entendu, de trouver le candidat idéal et d'analyser les faiblesses des matériaux actuels. Connaître et comprendre ce qui limite la conductivité d'une membrane, ce qui cause les fatigues mécaniques, les processus amenant à la dégradation chimique, c'est être dans la position de donner des orientations de synthèse pour les membranes du futur.

De ce point de vue, **la comparaison** des différentes familles de membranes est cruciale. Le **Nafion** ne peut échapper à une étude comparative : c'est une référence incontournable (tant du point de vue de la profusion d'études académiques que de la réalité de l'application PAC). Il faut le confronter à l'un de ses challengers directs. Nous avons choisi la membrane de **polyimide sulfoné (PIs)**, un polymère polyaromatique aisément synthétisable, à la chimie souple et modulable, et dont la tenue en pile a été testée de manière assez satisfaisante. Dans la suite de ce chapitre, chacun des deux polymères sélectionnés est présenté, puis nous posons les questions ayant orienté notre approche expérimentale des problèmes dynamiques.

## 2. Le Nafion : des propriétés de transport liées à une structure complexe

Le Nafion est de loin le polymère le plus étudié pour l'application PEMFC. La complexité de ce matériau et les potentialités de l'application PAC ont conduit la communauté scientifique à mener depuis plusieurs décennies de nombreuses études concernant ses propriétés (il existe plus de 60 000 publications, depuis sa création en 1962). Si un long chemin a déjà été parcouru, il reste pourtant encore beaucoup de réponses à apporter, tant au niveau des propriétés de transport de la membrane, de sa morphologie, que de ce qui fait que ce matériau est encore aujourd'hui inégalable en PEMFC. Nous décrivons dans cette section la structure chimique du polymère et les connaissances actuelles concernant l'organisation structurale, avant d'introduire les propriétés essentielles de sorption, d'interaction de l'eau avec la matrice et de diffusion de l'eau à travers le matériau.

### 2.1. Un polymère perfluoré

Le Nafion est un polymère perfluoré sulfoné composé d'une chaîne fluoro-carbonée (type Téflon<sup>®</sup>) sur laquelle sont greffées des chaînes pendantes (perfluorovinyléther) terminées par un groupe ionique sulfonate. Il est préparé par copolymérisation du tétrafluoroéthylène avec le comonomère sulfoné. Sa structure chimique est détaillée Figure 1.1.

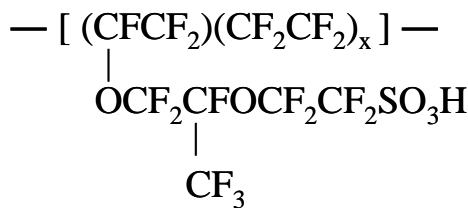


Figure 1.1 : Structure chimique du Nafion.  $x$  est compris entre 6 et 10 de manière générale. Dans toute cette thèse,  $x = 7$ . Le nombre d'unités de répétition est de l'ordre de 250.

La longueur des chaînes pendantes est de l'ordre de 10 Å et leur espacement sur la chaîne principale est en moyenne de 20 Å. La chaîne polymère principale a une longueur comprise entre 100 nm et 1 µm (Figure 1.2). La température de transition vitreuse du Nafion est située autour de 110 °C.

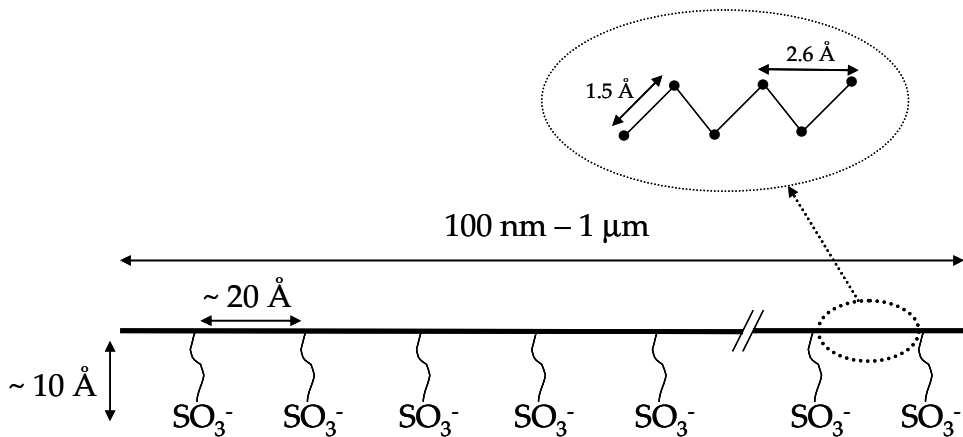


Figure 1.2 : Chaîne principale du Nafion avec les chaînes pendantes terminées par un groupement  $\text{SO}_3^-$ . L'agrandissement schématise l'organisation en zigzag de la chaîne fluoro-carbonée. (Chaque point noir correspond à un groupe  $\text{CF}_2$ .)

Par la synthèse chimique, on peut modifier le paramètre  $x$  : le nombre de fonctions sulfonates peut donc varier et on peut alors contrôler le taux de charges, appelé *masse équivalente (ME)*. La masse équivalente est la masse de polymère correspondant à une mole de sites ioniques. L'unité utilisée est le gramme par équivalent, noté *g/éq*. La relation entre  $ME$  et  $x$  est  $ME=100x+446$ , de sorte que pour  $x=7$ , les chaînes pendantes sont séparées par environ 15 unités  $CF_2$ <sup>12</sup>. **Ce cas de figure correspond à celui du Nafion étudié dans cette thèse.** Les travaux se sont en effet concentrés sur le Nafion 112, d'une épaisseur d'environ  $50 \mu m$ . La nomenclature est la suivante : le nombre formé par les deux premiers chiffres multiplié par 100 ( $11 \times 100$ ) donne la masse équivalente, ici  $1100 \text{ g/éq}$ . Le dernier chiffre donne l'épaisseur en multiples de  $25 \mu m$  ( $2 \times 25 \mu m$ ).

Le taux de charges de la membrane peut également être défini par la *capacité d'échange ionique (CEI)* qui correspond au nombre de protons par gramme de polymère sec. La correspondance entre CEI et masse équivalente est donnée par  $ME \text{ (g/éq)}=1000/CEI \text{ (méq/g)}$ . Les valeurs caractéristiques de la CEI pour une membrane échangeuse d'ions sont comprises entre 0.5 et 2 *méq/g*. Celle du Nafion 112 est théoriquement de 0.91 *méq/g*.

La nature du contre-ion peut être variée par échange chimique selon les besoins. Placée dans une solution acide ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  ou encore  $HCl$ ), la membrane sera échangée sous forme acide (le contre-ion est alors  $H^+$ ). On la placera dans une solution saline ( $LiCl$ ,  $KCl$ ,  $Cs_2SO_4$ ) si on veut l'échanger respectivement sous forme lithium ( $Li^+$ ), potassium ( $K^+$ ) ou césium ( $Cs^+$ ). Dans ce travail, le **Nafion 112 étudié est préparé sous forme acide.**

La fonction acide sulfonique greffée au bout de la chaîne pendante confère au Nafion ses propriétés de sorption et de gonflement. La quantité d'eau est quantifiée par le paramètre  $\lambda$ , défini par :

$$\lambda = \frac{ME}{m_{H_2O}} \frac{c}{1-c}$$

où la masse molaire de la molécule d'eau  $m_{H_2O}$  vaut  $18 \text{ g/mol}$  et où  $c$  est la fraction massique d'eau par rapport à la membrane sèche :

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

Dans le Nafion 112 on a donc  $\lambda = 61.11 \times c / (1-c)$ . Typiquement,  $\lambda$  varie de 0 à 17 quand RH passe de 0 à 100% (voir le paragraphe « sorption »). Toutefois, les valeurs extrêmes  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$  correspondant respectivement à RH=0% et RH=100% diffèrent souvent d'un auteur à l'autre, notamment parce que la sorption du Nafion dépend de son histoire thermique<sup>13</sup> (température et conditions de séchage, etc.) : un échantillon de Nafion séché à température ambiante a une capacité de sorption  $\lambda_{max}$  supérieure à celle d'un échantillon séché à  $80^\circ C$ .

(12) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535.

(13) Zawodzinski, T. A.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041.



## 2.2. Organisation structurale multi-échelles

Il existe peu de caractérisations directes de la microstructure du Nafion par des techniques d'imagerie. En effet, des problèmes de dégradation du polymère sous un faisceau d'électrons rendent par exemple difficiles les mesures par microscopie électronique. Les études structurales menées sur ce matériau sont donc basées en grande majorité sur des expériences de diffusion de rayonnement (RX, neutrons), qui sont plus difficiles à interpréter puisque nécessitant des modèles pour décrire les spectres. Toutes ces études révèlent que la structure est *complexe* et organisée à *différentes échelles d'espace*. De nombreux modèles structuraux, parfois concurrents, ont ainsi vu le jour dès les années 80. Puis, au gré des améliorations techniques, les spectres de diffusion de rayonnement ont pu être enregistrés de manière plus précise, et surtout dans des gammes de vecteur de diffusion étendues, ce qui a posé des contraintes structurales supplémentaires, et conduit à revisiter les premiers modèles, voire à les remettre en question. Nous dressons ici un historique des avancées marquantes qui se sont succédées jusqu'à conduire aujourd'hui à une vision plus globale de la structure du Nafion.

- Le caractère ionomère

Les différents modèles structuraux ont tous un point commun. Ils doivent prendre en compte et expliquer une caractéristique propre aux ionomères en général : les groupes ioniques s'agrègent pour former un réseau de « clusters » ioniques ce qui induit une *séparation de phases à l'échelle nanométrique entre domaines ioniques et matrice polymère*<sup>1</sup>. Cette ségrégation à l'échelle nanométrique engendre l'apparition d'un pic, appelé pic ionomère, dans le spectre de diffusion du Nafion. Ce pic est situé à un vecteur de diffusion nominal  $Q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  et se déplace vers les petits angles lors de l'hydratation de la membrane<sup>14</sup>, comme le montre la Figure 1.3.

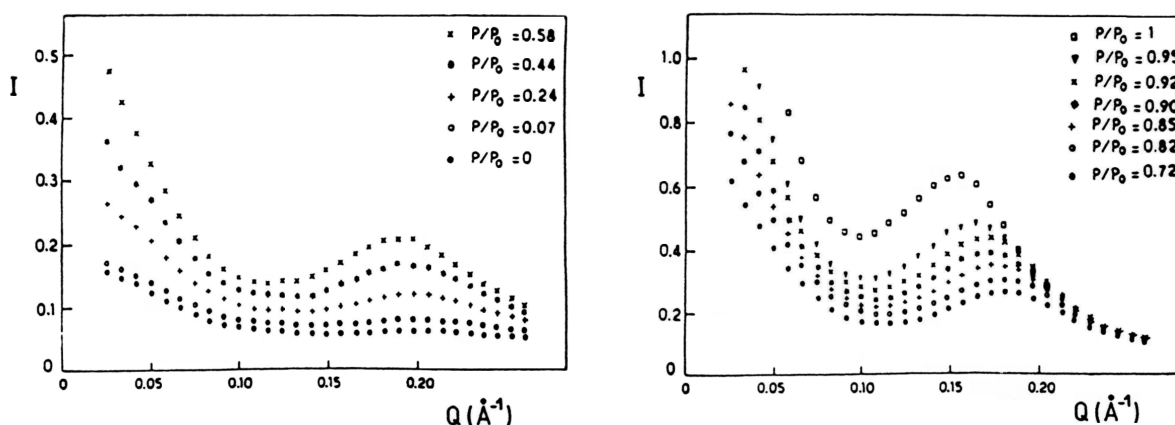


Figure 1.3 : Déplacement du pic ionomère lors de l'hydratation de la membrane Nafion.  $P/P_0$  est la pression de vapeur saturante à laquelle est équilibrée la membrane. Figure issue de la référence 14.

(1) Schlick, S. *Ionomers: Characterization, Theory and Applications*; CRC press: Boca Raton, 1996.

(14) Dreyfus, B.; Gebel, G.; Aldebert, P.; Pineri, M.; Escoubes, M.; Thomas, M. *J. Phys. France* **1990**, *51*, 1341.

Le pic ionomère traduit l'existence d'une distance de corrélation de l'ordre de 40 Å dans le Nafion, laquelle augmente avec la teneur en eau au fur et à mesure que la structure locale gonfle et se réorganise.

Le premier modèle structural élaboré pour interpréter la présence d'un tel pic et son évolution avec  $\lambda$  est celui de Gierke *et al.*<sup>15</sup> (1981), qui s'appuie sur les travaux théoriques d'Eisenberg<sup>16,17</sup>. Ce dernier propose à partir d'arguments énergétiques le rassemblement des sites ioniques dans les ionomères sous forme d'agglomérats. Gierke suppose alors que se forment dans la matrice hydrophobe (PTFE) des agrégats ioniques d'environ 40 Å de diamètre (voir Figure 1.4). La diffusion des ions est permise par la connexion de ces clusters ioniques par des canaux d'environ 10 Å de diamètre lorsque la quantité d'eau augmente dans le système. Ce modèle de réseaux de clusters, accepté pendant longtemps, repose sur des expériences de diffusion de rayonnement, de microscopie électronique et des mesures de coefficients de diffusion<sup>18</sup>. Cependant, aucune preuve expérimentale n'a jamais révélé jusqu'à ce jour l'existence de canaux ioniques dans le Nafion.

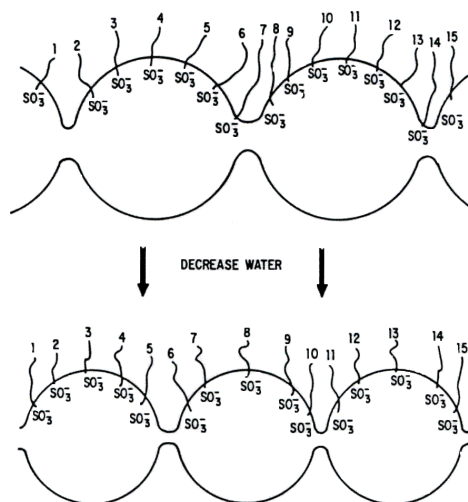


Figure 1.4: Schéma du modèle d'aggrégation ionique proposé par Gierke *et al.* et évolution de la structure du Nafion à l'échelle nanométrique lorsque la quantité d'eau diminue dans le système. Les agrégats ioniques sphériques d'environ 40 Å de diamètre sont entourés par une matrice de polymère hydrophobe et connectés entre eux par des canaux ioniques d'environ 10 Å de diamètre.

Figure issue de la référence 15.

La géométrie décrite par le modèle de Gierke est dite à « micelles inverses » : des domaines hydratés sont contraints dans une matrice hydrophobe. Ce type de géométrie est repris dans plusieurs autres modèles structuraux du Nafion.

Un modèle d'ordre local appliqué pour la première fois par Dreyfus *et al.* (1990) est utilisé pour modéliser la répartition spatiale des clusters sphériques<sup>14</sup>. A courte distance, les cavités sont arrangées dans une structure type diamant (pour les premiers voisins). A plus longue distance, la structure devient désordonnée. Ce modèle a été utilisé pour différentes études<sup>19</sup> et testé sur des systèmes proches du Nafion. Gebel *et al.* ont appliqué le modèle d'ordre local à des séries de polymères perfluorés sulfonés à chaînes pendantes plus courtes que celle présentes dans le Nafion en variant leur masse équivalente<sup>20</sup>. Ces familles de polymères sont connues pour présenter une morphologie proche de celle du Nafion, avec des domaines ioniques et cristallins dont la taille varie avec la masse équivalente et la quantité d'eau. Dans

(15) Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *J. of Poly. Sci.* **1981**, *19*, 1687.

(16) Eisenberg, A. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147.

(17) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Ibid.* **1990**, *23*, 4098.

(18) Gierke, T. D.; Hsu, W. Y. *Am. Chem. Soc.* **1982**, 283.

(19) Rollet, A.-L. Thèse de doctorat. Etude des propriétés physico-chimiques d'ions dans un milieu poreux chargé : exemple du Nafion, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 1999.

(20) Gebel, G.; Moore, R. B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4850.

cette étude, l'idée que certains systèmes parmi ceux étudiés pouvaient être décrits de manière plus satisfaisante en prenant en compte un réseau connecté de bâtonnets de polymère a émergé. Cette idée avait déjà été formulée à partir d'études de solutions d'ionomères perfluorés<sup>21,22</sup>. Les auteurs avaient alors montré que les spectres de diffusion aux petits angles sont ajustables par le facteur de structure de cylindres. Le concept de phases polymériques plongées dans un milieu ionique est le complémentaire de celui de micelles inverses, c'est-à-dire d'une phase ionique contrainte dans un milieu polymère. Si la présence d'objets allongés en solution est affirmée, un renversement de structure doit intervenir pour expliquer la transition entre structure « directe » (en solution) et structure « inverse » (sous forme membrane).

- La loi de dilution

La loi de variation de la distance de Bragg, donnée par la position du pic ionomère ( $D_{Bragg} = 2\pi/Q_{ionomère}$ ), en fonction de la fraction volumique de polymère  $\Phi_p$  traduit la loi de dilution dans le Nafion. Mesurée sur une large gamme d'hydratation, elle possède deux régimes caractéristiques<sup>23</sup> : une variation en  $\Phi_p^{-1}$  dans la zone  $0.4 < \Phi_p < 1$  et une variation en  $\Phi_p^{-1/2}$  dans la zone  $0.02 < \Phi_p < 0.4$  (Figure 1.5,  $D_{Bragg}$  est noté  $d_{max}$ ).

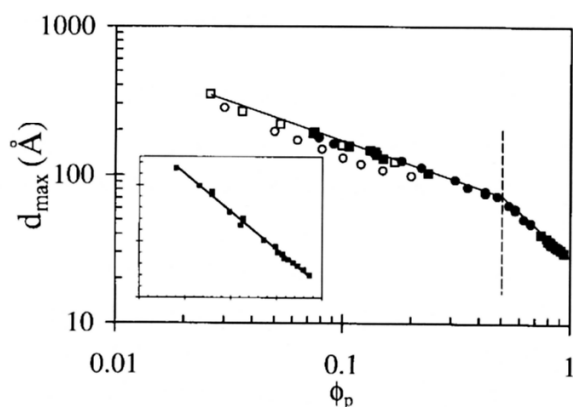


Figure 1.5: Loi de dilution du Nafion, dérivée de l'évolution de la position du pic ionomère en fonction de la fraction volumique de polymère. L'encart agrandit la zone des faibles gonflements où l'évolution de  $D_{Bragg}$  est en  $\Phi_p^{-1}$ .

Figure issue de la référence 23.

Litt<sup>24</sup> (1997) a proposé un modèle de morphologie basé sur l'observation qu'une réorganisation des domaines ioniques est obligatoire pour expliquer la linéarité  $D_{Bragg} \propto \Phi_p^{-1}$  aux faibles hydratations. En effet, dans le cas du modèle de Gierke<sup>15</sup>, la dépendance doit théoriquement être en puissance  $-1/3$  de  $\Phi_p$  ( $D_{Bragg} \propto \Phi_p^{-1/3}$ ). Reprenant les données de Gierke, Litt a montré que la dépendance linéaire était conforme à l'expérience. A partir de cette observation, un modèle lamellaire a été proposé : les domaines ioniques sont définis comme des couches hydrophiles séparées par de fins cristallites lamellaires de PTFE. L'eau est adsorbée dans le matériau entre les lamelles et les sépare progressivement. L'espacement est alors théoriquement proportionnel à la fraction volumique d'eau dans le système et le gonflement est complètement réversible comme observé expérimentalement.

(21) Loppinet, B.; Gebel, G.; Williams, C. E. *J. Phys. Chem B* **1997**, *101*, 1884.

(22) Loppinet, B.; Gebel, G. *Langmuir* **1998**, *14*, 1977.

(23) Gebel, G. *Polymer* **2000**, *41*, 5829.

(24) Litt, M. H. *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 80.

Une autre version de modèle lamellaire a également été proposée plus récemment<sup>25</sup> (2001). Elle est basée sur des expériences de SAXS réalisées grâce au rayonnement synchrotron. Les spectres ont été ajustés à l'aide d'un modèle dont l'élément de base est un sandwich [chaînes pendantes+groupes ioniques]/[eau]/[chaînes pendantes+groupes ioniques] (voir Figure 1.6). Le facteur de structure choisi pour ce modèle est un parallélépipède rectangle. Les « particules » sandwich sont dispersées avec une orientation globale aléatoire. Cette représentation n'offre cependant pas de vision globale tridimensionnelle de l'organisation hydrophile/hydrophobe dans le matériau mais plutôt une vision locale.

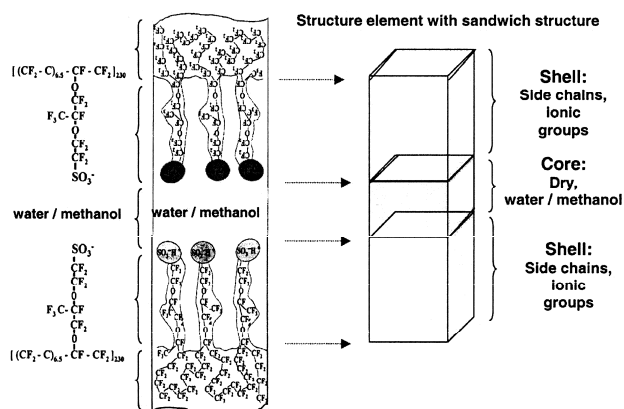


Figure 1.6 : Élément de base parallélépipédique du modèle de sandwich de Haubold *et al.* Le sandwich est composé de : [chaînes pendantes + groupes ioniques] / [eau d'hydratation] / [chaînes pendantes + groupes ioniques].

Figure issue de la référence 25.

• Gonflement microscopique vs gonflement macroscopique

L'un des paradoxes structuraux du Nafion réside dans l'incompatibilité apparente des gonflements observés à l'échelle microscopique (par SAXS,  $D_{Bragg}$  calculée à partir du pic ionomère) et à l'échelle macroscopique (mesures des variations dimensionnelles d'une membrane). En effet, le gonflement microscopique ne se transpose pas de manière affine au gonflement macroscopique<sup>23,26</sup>, en particulier l'augmentation relative de  $D_{Bragg}$  est supérieure à celle des dimensions de l'échantillon ( $\Delta L / L$ ) (Figure 1.7). Le rapport  $D_{Bragg} / (\Delta L / L)$  varie entre 5.6 et 4.2 pour  $\Delta L / L$  respectivement inférieur et supérieur à 30%<sup>23</sup>.

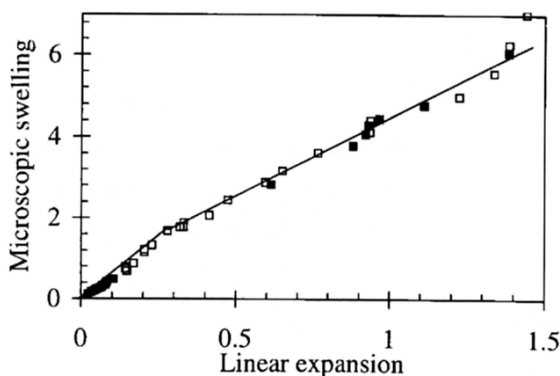


Figure 1.7 : Gonflement microscopique, donné par la position du pic ionomère, en fonction du gonflement macroscopique, dérivée de la variation des dimensions de l'échantillon de Nafion.

Figure issue de la référence 23.

(25) Haubold, H.-G.; Vad, T.; Jungbluth, H.; Hiller, P. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1559.  
 (26) Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 136.

Par ailleurs, une remontée aux très petits angles est mesurée dans le spectre de diffusion par RX du Nafion, en plus du pic ionomère. Pour réconcilier les deux échelles et interpréter le spectre de diffusion, Elliott *et al.*<sup>27</sup> (2000) ont présenté une nouvelle façon de traiter les données de diffusion de RX et ont proposé un modèle morphologique du Nafion. Une méthode de calcul de maximum d'entropie (MaxEnt) a été utilisée pour déterminer la structure la plus probable statistiquement à partir des récentes expériences SAXS. Les auteurs arrivent à la conclusion que le Nafion possède une morphologie de type agrégats ioniques avec une *hiérarchisation d'échelles structurales*. Lorsque  $\lambda$  augmente dans le matériau, la séparation moyenne entre clusters augmente et cette progression est accompagnée d'une baisse de la densité de clusters. La différence entre gonflement macroscopique et microscopique est interprétée en terme de baisse de cette densité d'agrégats ioniques lorsque la quantité de solvant augmente dans l'échantillon. De plus, cette étude suggère une agglomération des clusters (« clusters of clusters »<sup>27</sup>). Cette agglomération serait à l'origine de la remontée aux petits angles mesurée dans le spectre de diffusion du Nafion (voir Figure 1.8) et interprétée comme étant la source *exclusive* de cette partie du spectre. Les deux principales caractéristiques du spectre de diffusion (remontée aux très petits angles et pic ionomère) sont alors interprétées comme étant produites par deux mécanismes de diffusion de rayonnement distincts, opérants à deux échelles d'espace différentes.

- **De l'échelle moléculaire au micron**

Rubatat *et al.* (2002) ont utilisé une combinaison de méthodes de diffusion de rayonnement (RX et neutrons) et de microscopie (électronique et à force atomique) pour proposer une image du Nafion de l'échelle nanométrique à l'échelle submicronique. Grâce à l'utilisation de plusieurs spectromètres, ils ont réussi à mesurer le spectre de diffusion du Nafion sur une très large gamme de vecteur de diffusion  $Q$ <sup>28</sup> (Figure 1.8). On identifie sur ce spectre, en partant des grands  $Q$  :

- Un massif de pics cristallins, correspondant à l'organisation du matériau à l'échelle moléculaire et en particulier à la cristallinité de la chaîne fluoro-carbonée. Le pic à  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$  se décompose lui-même en deux contributions : une bosse amorphe dont l'origine est la distance moyenne entre les chaînes de polymère dans les zones amorphes du matériau et un pic cristallin à plus grands angles traduisant la distance de corrélation entre chaînes polymère dans les zones cristallisées. Le pic autour de  $3 \text{ \AA}^{-1}$  provient des corrélations interatomiques le long de la chaîne fluoro-carbonée.

- Le pic ionomère à environ  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ .

- Le pic « matrice » autour de  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ .

- Une remontée aux petits angles, caractéristique d'une fluctuation de densité électronique à grande échelle, c'est-à-dire plusieurs centaines d'angströms.

---

(27) Elliott, J. A.; Hanna, S.; Elliott, A. M. S.; Cooley, G. E. *Ibid.* **2000**, 33, 4161.

(28) Rubatat, L.; Rollet, A.-L.; Gebel, G.; Diat, O. *Ibid.* **2002**, 35, 4050.

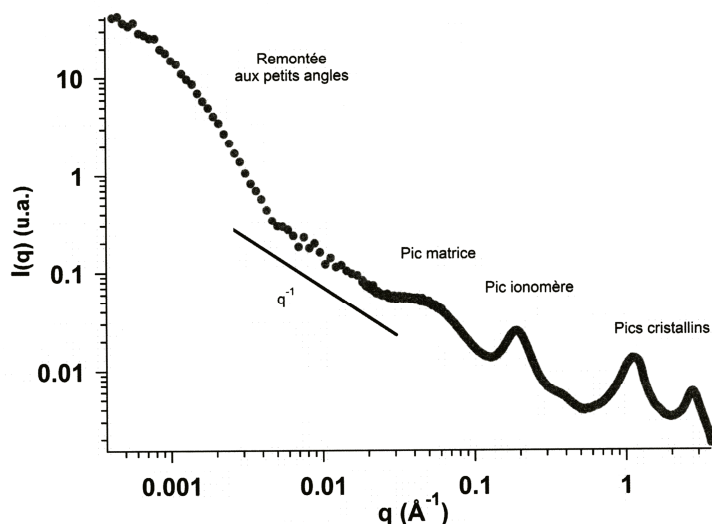


Figure 1.8 : Spectre de diffusion du Nafion, obtenu sur une large gamme de vecteurs de diffusion grâce à l'utilisation de plusieurs spectromètres.

Figure issue de la référence 29.

Un modèle d'agrégats allongés est proposé pour interpréter un tel spectre. L'entité diffusante de base est un agrégat de chaînes polymères de type cylindre ou ruban entouré d'un nuage de contre-ions condensés<sup>30</sup>. La loi de dilution de tels objets correspond à celle déjà mesurée par Gebel *et al.*<sup>23</sup> : la variation de la position du pic ionomère avec la fraction volumique de polymère en  $\Phi_p^{-1/2}$  s'interprète bien comme la dilution de cylindres. La loi en  $\Phi_p^{-1}$  à faible teneur en eau reste cohérente avec une dilution lamellaire de rubans. Ces objets allongés sont arrangés en faisceaux et forment ainsi des zones organisées de taille caractéristique de l'ordre de 500 Å<sup>29</sup>. Ces faisceaux sont enfin organisés eux-mêmes à plus grande échelle (voir Figure 1.9).



Figure 1.9 : Organisation à grande échelle de plusieurs faisceaux de cylindres décrits dans le modèle de Rubatat *et al.* Ce dessin met en évidence de façon schématique des zones organisées de taille caractéristique 500 Å (ovale en traits pointillés) et des zones complètement désordonnées.

Figure issue de la référence 29.

Ce modèle permet d'expliquer les diverses composantes (pics, pentes, bosses) du spectre de diffusion complet de manière cohérente :

- Le pic ionomère est associé à la distance entre agrégats allongés premiers voisins ;
- Le pic matrice est produit par l'interférence liée à l'alternance de domaines amorphes et cristallins le long des cylindres ;

(30) Rollet, A.-L.; Diat, O.; Gebel, G. *J. Phys. Chem B* **2002**, *106*, 3033.

(29) Rubatat, L. Thèse de doctorat. Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003.

- La remontée aux petits angles (en dessous de  $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ) est correctement analysée avec deux modèles théoriques différents (Debye-Bueche, Voronoï) décrivant l'organisation des agrégats en faisceaux de grande taille. Cependant, les deux longueurs caractéristiques associées (assimilées à la taille des faisceaux) sont assez différentes (2300 Å et 800 Å) et ne permettent pas de proposer sans ambiguïté un modèle de conformation unique des agrégats allongés à grande échelle.

- **Débats actuels**

La morphologie du Nafion est complexe. Il n'existe pas actuellement de vision claire et acceptée par tous. Les modèles proposés, bien que très différents dans leurs détails qualitatifs et quantitatifs, restent néanmoins d'actualité et sujets à discussion. Chacun d'entre eux contient des aspects pertinents qui, collectivement, facilitent une compréhension globale de la morphologie du Nafion. Un consensus apparaît par exemple concernant l'organisation des domaines ioniques : dans le Nafion hydraté, ceux-ci sont relativement anisotropes en forme et hétérogènes dans leur distribution spatiale. Cette organisation irrégulière est en accord avec l'aspect aléatoire que présente la structure chimique. Bien que les ions s'agrègent clairement, résultat de la séparation de phase entre constituants polaires et non polaires, la notion de domaines ioniques discrets ou continus dépend de la méthode d'investigation de la morphologie et de l'état d'hydratation de la membrane. Différents modèles structuraux peuvent ainsi être réconciliés, du moins dans le régime de faible hydratation : le modèle lamellaire de Litt<sup>24</sup> coïncide ainsi avec celui de Rubatat *et al.*<sup>29</sup> à faibles  $\lambda$  (gonflement de la membrane à l'état solide, avant dissolution). De façon similaire, l'intégrité mécanique de la membrane Nafion hydratée peut être attribuée à l'enchevêtrement des agrégats allongés (rubans, cylindres). A ces points d'enchevêtrement, des nœuds peuvent exister<sup>23</sup> de telle manière qu'à faible teneur en eau ces nœuds hydratés peuvent apparaître comme des clusters d'eau isolés. Ceci réconcilie les modèles en réseaux de clusters<sup>15</sup> et le modèle en agrégats allongés<sup>29</sup>, dans la zone des faibles hydratations.

Le point important qui se dégage de cette revue (non exhaustive) des différents modèles structuraux du Nafion réside dans la nature *multi-échelles* de sa structure. Il faut s'attendre, par conséquent, à ce que la hiérarchie d'échelles spatiales ait un impact sur la mobilité de l'eau et ses propriétés : la dynamique elle aussi sera « multi-échelles », c'est-à-dire conditionnée par le confinement nanométrique mais aussi par les surstructures, et donc caractérisée par différents temps caractéristiques de diffusion des molécules.

### 2.3. Propriétés de l'eau d'hydratation

Le Nafion hydraté est un système mixte *matrice polymère / eau*. En général, les propriétés de l'eau confinée dans une matrice polymère ou un matériau poreux sont remarquables et font l'objet de recherches actives dans de multiples domaines (biologie, agroalimentaire, matière molle, *etc.*). Nous allons voir que le Nafion est une matrice de confinement particulièrement compliquée : il faut prendre en compte (i) l'existence des charges (ii) le gonflement et l'interaction de l'eau et des charges (iii) l'aspect multi-échelles de la structure.

---

(24) Litt, M. H. *Polym. Prepr.* **1997**, 38, 80.

(23) Gebel, G. *Polymer* **2000**, 41, 5829.

### 2.3.1 Teneur en eau et mécanismes de transport

Dans la membrane à l'équilibre, c'est-à-dire en dehors du système PEMFC, on caractérise généralement la mobilité du proton en mesurant la *conductivité protonique*  $\sigma$  en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  dans l'échantillon. La technique de mesure est la spectroscopie d'impédance. Comme le montre la Figure 1.10, la conductivité dans le Nafion augmente très fortement en fonction de  $\lambda$  (près de 3 ordres de grandeur). En dessous de deux molécules d'eau par site ionique, il est difficile de mesurer des valeurs significatives de  $\sigma$ , sans que l'on puisse toutefois conclure à l'existence d'un seuil de percolation. L'existence d'un tel seuil est sujette à questionnement. Il est remarquable qu'une si faible quantité d'eau suffise déjà à obtenir une conduction protonique macroscopique à travers la membrane. A lire la courbe de conductivité, il semble qu'il y ait deux régimes d'hydratation : de  $\lambda=2$  à 4, on observe un accroissement considérable de  $\sigma$  ; pour les teneurs en eau supérieures, l'augmentation est plus faible. Ce double régime ne correspond à aucun changement notable autour de  $\lambda=4$  dans les propriétés de sorption ou d'organisation structurale, ce qui fait que sa nature est inexplicée.

Notons que, si la forme de la courbe  $\sigma = f(\lambda)$  est la même dans les toutes les études reportées dans la littérature, les valeurs absolues de  $\sigma$  et de  $\lambda$  varient en revanche selon les auteurs. Les raisons en sont les suivantes :

- différentes méthodes sont utilisées (mesures à deux ou quatre pointes) ;
- les échantillons ne sont pas strictement identiques : ils proviennent de différents lots et possèdent de plus une histoire (thermique, chimique) différentes ;
- la quantité d'eau ( $\lambda$ ) est mal déterminée.

Ce dernier point est particulièrement important, notamment à faible teneur en eau lorsque la variation de  $\sigma$  avec  $\lambda$  est très forte <sup>31</sup>.

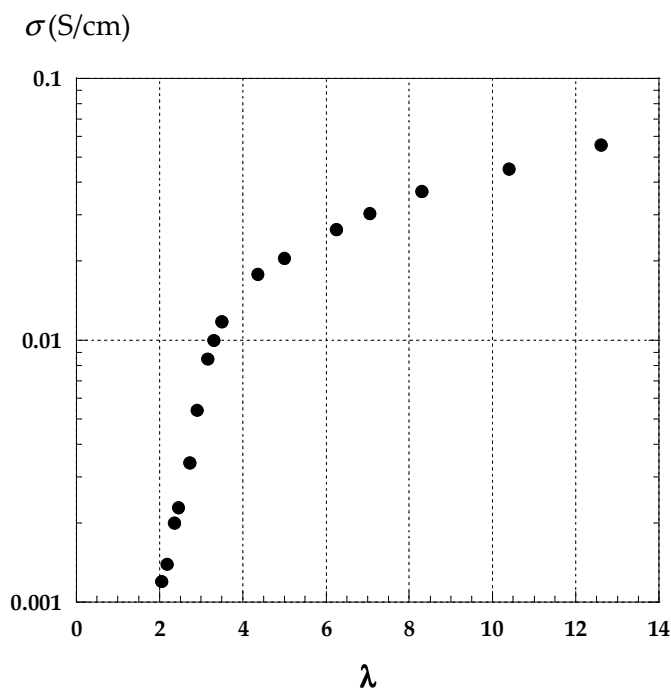


Figure 1.10 : Conductivité du Nafion 112 en fonction de la quantité d'eau  $\lambda$  contenue dans la membrane.

Figure issue de la référence 31.

(31) Sone, Y.; Ekdunge, P.; Simonsson, D. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.



- Quels modèles pour le transport ?

Pour interpréter la dépendance de la conductivité protonique en fonction de l'état de gonflement du Nafion, divers **mécanismes de transport protonique** ont été proposés. Généralement, on considère qu'il y a compétition, dans le Nafion comme dans d'autres polymères conducteurs protoniques, entre un transport de type Grotthuss et un mécanisme de transport véhiculaire<sup>32</sup> (Figure 1.11). L'existence d'une diffusion Grotthuss pourrait expliquer les bonnes performances du Nafion à fort taux d'hydratation. Un troisième mécanisme de diffusion surfacique est également évoqué, qui serait actif aux faibles teneurs en eau lorsque qu'il n'existe pas de phase « bulk » où puisse se produire une diffusion en masse<sup>33</sup>. Notons que ces hypothèses font l'objet d'un certain nombre de travaux basés sur la modélisation, mais qu'il n'existe, à part les mesures macroscopiques de coefficients de diffusion de l'eau obtenues par RMN, aucune étude expérimentale permettant de discriminer les différents processus.

Dans les deux premiers mécanismes (Figure 1.11 A) et B)), le proton se sert d'un porteur auquel il est plus ou moins lié. Les porteurs tels que l'eau présentent un caractère basique et sont donc accepteurs de protons. Cependant, sous leur forme protonée ( $H_3O^+$ ), ils deviennent acides et donneurs de protons.

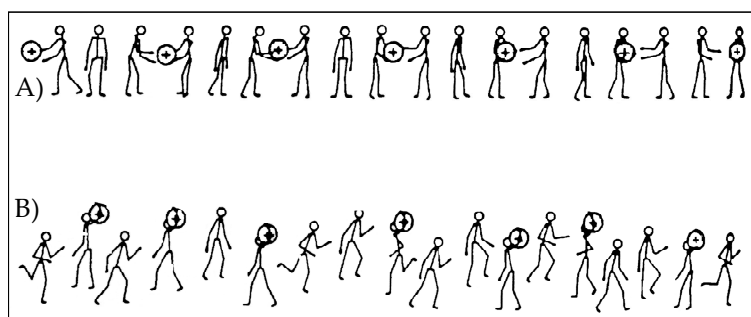


Figure 1.11 : Mécanismes de transport protonique :

A) Mécanisme de Grotthuss

B) Transport véhiculaire

Figure issue de la référence 32.

Dans le scénario dit de Grotthuss (Figure 1.11 A)), les protons passent d'un porteur à l'autre : les porteurs sont alors alternativement donneurs et accepteurs de protons. Le transport des charges (protons) se fait sans diffusion des porteurs, mais nécessite leur réorientation par brisure de liaisons hydrogènes.

Lors du mécanisme de transport véhiculaire (Figure 1.11 B)), les protons diffusent en revanche en étant liés à un accepteur. C'est l'entité  $H_3O^+$  qui migre alors à travers le matériau. Le coefficient d'électro-osmose, noté  $K$ , caractérise l'état d'hydratation de l'ion  $H^+$  et correspond au nombre de molécules d'eau transportées par l'ion de part et d'autre de la membrane<sup>34</sup>. Ce coefficient, intimement lié au transport véhiculaire, est important dans le cadre de l'application PAC car il est directement impliqué dans le problème de la gestion de l'eau, comme on l'a vu en introduction. Dans le Nafion 117, la valeur mesurée de  $K$  est constante et égale à 1 pour des teneurs en eau variant de  $\lambda=2$  à  $\lambda=14$ , et vaut environ 2.5 pour une membrane plongée dans l'eau ( $\lambda=22$ )<sup>35</sup>. Les valeurs de  $K$  sont cependant relativement dispersées selon les sources<sup>36</sup>, probablement en raison des différentes méthodes employées.

(32) Kreuer, K. D.; Rabenau, A.; Weppner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 208.

(33) Paddison, S. J.; Reginald, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1158.

(34) Pivovar, B. S. *Polymer* **2006**, *47*, 4194.

(35) Zawodzinski, T. A.; Davey, J.; Valerio, J.; Gottesfield, S. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 297.

(36) Kreuer, K. D. *J. Memb. Sci.* **2001**, *185*, 29.

Une méthode RMN permet ainsi de mesurer une augmentation de  $K$  de 1.5 à 2.8, pour  $12 < \lambda < 20$ <sup>37</sup>. Quoiqu'il en soit, les valeurs du coefficient d'électro-osmose pour l'ion  $H^+$  sont relativement faibles (comparées à celles mesurées pour d'autres contre-ions), ce qui conduit à postuler la prédominance d'un mécanisme de transport supplémentaire à forte hydratation. Pour certains, ce mécanisme additionnel est celui de Grotthuss, pour d'autres il s'agit d'un autre mécanisme, appelé « structure diffusion »<sup>38</sup>. Dans ce dernier cas, l'ion hydronium ( $H_3O^+$ ) est hydraté sous la forme  $H_5O_2^+$  (ion Zundel) ou  $H_9O_4^+$  (ion Eigen). Par l'évolution du réseau de liaisons hydrogène, un ion Zundel peut créer un ion Eigen, qui se convertit ensuite de nouveau en ion Zundel : l'ensemble du processus déplace le centre de gravité de l'excès de charge (l'ion hydronium). Ce phénomène n'est pas coopératif, à la différence du mécanisme de Grotthuss.

- Les limitations structurales

L'analyse des courbes de conductivité nécessite l'utilisation d'un modèle non seulement pour le *transport* mais également *structural*. Ainsi, la majorité des auteurs, même s'ils utilisent des modélisations du transport élaborées (à partir des équations de Nernst-Planck<sup>39</sup>, des équations généralisées de Stephan Maxwell<sup>40</sup> ou de modèles de friction<sup>41,42</sup>), ne se servent (pour des raisons de commodité évidentes) que de modèles structuraux relativement « simples » (modèle de percolation ou modèle de clusters sphériques<sup>15,42</sup>) et qui ne reflètent pas la réelle complexité du système Nafion. La brique de base est souvent un pore rempli de deux types d'eau : une couche de surface et un volume « bulk ». La conductivité est calculée en fonction du rayon du pore, par exemple. Les modèles tentent également de prendre en compte la polydispersité en forme et en taille des pores, ainsi que leur connectivité à plus grande échelle. Il apparaît réellement un manque de connaissance sur l'organisation spatiale des domaines ioniques et des zones hydratées inter-domaines pour formuler un modèle réaliste de transport. Il est clair que ces connaissances doivent être aussi complétées par des *données dynamiques expérimentales*.

### 2.3.2 Interactions eau-polymère

La modélisation du transport des ions et des molécules d'eau dans le Nafion doit inclure, en plus d'un scénario moléculaire pour la diffusion et d'une hypothèse structurale réaliste traduisant le confinement, un troisième aspect important : la nature des interactions élémentaires entre les espèces diffusantes et les groupes fonctionnels du polymère. Ces interactions, qui opèrent à une échelle spatiale inférieure à  $\sim 10 \text{ \AA}$ , sont principalement sondées par des méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie infrarouge ou obtenues par l'analyse des courbes de sorption.

- Sorption

- 
- (37) Ise, M.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 213.  
 (38) Kreuer, K. D.; Paddison, S. J.; Spohr, E.; Schuster, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637.  
 (39) Verbrugge, M. W.; Hill, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 886.  
 (40) Pintauro, P. N.; Bennion, D. N. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1984**, *23*, 230.  
 (41) Fimrite, J.; Struchtrup, H.; Djilali, N. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1804.  
 (15) Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *J. of Poly. Sci.* **1981**, *19*, 1687.  
 (42) Fimrite, J.; Struchtrup, H.; Djilali, N. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1815.

L'introduction de charges ioniques dans les polymères entraîne une augmentation de leur température de transition vitreuse à cause des fortes interactions entre groupes ioniques. Leurs propriétés mécaniques sont également renforcées par rapport aux polymères non ioniques correspondants. De plus, et c'est la caractéristique principale qui nous intéresse ici, l'introduction de fonctions ioniques confère aux ionomères des propriétés de *sorption* importantes : les solvants polaires comme l'eau viennent facilement hydrater les fonctions ioniques. Dans les membranes ionomères étudiées ici, la fonction acide greffée sur les polymères est la fonction sulfonate  $SO_3^-H^+$ . Ce groupe ionique est choisi pour sa très forte acidité : en présence d'eau (ou d'un solvant polaire en général), le groupe sulfonate se dissocie facilement ( $SO_3H \rightarrow SO_3^- + H^+$ ), la molécule d'eau environnante devient protonée ( $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$ ) et il y a formation d'une phase hydrophile incluant l'ion  $SO_3^-$  solvato.

Les propriétés de sorption sont généralement caractérisées par une isotherme de sorption : la masse de la membrane est mesurée en fonction de l'humidité relative de consigne RH. La variation de masse entre l'échantillon « sec » et l'échantillon à RH donné est ensuite convertie en nombre de molécules d'eau par site ionique  $\lambda$ .

L'isotherme de sorption du Nafion 117 à 30°C est tracée sur la Figure 1.12<sup>13</sup>. Deux régions sont visibles. La première dans laquelle une faible prise en eau de la membrane est observée, **de 15 à 75% RH** ( $\lambda$  de 2 à 6 typiquement). Celle-ci correspond à la solvataion du proton et de l'ion sulfonate. La seconde, **de 75 à 100% RH** ( $\lambda > 6$ ), dans laquelle la prise en eau est nettement plus importante et qui correspond à l'eau impliquée dans le gonflement du polymère.

Cette distinction entre deux « types » d'eau est reprise dans de nombreuses études<sup>43,44</sup> : les auteurs parlent généralement d'eau *fortement liée* et d'eau *faiblement liée*. L'existence des deux types d'eau est à la base des modélisations du transport dans un pore, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. Par ailleurs, elle est compatible avec les mesures de la chaleur moyenne d'absorption de l'eau  $\Delta A$  dans le Nafion 1200 (ME=1200 g/ég), qui montrent que  $\Delta A$  est constante jusqu'à  $\lambda=5$  et vaut environ 12 kcal/mol, puis qu'elle décroît continuellement pour atteindre la valeur de 4 kcal/mol (soit l'équivalent de l'énergie d'une liaison hydrogène dans l'eau liquide)<sup>45</sup>.

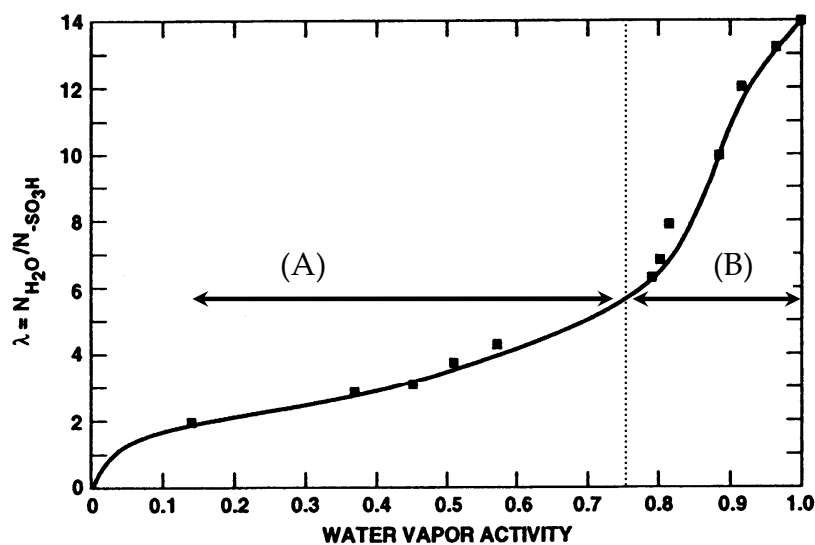


Figure 1.12: Isotherme de sorption à 30 °C du Nafion 117. Deux zones sont distinguées :

- (A) de 15 à 75%RH où  $\lambda$  augmente lentement avec RH
- (B) de 75 à 100% RH où  $\lambda$  augmente nettement plus rapidement.

Figure issue de la référence 13.

(43) Hickner, M. A.; Pivovar, B. S. *Fuel Cells* **2005**, *5*, 213.

(44) Choi, P.; Jalani, N.; Datta, R. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E84.

(45) Duplessix, R.; Escoubes, M.; Rodmacq, B.; Volino, F.; Roche, E.; Eisenberg, A.; Pineri, M. *Water Absorption in Acid Nafion Membranes*; American Chemical Society: Washington DC, 1980.

Remarque :

De même que pour la mesure de la conductivité, les isothermes de sorption que l'on trouve dans la littérature peuvent différer d'un auteur à l'autre, avec notamment des valeurs absolues légèrement différentes les unes des autres, pour des conditions de mesures identiques. Ceci est dû à l'influence du « vécu » d'un échantillon, notamment son histoire thermique, sur les propriétés de sorption.

La modélisation des isothermes de sorption est délicate et des modèles phénoménologiques sont utilisés, comme le modèle de BET\*. (Certains auteurs, pour des raisons de commodité, ajustent la courbe expérimentale avec une expression polynomiale<sup>46</sup>, ce qui ne fournit évidemment pas de renseignement physique.) Le modèle BET<sup>47</sup> donne de bons ajustements dans une grande variété de systèmes, mais dans une gamme restreinte de RH, typiquement entre 5 et 45%. Il fournit des indications sur la première couche d'eau adsorbée sur les surfaces. Cependant, plusieurs hypothèses du modèle sont discutables, notamment celle concernant l'absence d'interaction latérale entre molécules adsorbées.

Des modélisations plus sophistiquées ont également été entreprises. Choi *et al.*<sup>44</sup> ont proposé un modèle de sorption basé sur une analyse thermodynamique utilisant le modèle d'activité de Flory-Huggins et le modèle élastique de Freger. La modélisation contient ainsi des variables importantes comme la constante de dissociation des groupes acides, l'élasticité de la matrice polymère représentée par son module d'Young, l'hydrophobicité de la surface du polymère représenté par l'interaction polymère-solvant (paramètre de Flory-Huggins) et le nombre de groupes acides représenté par la masse équivalente. Ce modèle prédit une grande capacité de sorption lorsque l'acidité des groupes acides est forte, le module d'Young du polymère est petit et la masse équivalente est faible. Ces considérations sont vérifiées expérimentalement.

La sorption en eau du Nafion se traduit par un gonflement *macroscopique*. Les variations de dimensions du matériau entre l'état « sec » et complètement gonflé peuvent aller jusqu'à 15% dans l'épaisseur et selon la direction perpendiculaire à celle du laminage de la feuille de membrane<sup>48</sup>. Dans la direction parallèle au laminage, la variation est moindre, de l'ordre de 10%. La variation de volume correspondante est de l'ordre de 45%. Cet aspect est technologiquement très important puisque, comme nous l'avons déjà mentionné, ce gonflement est une cause majeure de dégradation mécanique de la membrane lorsque la pile fonctionne. Par ailleurs, le gonflement du Nafion dépend également de la nature du contre-ion, de la nature du solvant et de la température. En particulier, la capacité de sorption maximale augmente avec la température<sup>46</sup> et diminue lorsque la masse équivalente augmente.

- Interactions interfaciales

Les interactions élémentaires entre le solvant et la matrice polymère sont essentiellement étudiées dans le Nafion par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Cette technique est en effet un outil privilégié pour « voir » les liaisons hydrogène et étudier les interactions qu'elles établissent avec les groupes hydrophiles des macromolécules<sup>49,50</sup>. Plusieurs études ont été menées dans le Nafion, en fonction de la nature du contre-ion et de

---

\* Brunauer-Emmett-Teller

(46) Hinatsu, J. T.; Mizuhata, M.; Takenaka, H. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1493.

(47) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

(48) Gebel, G.; Aldebert, P.; Pineri, M. *Polymer* **1993**, *34*, 333.

(49) Maréchal, Y. *J. Mol. Struct.* **2003**, *648*, 27.

(50) Maréchal, Y. *J. Mol. Struct.* **2004**, *700*, 217.

l'état d'hydratation de la membrane <sup>51,52</sup>. Les différentes bandes d'absorption ont été attribuées, avec plus ou moins de concordance selon les auteurs. Parmi celles-ci, on peut distinguer les bandes caractéristiques de libration, déformation et élongation de la liaison O-H dans la molécule d'eau (respectivement à 600-700  $cm^{-1}$ , 1640  $cm^{-1}$ , 3450-3615  $cm^{-1}$ ), celles de déformation et d'élongation de la liaison O-H dans  $H_3O^+$  ou encore celles d'élongation de la liaison S-O dans  $SO_3^-$  ou  $SO_3H$ . Il est observé que l'intensité et la position de toutes ces bandes sont fortement dépendantes de la quantité d'eau présente dans le Nafion. Sont également relevées les bandes d'absorption des liaisons C-F dans  $CF_2$  et  $CF_3$ , les bandes d'élongation de C-S ou de C-O dans C-O-C, bien que cette dernière famille ne varie que très peu en position et intensité en fonction de la quantité d'eau dans la membrane.

Dans le cas des échantillons de Nafion sous forme acide, l'analyse de la position et de l'intensité des différentes bandes en fonction de l'hydratation a permis de dégager les conclusions suivantes :

- aucune interaction entre l'eau et les atomes de fluor n'existe dans le Nafion <sup>52</sup>, l'environnement du fluor n'étant pas perturbé par la présence ou l'absence d'eau dans le système ;

- l'eau dans le Nafion possède les propriétés et les caractéristiques de l'eau libre lorsque la membrane est saturée <sup>52</sup> (RH>95%) ;

- l'eau dans le Nafion est en équilibre avec  $H_3O^+$ ,  $R-SO_3^-$ , et  $R-SO_3H$  lorsque la quantité d'eau dépasse un seuil dans la membrane (sans précision quantitative sur cette quantité), alors que seul subsiste  $H_3O^+$  en équilibre avec  $R-SO_3^-$  et  $R-SO_3H$  lorsque ce seuil n'est pas atteint <sup>53</sup>.

Une analyse quantitative des spectres IR en fonction de  $\lambda$  manque de manière générale dans toutes ces études, du fait de la complexité de l'interprétation des spectres infrarouge.

L'évocation d'un « seuil » en dessus duquel des molécules d'eau sont en équilibre avec les fonctions acides (dissociées ou non) et les ions hydronium suggère l'existence d'une phase « bulk », ce qui est à mettre en relation avec (i) les deux populations d'eau visibles dans l'isotherme de sorption (notamment la forte capacité de sorption à haute hydratation) et (ii) l'existence de deux régimes de conductivité protonique  $\sigma$  tels qu'on les observe dans la courbe  $\sigma = f(\lambda)$ . Toutefois, ces associations ne sont que qualitatives et aucune réponse n'est apportée sur l'existence ou l'origine de ce seuil.

### 2.3.3 Diffusion de l'eau dans le Nafion

Pour comprendre le lien entre le seuil observé par IR et la réponse en terme de conductivité de la membrane, par exemple, il est fondamental de quantifier la mobilité de l'eau dans le matériau. La diffusion est quantifiée de manière courante par le coefficient d'autodiffusion ( $D_s$ ), lequel est mesuré typiquement par RMN. Il s'agit d'une valeur moyenne qui caractérise la mobilité de l'eau à l'échelle micrométrique. Quant aux mécanismes moléculaires de la diffusion translationnelle, qu'elle soit confinée dans un espace à géométrie restreinte ou effective à plus longue distance, ils sont étudiés par des techniques opérant à des échelles de

(51) Falk, M. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1495.

(52) Laporta, M.; Pegoraro, M.; Zanderighi, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4619.

(53) Iwamoto, R.; Oguro, K.; Sato, M.; Iseki, Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6973.

temps et d'espace beaucoup plus petites, qui donnent accès aux détails des processus. Il existe une abondante littérature dans le Nafion concernant la mesure du coefficient de diffusion à longue distance en fonction de différents paramètres. En revanche, la recherche des mécanismes fondamentaux de la diffusion aux échelles inférieures a fait l'objet de très peu d'études expérimentales.

- Diffusion à l'échelle micrométrique

La mesure du coefficient d'autodiffusion ( $D_s$ ) de l'eau dans la membrane Nafion est réalisée à l'échelle micrométrique par Résonance Magnétique à Gradient de Champ Pulsé (PFGNMR\*). Le principe de cette technique est détaillé dans le Chapitre 3.

Comparaison avec l'eau liquide

Par comparaison à celui de l'eau liquide libre, le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion est au maximum environ 4 fois plus faible<sup>54</sup>. Ce ralentissement est attribué à la tortuosité du chemin de diffusion de l'eau dans la membrane à l'échelle du micromètre dont la cause est la présence des chaînes pendantes et de la matrice polymère.

Variation de  $D_s$  avec la quantité d'eau

Plusieurs auteurs ont étudié la variation de  $D_s$  avec la teneur en eau dans la membrane<sup>13,54,55</sup>. Une augmentation de  $D_s$  d'un ordre de grandeur est observée entre  $\lambda=2$  ( $D_s=6.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 30°C) et  $\lambda=22$  ( $D_s=5.8.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 30°C). La variation de  $D_s$  avec  $\lambda$  est forte entre  $\lambda=2$  et  $\lambda=5$ , puis plus modérée pour  $\lambda>5$ <sup>54</sup>. Le spectre RMN du proton  $^1\text{H}$  n'est composé que d'une raie fine de résonance, ce qui indique l'absence de proton immobile à l'échelle de la mesure RMN (pas de composante large supplémentaire). De plus, l'expérience montre qu'il n'existe qu'un environnement unique pour l'eau (ou plusieurs types d'eau qui seraient en échange rapide les uns avec les autres) et un unique coefficient de diffusion. Autrement dit, on ne peut pas discriminer plusieurs types d'eau diffusant avec des vitesses différentes à cette échelle spatiale et temporelle.

Diffusion restreinte

La mesure du coefficient  $D_s$  en fonction du temps de diffusion noté  $\Delta$  (voir le Chapitre 3 pour les détails expérimentaux propres aux séquences des mesures du coefficient de diffusion par PFGNMR) renseigne sur le caractère éventuellement restreint de la diffusion et sur la tortuosité du milieu dans lequel diffuse la molécule que l'on sonde. Dans le cas des mesures sur le noyau  $^1\text{H}$  dans l'eau,  $D_s(^1\text{H})$  ne dépend pas de  $\Delta$ , ce qui suggère qu'il n'y a pas de restriction à la diffusion de  $^1\text{H}$  à l'échelle sondée par l'expérience<sup>54</sup>, soit quelques micromètres. Cette remarque est également valable pour la diffusion de l'éthanol<sup>55</sup>, mais n'est pas vérifiée dans le cas de la diffusion du décafluoropentane<sup>55</sup> ni dans celui de l'ion tétraméthyl

---

\* Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance

(54) Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.

(13) Zawodzinski, T. A.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041.

(54) Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.

(55) Gong, X.; Bandis, A.; Tao, A.; Meresi, G.; Wang, Y.; Inglefield, P. T.; Jones, A. A.; Wen, W.-Y. *Polymer* **2001**, *42*, 6485.

ammonium  $N(CH_3)_4^+$  <sup>56</sup>. Dans le cas du décafluoropentane, les auteurs mesurent une variation de  $D_s$  avec  $\Delta$ , de sorte que le produit  $D_s \times \Delta$  soit constant pour les plus grands  $\Delta$  (500 ms), ce qui est indicatif d'une diffusion restreinte. Le rayon de la sphère équivalente dans laquelle peut diffuser le décafluoropentane sans ralentissement est estimé à 1.6  $\mu m$ .

Dans le cas de l'ion tétraméthyl ammonium, la variation de  $D_s$  pour les courts et les longs  $\Delta$  est analysée dans le cadre du modèle de Mitra *et al.* <sup>57</sup> :

- $D_0$ , la valeur de  $D_s$  à  $\Delta=0$ , correspond au « vrai » coefficient de diffusion.  $D_0$  varie de  $1.0 \times 10^{-7}$  à  $1.3 \times 10^{-7} cm^2/s$  quand la molarité  $M$  de l'ion  $N(CH_3)_4^+$  passe de 2 à 0.1 mol/kg ;

- $D_s(\Delta)$  décroît comme  $\sqrt{\Delta} S/V$  où  $S/V$  est le rapport surface/volume du pore dans lequel diffuse l'ion ;

- $D_s(\Delta \rightarrow \infty) = D_0/\alpha$  où  $\alpha$  est la tortuosité du milieu.

Les paramètres extraits de cette analyse ( $0.32 < S/V < 0.65$  ;  $1.3 < \alpha < 2.3$  pour différentes concentrations en ions dans la membrane) ne sont pas commentés. On remarquera que le coefficient de diffusion de l'ion tétraméthyl ammonium est environ 70 fois plus faible dans le Nafion qu'en solution ( $6.2 \times 10^{-6} cm^2/s < D_s(\text{solution}) < 10.2 \times 10^{-6} cm^2/s$  pour  $2 < M < 0.1 mol/kg$ ).

#### H<sub>2</sub>O vs H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Dans toutes les mesures du coefficient d'autodiffusion  $D_s$  de  $^1H$  dans le Nafion,  $D_s$  est assimilé au coefficient d'autodiffusion de l'eau sur toute la gamme de  $\lambda$  ( $D_s(^1H) = D_s(H_2O)$  <sup>54</sup>). Il est cependant intéressant de comparer  $D_s(H_2O)$  à  $D_s(H^+)$ , c'est-à-dire regarder si un lien existe entre diffusion de l'eau et diffusion de la charge  $H^+$ . Le coefficient de diffusion de l'ion  $H^+$  est déterminé à partir de mesures de conductivité en utilisant la relation de Nernst-Einstein<sup>54</sup>. Pour les faibles teneurs en eau ( $\lambda \sim 2-3$ ),  $D_s(H_2O) = D_s(H^+)$  alors que cette égalité n'est plus vérifiée pour  $\lambda > 3$  où  $D_s(H_2O) < D_s(H^+)$ . Aux faibles hydratations, les auteurs expliquent la convergence des deux coefficients par un mécanisme de diffusion identique pour les deux espèces. Pour  $\lambda$  plus grand, le rapport  $D_s(H^+)/D_s(H_2O) = 3$  est expliqué par la prépondérance du mécanisme de sauts de Grotthuss lorsque la membrane est très hydratée. La diffusion de l'ion devient alors plus rapide que celle de l'eau. Ce rapport est cependant plus faible que celui mesuré dans une solution aqueuse acide (rapport=5), ce qui peut être expliqué en terme d'efficacité du mécanisme de Grotthuss, moins bonne dans la membrane que dans la solution : la densité de liaisons hydrogènes est en effet plus faible dans le Nafion que dans l'eau libre liquide <sup>51</sup>.

#### Activation en température

En fonction de la température, un tracé d'Arrhenius de  $D_s(T)$  dans la gamme de température 298-360°K permet d'avoir accès à l'énergie d'activation en fonction de  $\lambda$ . Celle-ci varie de 12 kJ/mole, pour  $\lambda=16.5$ , à 23.2 kJ/mole, pour  $\lambda=1.8$ . Pour comparaison, l'énergie d'activation tirée des mesures de  $D_s$  dans l'eau libre est de l'ordre de 16 kJ/mol.

---

(56) Rollet, A.-L.; Simonin, J.-P.; Turq, P.; Gebel, G.; Kahn, R.; Vandais, A.; Noël, J.-P.; Malveau, C.; Canet, D. *J. Phys. Chem B* **2001**, *105*, 4503.

(57) Mitra, P. P.; N., S. P.; Schwartz, L. M.; Le Doussal, P. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3555.

- Les mécanismes à l'échelle moléculaire

Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées pour caractériser les processus diffusifs de l'eau, parmi lesquelles la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) et la relaxation RMN. Nous dressons ici un panorama des études et des résultats reportés dans le Nafion au début de notre recherche, lesquels ont constitué le point de départ de nos propres travaux.

La diffusion quasi-élastique des neutrons :

En 2003, seules deux études par QENS sont recensées dans le Nafion <sup>56,58,59</sup>.

La première caractérise la diffusion de l'eau dans une membrane *complètement gonflée* (échantillon de Nafion de masse équivalente 1200 g/ég sous forme acide, hydraté à 15% en masse avec de l'eau). Les spectres QENS sont traités à l'aide d'un modèle prenant en compte (i) la diffusion de la molécule d'eau dans une géométrie confinée (en l'occurrence, le domaine de confinement est supposé être une sphère imperméable <sup>60</sup>) et (ii) une diffusion à plus longue distance (c'est-à-dire entre sphères de confinement). Les résultats des ajustements montrent que :

- l'eau dans le Nafion complètement hydraté diffuse à l'échelle locale (moléculaire) presque aussi rapidement que dans l'eau liquide libre. Le coefficient de diffusion dans la sphère de confinement est de  $1.8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ .

- le coefficient de diffusion à longue distance vaut  $1.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ . Notons qu'il s'agit d'un coefficient de diffusion mesuré à une échelle spatiale de l'ordre du nanomètre, très différente de la RMN ( $D_s = 5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$  pour  $\lambda = 22$ , à l'échelle micrométrique).

- le rayon de la sphère dans laquelle l'eau est confinée est de 4.25 Å. Les auteurs notent toutefois que la géométrie sphérique n'est peut être pas réaliste dans le Nafion et introduisent un modèle de diffusion en espace anisotrope <sup>59</sup>. Cependant, les ajustements à l'aide de ce modèle n'apportent pas d'amélioration dans le traitement des données.

La seconde étude QENS dans le Nafion, menée par Rollet *et al*, est centrée sur la caractérisation de la *diffusion de l'ion tétraméthyl ammonium*. Le modèle de diffusion dans une sphère n'est pas utilisé, un modèle plus simple de diffusion à longue distance étant suffisant pour rendre compte des données. Le coefficient de diffusion de l'ion est extrait et vaut environ  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ , soit la même valeur que celui mesuré en solution. Il n'y a donc aucun ralentissement de la diffusion dans la matrice Nafion, ce qui peut paraître surprenant. Cette étude a permis également de montrer que l'ion  $N(\text{CH}_3)_4^+$  tourne autour de l'atome d'azote sur une sphère de rayon 2.1 Å. Cependant, le coefficient de diffusion rotationnel associé n'a pas pu être déterminé.

Ces deux études ouvrent une série de questions. Comment comprendre qu'un « gros » ion comme  $N(\text{CH}_3)_4^+$  diffuse dans Nafion aussi facilement que dans une solution ? Pourquoi est-ce que la diffusion de l'eau dans le Nafion hydratée est presque « bulk » à l'échelle locale ? Quel est le sens du ralentissement observé entre l'échelle locale confinée et la diffusion longue distance ? Comment relier ces observations aux propriétés de sorption ou de conductivité ?

---

(58) Volino, F.; Pineri, M.; Dianoux, A. J.; De Geyer, A. *J. Polym. Sci.* **1982**, *20*, 481.

(59) Dianoux, A. J.; Pineri, M.; Volino, F. *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 129.

(60) Volino, F.; Dianoux, A. J. *Ibid.* **1980**, *41*, 271.



Enfin, quelle est l'influence de la quantité d'eau sur les temps et les distances caractéristiques de la diffusion confinée ?

Cette dernière question est fondamentale. A la fin de l'année 2004 (soit plus d'un an après le début de notre travail), une étude QENS de la dynamique de l'eau dans le Nafion en fonction de  $\lambda$  a été publiée<sup>61</sup>, montrant bien l'actualité et l'intérêt de ce type de recherches. L'apport de ce travail récent est discuté en détail dans le Chapitre 2, en corrélation étroite avec nos propres résultats.

#### La Relaxation RMN :

Un autre moyen de sonder la dynamique de l'eau est donné par la mesure RMN des temps de relaxation de l'aimantation nucléaire, lesquels sont modulés par le mouvement des porteurs de spins et renseignent donc sur la dynamique des noyaux sondés, les protons par exemple.

##### ✓ *Influence de la quantité d'eau sur les mouvements rotationnels :*

La mesure du temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ ) du spin nucléaire du noyau deutérium  $^2H$  a été utilisée dans le Nafion. Ce paramètre est en effet directement relié au **mouvement rotationnel**, le mécanisme de relaxation de l'aimantation nucléaire étant, dans le cas de l'isotope  $^2H$ , très majoritairement dû à la modulation rotationnelle du moment quadrupolaire électrique porté par la liaison  $O-^2H$  intramoléculaire (pour plus de précision sur ce mécanisme, le lecteur est invité à consulter le Chapitre 4).

Les valeurs de  $T_1(^2H)$  varient dans le Nafion hydraté avec  $D_2O$  entre 40 ms et 220 ms pour  $2 < \lambda < 14$ <sup>13</sup>. Le temps de relaxation  $T_1$  à  $\lambda=14$  est donc environ 2 fois plus court que dans une solution de  $D_2O$  ( $T_1 \sim 450ms$ ). Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que la molécule de  $D_2O$  subit dans le Nafion une micro-viscosité environ deux fois plus forte qu'en solution. La mobilité locale de l'eau dans le Nafion complètement hydraté est comparable à celle de l'eau liquide libre. La baisse des valeurs de  $T_1(^2H)$  lorsque  $\lambda$  diminue est associée à un **empêchement rotationnel** d'autant plus fort que  $\lambda$  est petit.

##### ✓ *Relaxation des protons de l'eau légère :*

La relaxation du spin nucléaire du proton (c) de l'eau légère ( $H_2O$ ) est également un processus physique intéressant. L'évolution des temps de relaxation longitudinaux ( $T_1$ ), transversaux ( $T_2$ ) et longitudinaux dans le repère tournant ( $T_{1\rho}$ ), en fonction d'un paramètre extérieur comme la température ou la fréquence du champ magnétique de relaxation permet en effet d'obtenir des informations dynamiques. Dans **tous les cas reportés dans la littérature à ce jour**, ces paramètres ont été extraits dans le Nafion en fonction de la **température**, dans des échantillons hydratés à différents teneurs en eau<sup>62-66</sup>. Comparer les résultats n'est pas toujours facile : les valeurs des temps de relaxation reportés varient grandement d'un auteur à l'autre, ce que nous imputons essentiellement à la perturbation par une relaxation de type paramagnétique. En effet, le procédé de fabrication du Nafion est connu pour laisser dans la membrane une quantité importante d'impuretés. Parmi les différents processus de relaxation

(61) Pivovar, A. M.; Pivovar, B. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 785.

(13) Zawodzinski, T. A.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041.

(62) Boyle, N. G.; McBrierty, V. J.; Douglass, D. C. *Macromolecules* **1983**, *16*, 75.

(63) Starkweather, H. W.; Chang, J. J. *Ibid.* **1982**, *15*, 752.

(64) MacMillan, B.; Sharp, A. R.; Armstrong, R. L. *Polymer* **1999**, *40*, 2471.

(65) MacMillan, B.; Sharp, A. R.; Armstrong, R. L. *Ibid.*, 2481.

d'un spin nucléaire, l'interaction spin nucléaire / spin électronique est particulièrement efficace et domine les autres sources de relaxation : les impuretés paramagnétiques sont donc à éliminer préalablement à toute mesure de relaxation dans le Nafion. Une procédure de complexation efficace des impuretés paramagnétiques a été mise au point par MacMillan *et al.*<sup>64</sup>. La membrane est purifiée de ses impuretés par un lavage dans une solution d'EDTA\*. Cet acide, utilisé principalement comme agent complexant dans l'industrie alimentaire, permet d'éliminer par chélation la grande majorité des ions paramagnétiques présents initialement dans la membrane comme le fer, le cuivre et le manganèse. Les travaux traitant de la relaxation nucléaire du noyau  $^1H$  dans des échantillons non lavés présentent des temps de relaxation  $T_1(^1H)$ ,  $T_2(^1H)$  et  $T_{1\rho}(^1H)$  anormalement courts ( $\sim 100$  ms dans une membrane saturée d'eau à  $25^\circ C$ <sup>62,66</sup> et même quelquefois inférieur à  $50$  ms<sup>63</sup>). Dans les échantillons « propres »,  $T_1(^1H)$  est de l'ordre de  $1.2$  s dans les mêmes conditions<sup>64,65</sup>.

Le problème des impuretés ne « pollue » pas, cependant, la variation mesurée des temps de relaxation en fonction de la température, laquelle est comparable d'un auteur à l'autre. Les conclusions à retenir sont les suivantes :

- globalement, le temps de relaxation  $T_1(^1H)$  augmente avec la teneur en eau contenue dans la membrane, et ce, quelle que soit la température  $T$ . A une hydratation donnée,  $T_1(^1H)(T)$  augmente avec  $T$ , de manière très similaire à  $T_1(^1H)(T)$  dans l'eau liquide libre<sup>64</sup> (Figure 1.13).

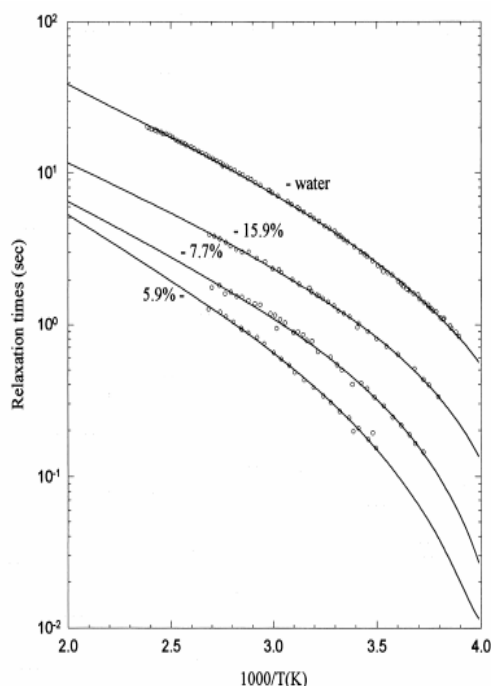


Figure 1.13 : Temps de relaxation longitudinal  $T_1(^1H)$  du proton dans le Nafion en fonction de l'inverse de la température et de l'hydratation de la membrane : 15.9% :  $\lambda=11.6$ , 7.7% :  $\lambda=5.1$ , 5.9% :  $\lambda=3.8$ . Pour comparaison, la dépendance de  $T_1(^1H)$  pour l'eau en fonction de la température est également tracée.

Figure issue de la référence 64.

\* acide éthylènediaminotétraacétique.

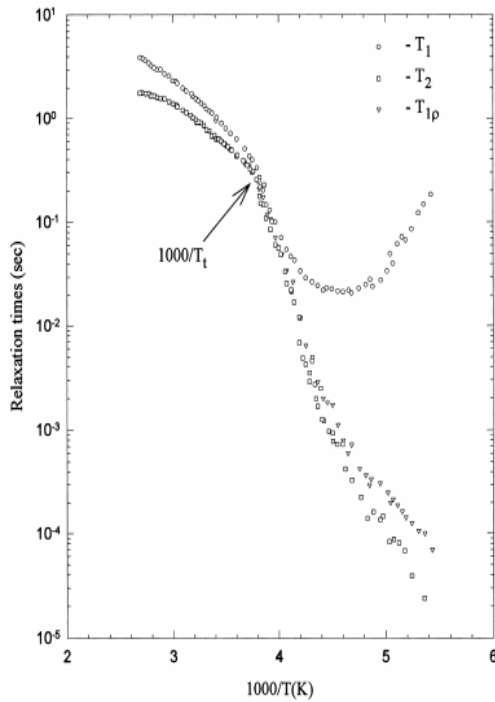


Figure 1.14 : Temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_{1\rho}$  du proton dans le Nafion hydraté à  $\lambda=11.6$  en fonction de l'inverse de la température.

Figure issue de la référence 64.

- dans la limite des « hautes températures » ( $T > 270^\circ\text{K}$ ,  $1000/T < 3.7$ ),  $T_2(^1\text{H}) = T_{1\rho}(^1\text{H}) \neq T_1(^1\text{H})$  (Figure 1.14). Ce comportement inhabituel n'est pas compréhensible dans le cadre du modèle BPP<sup>67</sup>. Ce modèle prévoit en effet que dans le régime dit de « rétrécissement extrême »\*, les trois temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_{1\rho}$  convergent vers une valeur unique. Comme  $T_1(^1\text{H})$  représente le temps de relaxation longitudinal à haute fréquence,  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  celui à basse fréquence, et puisque  $T_{1\rho}(^1\text{H}) = T_2(^1\text{H})$  dans cette gamme de température, les auteurs attribuent les valeurs relativement courtes de  $T_1(^1\text{H})$  à la présence d'un **mécanisme de relaxation supplémentaire à basse fréquence** (voir Chapitre 4. Ce dernier point y est particulièrement discuté).

- la rupture observée à la température  $T_i$  (Figure 1.13) dans la progression des temps de relaxation est attribuée à une **transition dynamique** de l'eau dans le Nafion. En effet, une transition structurale n'est pas envisageable lorsque l'on varie la température puisque aucune discontinuité n'est observée dans les courbes  $T_1(^{19}\text{F})(T)$  et  $T_2(^{19}\text{F})(T)$  (voir Figure 1.15). Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  du fluor contenu dans la matrice du Nafion varient très peu en température ( $T_1 \sim \text{qq} \times 100\text{ms}$ ,  $T_2 \sim \text{qq} \times 10\mu\text{s}$ ) et sont **indépendants de la quantité d'eau contenue dans le système**. Les temps de relaxation de l'aimantation nucléaire des fluors de la matrice polymère ne sont donc aucunement modifiés par la présence ou l'absence d'eau. Par contraste, les relaxations des protons de l'eau sont elles largement modifiées par la présence du polymère.

(67) Bloembergen, N.; Purcell, E. M.; Pound, R. V. *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679.

\* le régime dit de « rétrécissement extrême » est obtenu quand la relation  $\omega_0\tau_c \ll 1$  est vérifiée.  $\omega_0$  est la fréquence de Larmor du spin étudié, et  $\tau_c$  le temps de corrélation du mouvement impliqué. Dans le cadre de l'étude ici discutée, la fréquence de Larmor des protons est de  $2\pi \times 30\text{ MHz} = 1.88.10^8\text{ s}^{-1}$ . Le rétrécissement extrême est alors obtenu pour  $\tau_c \ll 5.3.10^{-9}\text{ s}$ , ce qui d'autant plus vérifié que la température est élevée.

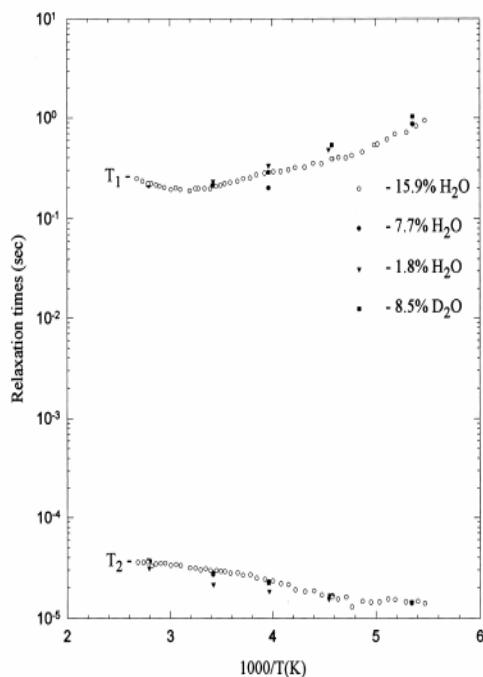


Figure 1.15 : Temps de relaxation  $T_1(^{19}F)$  et  $T_2(^{19}F)$  du fluor dans le Nafion en fonction de l'inverse de la température et de l'hydratation de la membrane.

Figure issue de la référence 64.

La « transition » dynamique observée à  $T_t$  n'est pas associée non plus à la formation de glace dans le système et n'est pas caractéristique de l'eau liquide libre. Les auteurs l'associent à une augmentation du degré d'ordre et de la densité de liaisons hydrogènes dans l'eau d'hydratation contenue dans le Nafion.  $T_t$  augmente quand la quantité d'eau diminue dans le système. Ainsi,  $T_t = -10^\circ\text{C}$  pour  $\lambda = 11.6$ ,  $T_t = -7^\circ\text{C}$  pour  $\lambda = 5.1$  et  $T_t = 13^\circ\text{C}$  pour  $\lambda = 3.8$ .

En résumé, il se dégage des études de relaxation RMN dans le Nafion plusieurs informations centrales :

- les temps de relaxation du proton dans le Nafion sont différents de ceux de l'eau liquide. La technique est adaptée à l'étude du confinement.
- les contaminations paramagnétiques sont la source de temps de relaxation anormalement courts : une complexation de ces impuretés est nécessaire avant toute mesure de relaxation RMN.
- la mesure des temps  $T_1$  ou  $T_2$  du proton (de  $D_2O$  ou  $H_2O$ ) est utile pour caractériser la dynamique moléculaire. Après les études en température, il semblerait judicieux de varier **la fréquence de résonance, ce qui n'a jamais été fait dans les membranes ionomères.**

### 2.3.4 Conclusions

Nous avons vu que l'eau dans le Nafion possède plusieurs propriétés remarquables :

- Il existerait deux types d'eau : une eau fortement liée, une eau faiblement liée.
- La capacité de sorption de la membrane est exaltée à partir d'un seuil  $\lambda \sim 6$ .
- Dans une membrane complètement hydratée, l'eau se comporte quasiment comme l'eau liquide.

- Dans une membrane complètement hydratée, le confinement dynamique à l'échelle locale est petit (de l'ordre de quelques angströms).
- L'eau mouille peu ou pas du tout le squelette fluoro-carboné.
- Le coefficient de diffusion de l'eau décroît lorsqu'on assèche une membrane, donc la mobilité augmente avec la teneur en eau.

On comprend que les mystères du Nafion sont loin d'être levés à la suite de ces observations synthétiques résumant ce que l'on sait en terme de dynamique de l'eau dans ce polymère complexe. Entreprendre, sur les pas des précurseurs qui ont testé par exemple la validité de la RMN ou du QENS, une étude systématique et quantitative des paramètres de la diffusion en fonction du degré d'hydratation est la démarche que nous avons choisie.

### 3. Les membranes polyimide sulfoné : une famille de membranes alternatives

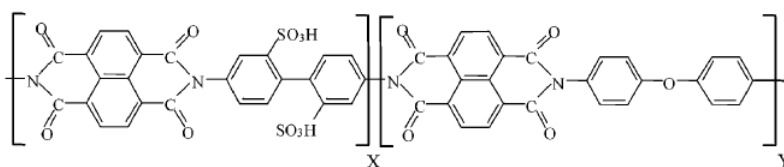
Le développement de membranes polymères alternatives à l'utilisation du Nafion est aujourd'hui une priorité pour l'application PAC basse température. Ces membranes doivent remplir le cahier des charges et donc, en particulier, être bonnes conductrices ioniques. Elles doivent également être moins chères à produire. La synthèse doit éviter de faire intervenir la chimie du fluor, délicate au niveau des normes de sécurité et de ce fait très coûteuse. Le choix se porte généralement sur des polymères hydrocarbonés conventionnels et plus particulièrement sur des *polymères aromatiques sulfonés* comme les polyéthercétones, les polysulfones ou les polybenzimidazoles.

La famille de polymères aromatiques sulfonés que nous avons étudiée est celle des *polyimides sulfonés (PIs)*. Nous nous sommes restreints à un type de PIs, les polyimides naphthaléniques. Du fait du développement plus tardif de ces matériaux, la littérature les concernant est moins abondante que dans le cas du Nafion. Néanmoins, ils ont fait l'objet d'une quantité tout de même importante d'études de caractérisation, notamment structurales, que cette section passe en revue avant d'aborder les propriétés de l'eau adsorbée dans ces matériaux.

#### 3.1. Structure chimique

Les PIs naphthaléniques sont des copolymères à bloc composés de séquences *ioniques* espacées par des séquences *hydrophobes*.

La synthèse des PIs utilise des monomères sulfonés et non sulfonés assemblés par polycondensation. Elle permet d'obtenir des copolymères avec des blocs de longueur variable et contrôlée. Les paramètres X et Y définissent la longueur des blocs respectivement sulfonés (hydrophiles) et non sulfonés (hydrophobes). Les détails concernant la synthèse des PIs naphthaléniques peuvent être trouvés dans les références 9 et 68. La formule chimique des PIs naphthaléniques étudiés dans ce travail est présentée Figure 1.16. Le bloc hydrophile contient dans ce cas une diamine sulfonée (BDSA \*) tandis qu'une diamine non sulfonée se trouve dans le bloc hydrophobe (ODA \*\*)



**Figure 1.16 : Formule chimique des PIs naphthaléniques. X et Y sont variables et déterminent respectivement la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes.**

La longueur du bloc hydrophile est estimée à environ 80 Å (distance de BDSA à BDSA) pour X=5.

(9) Genies, C. Thèse de doctorat. Synthèse et caractérisation de polyimides sulfonés, nouveaux matériaux utilisables comme membrane de pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, Université Claude Bernard, Lyon1, 1999.

(68) Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33.

\* Acide 2,2'-diamino-4,4'-biphényle disulfonique

\*\* Oxy-4,4'-dianiline

Grâce à la présence d'hétérocycles, les chaînes polymères sont extrêmement rigides et les PIs ont une température de transition vitreuse très élevée ( $>250^{\circ}\text{C}$ ).

Les polymères aromatiques non sulfonés peuvent adsorber de l'eau grâce à la présence de groupes hydroxyles hydrophiles dans les fonctions imides. La quantité d'eau maximale est cependant faible, typiquement de 1.5 à 5% en pourcentage massique<sup>69</sup>. La sulfonation augmente considérablement la capacité de sorption qui atteint alors environ 25% à la pression de vapeur saturante et plus de 45% lors de l'immersion dans l'eau. Ces valeurs dépendent de la valeur relative des paramètres X et Y. L'eau adsorbée dans la membrane lui confère ses propriétés de conduction ionique.

### 3.2. Morphologie

- Diffusion de rayonnement aux petits angles

Comme dans le cas du Nafion, la majorité des études structurales concernant la famille des polyimides sulfonés est effectuée par diffusion de rayonnement aux petits angles (SANS, SAXS). De manière similaire au Nafion, le spectre de diffusion des PIs présente généralement une bosse structurale située aux petits angles et appelée pic ionomère. Sa position, liée à la taille caractéristique des objets diffusants et attribuée à la taille des clusters ioniques, se trouve à des valeurs de  $Q$  plus petites que dans le Nafion. Ceci suggère des distances interdomaines plus grandes et donc des tailles de domaines hydrophiles plus grandes. Dans les PIs naphthaléniques, le pic ionomère n'est cependant pas très marqué. Sur la Figure 1.17 est présenté le spectre de diffusion entre  $Q=10^{-3}\text{Å}^{-1}$  et  $Q=1\text{Å}^{-1}$  mesuré par SANS dans un PIs avec  $X=5$  et  $X/Y=50/50$ , comparé au spectre du Nafion 115<sup>70</sup>. Les membranes sont complètement saturées d'eau.

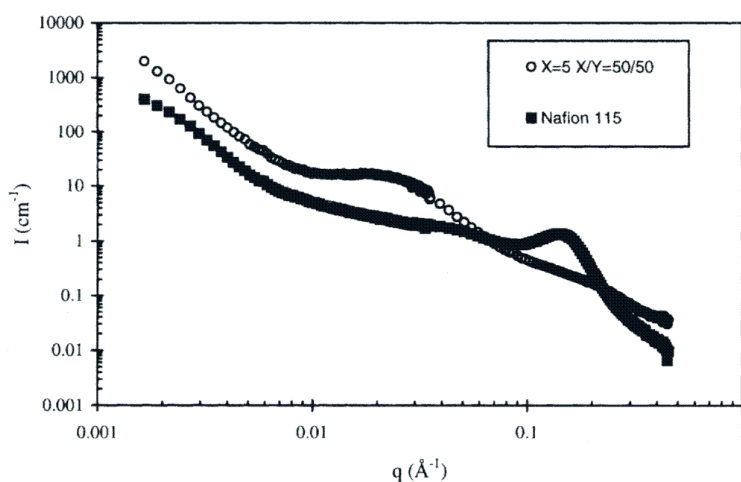


Figure 1.17 : Spectre SANS d'un PIs saturé d'eau avec  $X=5$  et  $X/Y=50/50$ . La bosse ionomère est observée à  $Q \sim 0.025\text{Å}^{-1}$ . Le spectre de diffusion du Nafion 115 obtenu dans les mêmes conditions est également tracé pour comparaison.

Figure issue de la référence 70.

Le pic ionomère apparaît à  $Q = 2.5 \times 10^{-2}\text{Å}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance caractéristique de l'ordre de  $250\text{Å}$ , soit près de 10 fois la taille moyenne mesurée dans le Nafion. Aux plus

(69) Seo, J.; Cho, K. Y.; Han, H. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 133.

(70) Diat, O.; Blachot, J.-F.; Rollet, A.-L.; Rubatat, L.; Vallois, C.; Müller, M.; Gebel, G. *J. Phys. IV France* **2002**, *12*, 2.

grands angles, le spectre de diffusion révèle une déviation par rapport à la loi de Porod <sup>\*,71</sup>. L'observation d'une telle loi dans un matériau est révélateur de la présence d'une interface abrupte entre deux phases, typiquement solvant-matrice dans un verre poreux par exemple. Dans une membrane ionomère, il s'agirait de l'interface entre l'eau contenue dans les domaines ioniques et la matrice de polymère<sup>1</sup>. La déviation observée dans le PIs est interprétée comme une perte de contraste entre les deux phases et donc la signature d'une interface plus « douce » <sup>68</sup>, autrement dit l'absence d'une interface marquée.

Lorsque l'on varie la masse équivalente des PIs naphthaléniques, le spectre de diffusion ne présente pas de différence significative. Par contre, pour une même masse équivalente, la longueur du bloc hydrophile a une forte influence (Figure 1.18). Pour les petites séquences, le pic est plus marqué et le fait d'allonger la séquence a pour conséquence d'augmenter fortement l'intensité diffusée aux plus petits angles. Ceci indique le développement d'hétérogénéités de plus grandes tailles lorsque la longueur du bloc ionique augmente. On attribue cela à la forte rigidité des chaînes des PIs naphthaléniques. Il a été en effet montré que l'introduction de segments flexibles favorisait une meilleure organisation dans la membrane <sup>72</sup>.

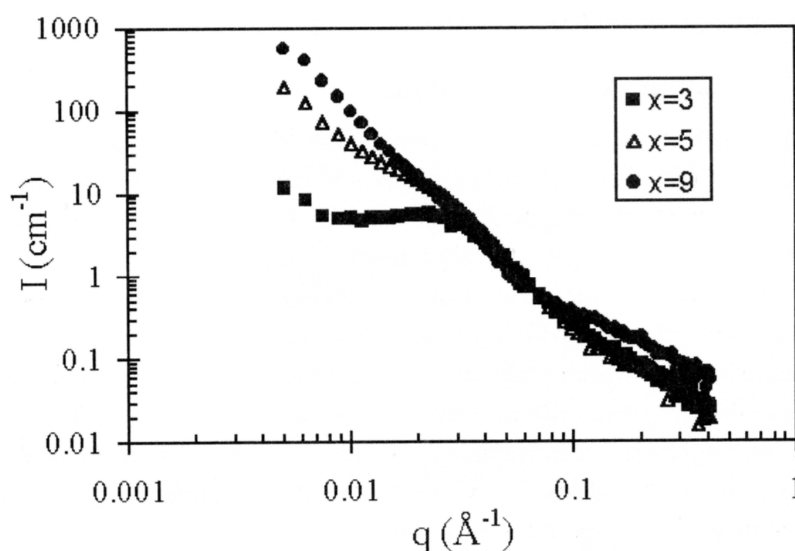


Figure 1.18 : Spectre SANS de membranes PIs saturée d'eau avec X/Y=30/70 et pour différentes valeurs de X. La bosse ionomère est plus marquée pour les faibles longueurs de bloc hydrophile.

Figure issue de la référence 68.

Une caractéristique très intéressante apparaît lorsque l'on mesure le spectre de diffusion des PIs naphthaléniques en fonction de la quantité d'eau adsorbée dans le système : le spectre aux petits angles ne change pas de forme, seule l'intensité varie, proportionnellement à la quantité d'eau par suite de la variation de contraste attribuée au remplissage par l'eau de volumes libres. En particulier, le pic ionomère *ne se déplace pas vers les petits angles* comme c'est le cas dans le Nafion<sup>73</sup>. Cette observation indique qu'aucune réorganisation structurale n'accompagne le processus de sorption dans ces membranes. L'interprétation avancée est que l'eau adsorbée remplit peu à peu les porosités créées lors du procédé de fabrication par

\* La loi de Porod prédit une évolution de l'intensité diffusée variant comme  $Q^{-4}$  dans le cas d'une interface franche poreux/matrice.

(71) Lindner, P.; Zemb, T. *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*; NORTH-HOLLAND, 1991.

(1) Schlick, S. *Ionomers: Characterization, Theory and Applications*; CRC press: Boca Raton, 1996.

(72) Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M. *Polymer* **2001**, *42*, 359.

(73) Essafi, W.; Gebel, G.; Mercier, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1431.



l'évaporation de solvant (laissant derrière lui une grande quantité de volumes accessibles ensuite à l'eau d'hydratation). Cette porosité reste présente dans le système grâce à la grande rigidité du polymère et à sa température de transition vitreuse élevée.

Une *anisotropie structurale* est révélée par des expériences microSAXS<sup>74</sup> (ID13 ESRF). Grâce à une grande focalisation du faisceau des rayons X incidents, la structure a pu être étudiée dans le plan de la membrane et dans son épaisseur (voir Figure 1.19). Deux observations expérimentales indiquent que la structure possède un caractère anisotrope : (i) le pic ionomère se déplace vers les petites valeurs de  $Q$  dans la configuration parallèle et (ii) un pic de Bragg apparaît aux plus grands angles, à  $Q=0.45 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce dernier pic traduit une isotropie structurale dans la configuration parallèle et une anisotropie dans la configuration transverse. L'hypothèse d'une fluctuation de densité électronique le long des chaînes de polymère, ou d'une orientation des chaînes perpendiculairement au plan de la membrane si le pic de corrélation est lié à la distance entre chaînes, a été émise. La position du pic correspond à une distance moyenne de l'ordre de  $15 \text{ \AA}$ .

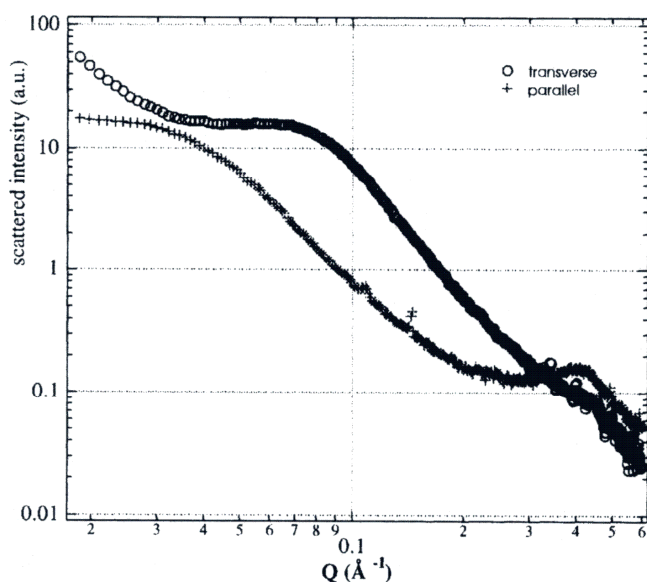


Figure 1.19 : Spectres de diffusion d'une membrane PI3 avec  $X=3$  et  $X/Y=30/70$  obtenus par microSAXS dans le plan de la membrane (transverse) et perpendiculairement à la membrane (parallèle). Ces spectres révèlent une anisotropie structurale visible aux petits angles avec un déplacement de la bosse ionomère et aux grands angles avec l'apparition d'un pic de Bragg à  $Q=0.45 \text{ \AA}^{-1}$ .

Figure issue de la référence 74.

L'ensemble des données révèle une morphologie anisotrope en accord avec une structure en feuillets, ces derniers étant empilés selon l'épaisseur de la membrane (Figure 1.20).

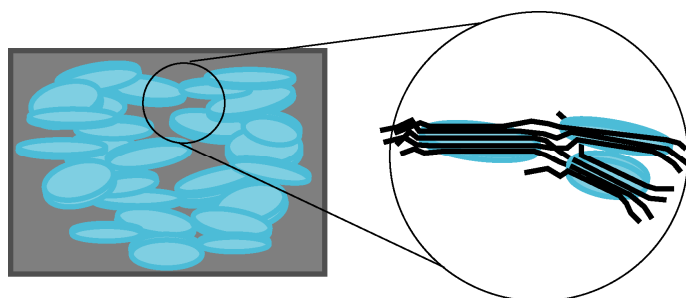


Figure 1.20 : Image de la structure anisotrope en feuillets de la membrane PI3 naphthalénique.

(74) Blachot, J.-F.; Diat, O.; Putaux, J.-L.; Rollet, A.-L.; Rubatat, L.; Vallois, C.; Müller, M.; Gebel, G. J. *Memb. Sci.* **2003**, *214*, 31.

Cette vision a été ensuite renforcée par des mesures RMN de forme de raie quadrupolaire des ions  $^{133}\text{Cs}^+$ ,  $^7\text{Li}^+$  et  $^{23}\text{Na}^+$  dans une membrane PIs avec  $X=9$ ,  $X/Y=1$ <sup>75</sup>. Ces expériences montrent en effet que les cations ressentent un gradient de champ électrique résiduel résultant de l'anisotropie de la distribution des charges aux alentours. Un ordre nématique microscopique des interfaces chargées est ainsi mis en évidence.

De plus, des clichés de microscopie électronique à balayage de membranes cryofracturées montrent également un grand niveau d'orientation de la structure à l'échelle *micrométrique*<sup>74</sup> et des images de microscopie à transmission de membrane ultrafines révèlent une structure lamellaire à une échelle de 50 à 100 nm<sup>74</sup>.

En résumé, la structure dans le plan des PIs naphthaléniques est isotrope tandis que celle dans l'épaisseur est fortement anisotrope. L'anisotropie structurale est observée expérimentalement dans une gamme importante : de la centaine d'angströms (orientation préférentielle des chaînes polymères) jusqu'à plusieurs micromètres (remontée aux petits angles anisotrope). **Comme dans le Nafion, la structure observée est donc multi-échelles.**

Il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle structural prenant en compte l'ensemble des informations recueillies par les expériences de diffusion de rayonnement et de microscopie. Cependant, quelques éléments clés peuvent être dégagés :

- les PIs naphthaléniques sont composés de domaines d'agrégats polymériques anisotropes arrangés en feuillets ou en lamelles et empilés selon l'épaisseur de la membrane ;
- l'organisation interne n'est pas (ou peu) modifiée par la présence d'eau ;
- les domaines ioniques constituants sont bien plus grands que ceux du Nafion ;
- l'interface entre phase polymérique et phase ionique est floue.

- **Sorption et gonflement**

Grâce à l'introduction de charges ioniques, les membranes PIs peuvent adsorber une grande quantité d'eau et un bon nombre de propriétés sont directement liées à la teneur en eau du système. Comme la quantité d'eau pouvant être introduite dépend de la teneur en groupe ionique (CEI) et de la densité du polymère, le paramètre adéquat pour décrire l'état de gonflement est le nombre de molécules d'eau par site ionique  $\text{SO}_3^-$  ( $\lambda$ ). Il apparaît dans les membranes PIs que les isothermes de sorption se superposent lorsqu'elles sont exprimées en fonction de  $\lambda$  et ce pour différentes structures chimiques et différentes masses équivalentes. Dans le cas des PIs naphthaléniques, la teneur en eau maximale atteinte pour des membranes plongées dans l'eau est typiquement de 18 à 19 molécules d'eau par site ionique dans la gamme  $1 \text{ méq/g} < \text{CEI} < 2 \text{ méq/g}$ <sup>68</sup>.

Durant le processus de sorption, la variation de volume est significativement plus petite que la variation de masse de la membrane. Ceci indique que la membrane à l'état sec présente des *porosités* qui se remplissent lors de la prise en eau. Cette observation est en accord avec les données précédentes de diffusion de rayonnement montrant des spectres homothétiques pour

---

(75) Rollet, A.-L.; Porion, P.; Delville, A.; Diat, O.; Gebel, G. *Magnetic Resonance Imaging* **2005**, *23*, 367.

(68) Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33.

différentes teneurs en eau. La porosité est évaluée à environ 15 % pour les PIs naphthaléniques<sup>68</sup>.

De plus, le gonflement macroscopique de la membrane est majoritairement observé dans l'épaisseur ce qui révèle une *anisotropie de gonflement*. Enfin, des mesures de sorption en fonction de la température montrent que la prise en eau est peu dépendante des conditions extérieures puisque seules de faibles variations sont observées pour des membranes plongées dans de l'eau à des températures variant de 25 à 100°C<sup>76</sup>.

- Sorption de l'eau vue par infrarouge

L'enregistrement des spectres infrarouge (IR) des membranes PIs (X=5, Y=5 et 11.6) sous forme acide et équilibrées à différentes teneurs en eau permet l'analyse *quantitative* des processus de sorption<sup>50,77,78</sup>. Les différentes étapes d'hydratation décrivent l'addition de molécules d'eau qui établissent des liaisons hydrogènes avec différents sites hydrophiles de la matrice. L'ionisation des groupes  $SO_3H$  constitue la première étape de la sorption. Les autres sites spécifiques sont identifiés comme étant les groupes carbonyles C=O et les atomes négatifs  $O^-$  des groupes  $SO_3^-$ . Après la phase d'ionisation des  $SO_3H$ , trois processus supplémentaires interviennent au fur et à mesure de la sorption : la solvataion des contre-ions, l'hydratation des groupes (carboxyles/carbonyles) des fonctions imides et la condensation de  $H_2O$  sur d'autres molécules d'eau.

Grâce à un très bon rapport signal sur bruit, chacun des phénomènes peut être quantifié dans ces matériaux, ce qui permet de reconstruire la courbe de sorption (Figure 1.21(a)) et proposer un scénario d'hydratation des membranes en fonction de l'humidité relative à laquelle est soumis le polymère (Figure 1.21(b)).

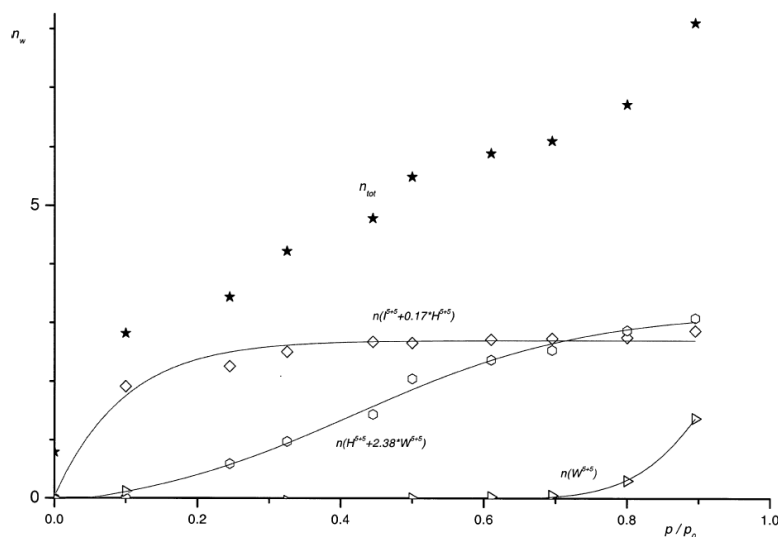


Figure 1.21 :

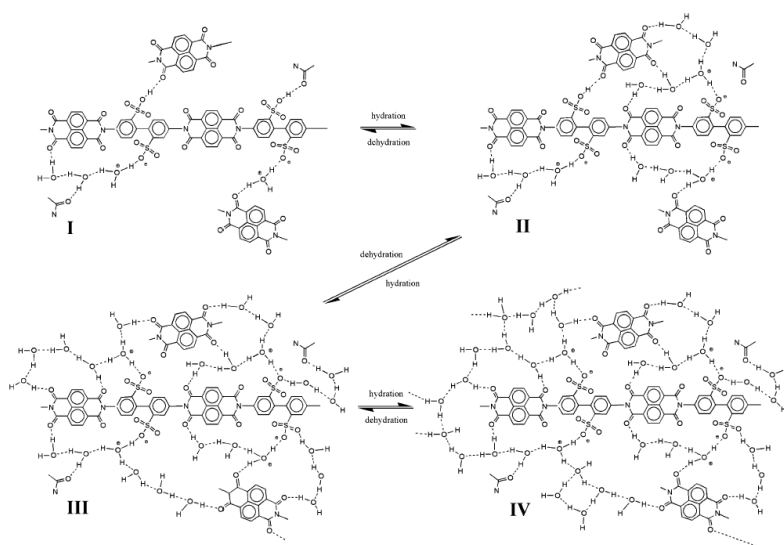
(a) : Isotherme de sorption (étoiles) reconstruite à partir des différents processus proposés par Maréchal *et al.*. Le premier processus (losanges) correspond à la solvataion des contre-ions, le deuxième (cercles) à l'hydratation des groupes carbonyles/carboxyles et le troisième (triangles) à la condensation de  $H_2O$  sur les molécules d'eau déjà présentes.

(76) Faure, S.; Cornet, N.; Gebel, G.; Mercier, R.; Pineri, M.; Sillion, B. Proceedings of the Second International Symposium On New Materials For Fuel Cells and Modern Battery Systems, July 6-10 1997, Montréal, Canada. p818.

(50) Maréchal, Y. *J. Mol. Struct.* **2004**, *700*, 217.

(77) Jamróz, D.; Maréchal, Y. *Ibid.*, *693*, 35.

(78) Jamróz, D.; Maréchal, Y. *J. Phys. Chem B* **2005**, *109*, 19664.



(b) : Scénario d’hydratation des membranes PIs (X=5, Y=5, 11.6). L’étape I correspond à la situation dans la membrane sèche. Les étapes II, III et IV se déroulent respectivement à des humidités relatives RH=0.15, 0.65 et 0.90.

Figures issues de la référence 78.

### 3.3. Conductivité protonique et diffusion de l’eau

- Conductivité

Une conductivité ( $\sigma$ ) élevée est nécessaire à l’application pile à combustible. Pour remplir le cahier des charges, la valeur de 0.1 S/cm est requise dans une large gamme de teneur en eau et de température. La détermination de la conductivité est délicate et il est souvent difficile de différencier les effets de structure chimique, de teneur en eau et de morphologie de ceux provenant des différents protocoles de mesure. On peut trouver par exemple des valeurs de  $\sigma$  variant de  $10^{-3}$  à plus de 1.5 S/cm pour différents types de PIs. La comparaison directe avec le Nafion dans les mêmes conditions de CEI, de teneur en eau et de température ne résout pas toujours le problème car les données peuvent différer à cause de l’effet du prétraitement des échantillons sur les propriétés de conduction protonique (séchage en température notamment).

De manière générale cependant, la conductivité est plus faible dans les PIs que dans le Nafion pour des masses équivalentes identiques<sup>68</sup>. La conductivité des PIs (X=5, X/Y=30/70) sous forme acide (le contre-ion est  $H^+$ ) a été mesurée en fonction de la quantité d’eau adsorbée dans la membrane<sup>68</sup> (Figure 1.22).

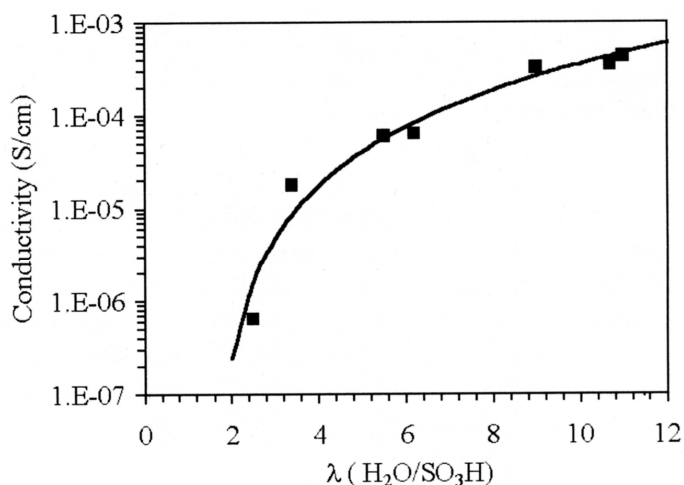


Figure 1.22 : Conductivité de la membrane PIs (X=5, X/Y=30/70) en fonction de la quantité d’eau adsorbée  $\lambda$ .

Figure issue de la référence 68.

La variation de  $\sigma$  est très brusque à faible  $\lambda$  et un minimum de  $\lambda \sim 2$  molécules d'eau par site ionique est nécessaire pour mesurer une conductivité de valeur significative. Sur toute la gamme d'hydratation, la conductivité reste inférieure à celle du Nafion d'un facteur dix environ (voir Figure 1.10 pour le Nafion). La conductivité des ions ammonium de différentes tailles a également été mesurée afin de tester l'éventualité d'une taille limite pour le transport ionique. Les résultats suggèrent qu'un minimum de 20 Å entre deux domaines ioniques est nécessaire.

Blachot *et al.*<sup>70,74</sup> ont mesuré la conductivité ionique des PIs pour une taille de séquence ionique fixée ( $X=5$ ) et en variant la taille du bloc non sulfoné, c'est-à-dire en variant la masse équivalente (Figure 1.23).

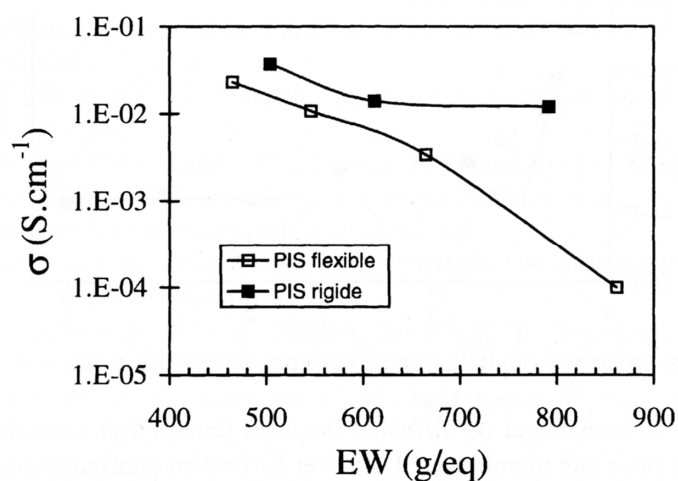


Figure 1.23 : Conductivité des membrane PIs naphthaléniques (PIs rigide) en fonction de la masse équivalente ( $X=5$ ). Les PIs flexibles correspondent à une autre famille de PIs ne présentant pas d'anisotropie structurale.

Figure issue de la référence 70.

La mesure est faite sur des membranes saturées d'eau. La conductivité de ces membranes (légendées « PIs rigide » sur la figure) semble se stabiliser pour les grandes masses équivalentes (faible taux de charge) après une décroissance entre 500 et 600 g/eq. Pour un autre type de membrane, qui ne présente pas d'anisotropie structurale (« PIs flexible »), une décroissance exponentielle de  $\sigma$  en fonction de  $ME$  est observée. Les auteurs expliquent ce comportement par le fait qu'une structure lamellaire doit présenter un seuil de percolation à la conduction ionique faible et une conductivité ne diminuant en fonction de  $ME$  que sous l'effet de la diminution du nombre de porteurs.

#### • Diffusion à l'échelle micrométrique

Les coefficients d'autodiffusion de l'ion tétraméthyl ammonium  $N(CH_3)_4^+$  ont été mesurés dans une membrane PIs ( $X=9$ ,  $CEI=1.98$  méq/g) par RMN à gradient de champ pulsé sous écho de spin stimulé à température ambiante<sup>74</sup>. Les expériences ont été réalisées en plaçant l'échantillon dans le tube RMN sous forme d'un empilement de disques (configuration transverse) ou d'un rouleau de membrane (configuration parallèle). Les mesures sont faites

(74) Blachot, J.-F.; Diat, O.; Putaux, J.-L.; Rollet, A.-L.; Rubatat, L.; Vallois, C.; Müller, M.; Gebel, G. *J. Memb. Sci.* **2003**, *214*, 31.

(70) Diat, O.; Blachot, J.-F.; Rollet, A.-L.; Rubatat, L.; Vallois, C.; Müller, M.; Gebel, G. *J. Phys. IV France* **2002**, *12*, 2.

(74) Blachot, J.-F.; Diat, O.; Putaux, J.-L.; Rollet, A.-L.; Rubatat, L.; Vallois, C.; Müller, M.; Gebel, G. *J. Memb. Sci.* **2003**, *214*, 31.

avec le gradient de champ perpendiculaire (configuration transverse) ou parallèle (transverse) aux plans de la membrane, ce qui permet de tester l'anisotropie de diffusion (Figure 1.24).

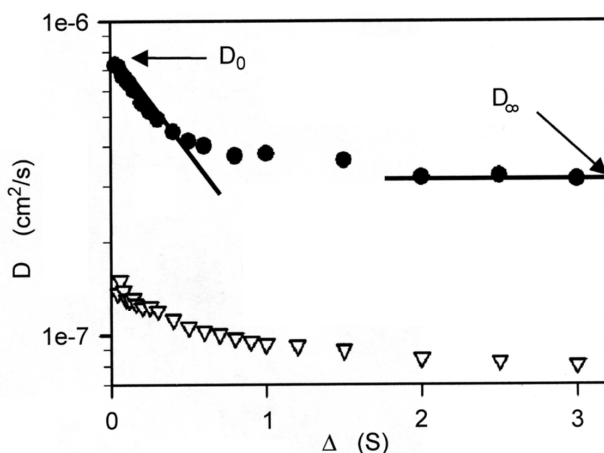


Fig. 8. Diffusion coefficient variation of tetramethylammonium ions as a function of the delay time for a sPI membrane ( $X = 9$  and IEC = 1.98 meq./g) in parallel (●) and transverse (▽) configurations.

Figure 1.24 : Coefficient d'autodiffusion de l'ion tétraméthyl ammonium en fonction du temps de diffusion  $\Delta$  pour les configurations transverses et parallèle (le gradient de champ magnétique est respectivement parallèle et perpendiculaire aux plans de la membrane).

Figure issue de la référence 74.

De plus, le coefficient de diffusion de l'ion a été mesuré en fonction du délai d'attente en l'absence de gradient de champ magnétique (temps de diffusion  $\Delta$ ). Cette méthode permet de sonder la diffusion en géométrie restreinte. Les mesures montrent que les coefficients de diffusion de l'ion tétraméthyl ammonium sont différents selon la configuration, le coefficient de diffusion à délai  $\Delta$  infini,  $D_\infty$ , étant environ quatre fois supérieur dans la configuration parallèle. Ce facteur indique l'existence d'une anisotropie de diffusion de cet ion, ce qui est en accord avec les données structurales. Dans les deux configurations, les coefficients de diffusion dépendent du temps de diffusion  $\Delta$ . Pour les délais courts, la molécule n'a en effet pas le temps d'explorer la structure et d'atteindre les parois des porosités. Le coefficient de diffusion  $D$  est alors un coefficient apparent. A de plus longs délais,  $D$  tend vers la valeur limite  $D_\infty$ , les effets de la structure étant alors moyennés. Un modèle prenant en compte les différents niveaux d'organisation du matériau est dès lors requis pour l'analyse du comportement de  $D$  pour les délais intermédiaires.

#### Remarques :

- pour la raie de l'eau, les auteurs ne mesurent pas de dépendance de la diffusion en fonction du temps de diffusion  $\Delta$ . L'eau ne subit donc pas de restriction due à la morphologie du matériau dans ces conditions expérimentales ;
- les coefficients d'autodiffusion de l'ion  $N(CH_3)_4^+$  dans les PIs considérés sont nettement plus faibles que celui de l'eau dans le Nafion.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans les PIs ( $D_s$ ) est dépendant de la CEI<sup>43</sup> (Figure 1.25).

(43) Hickner, M. A.; Pivovar, B. S. *Fuel Cells* **2005**, 5, 213.

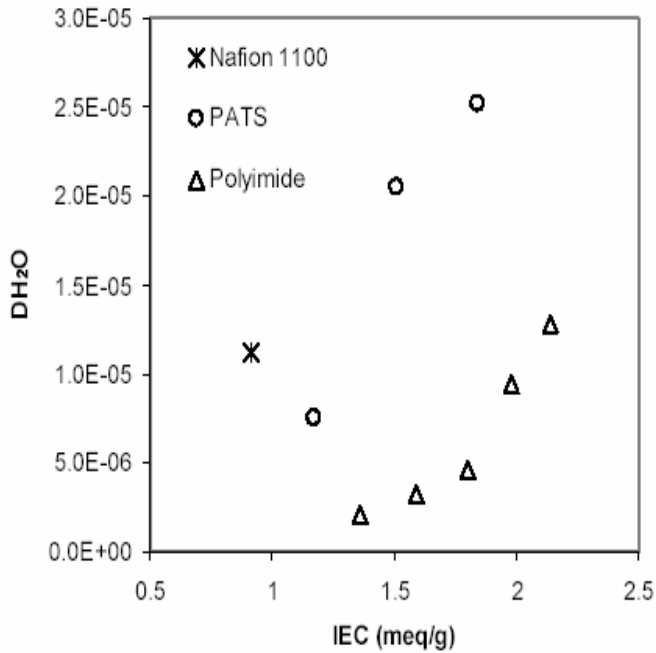


Figure 1.25 : Coefficient d'autodiffusion de l'eau (en  $cm^2/s$ ) dans la membrane polyimide sulfoné en fonction de la CEI, comparé à celle du Nafion 1100  $g/ég$  (CEI=0.91  $meq/g$ ). Les membranes sont totalement saturées d'eau, la mesure est faite à 30 °C. Dans la légende, PATS fait référence à la membrane poly(arylene thioether sulfone) sulfoné, autre famille de membranes alternatives.

Figure issue de la référence 79.

Plus la membrane est chargée (CEI élevée) et plus la diffusion est rapide. A taux de charge identique, elle est cependant beaucoup plus faible dans les PIs que dans le Nafion. **A notre connaissance, aucune mesure de  $D_s$  en fonction de  $\lambda$  n'a été faite jusqu'à présent dans les PIs.**

- Coefficient d'électro-osmose

Le nombre de molécules d'eau transportées par proton, représenté par le coefficient d'électro-osmose  $K$ , est compris entre 0.5 et 1 dans les PIs (saturés d'eau) pour des CEI entre 1 et 2  $meq/g$ <sup>79</sup>, à 60 °C. Pour comparaison,  $K$  vaut 3.5 dans le Nafion 117 à la même température.

(79) Hickner, M. A. Thèse de doctorat. Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

## 4. *Positionnement de l'étude et démarche expérimentale*

### 4.1. *Motivations*

L'eau, on l'a vu, est nécessaire au transport protonique dans les membranes ionomères : elle constitue le milieu dans lequel diffuse le proton. L'étude de la diffusion de l'eau dans les membranes est de ce fait primordiale dans le cadre de l'application PAC. L'étude des liens structure-transport est fondamentale pour dégager les contraintes morphologiques pouvant restreindre le mouvement de l'eau et la mobilité du proton, ou au contraire mettre en évidence les aspects qui leur sont favorables.

La démarche expérimentale que nous avons adoptée pour caractériser la dynamique de l'eau est double :

- d'une part, comparer deux matériaux d'intérêt technologique : le Nafion et le polyimide sulfoné.
- d'autre part, utiliser des techniques expérimentales complémentaires pour couvrir la gamme de temps et d'échelles caractéristiques la plus étendue possible.

### 4.2. *Nafion vs polyimides sulfonés*

Comparer deux membranes, c'est tenter de dégager les avantages et inconvénients liés à différents types de chimie ou de microstructure.

Le Nafion est une référence, les polyimides sulfonés font partie d'une nouvelle génération de membranes développées pour le remplacer, ou au moins l'égaliser à moindre coût. Nous savons que :

- les deux structures sont mal connues et **multi-échelles** ;
- le Nafion **gonfle** plus que les polyimides ;
- l'eau **ne mouille pas** le squelette perfluoré, tandis qu'il existe des sites hydrophiles le long des chaînes dans les polyimides ;
- la **taille des domaines ioniques** est de l'ordre de 40 Å dans le Nafion, 400 Å dans le polyimide ;
- il existe certainement des **porosités** préexistantes dans le polyimide ;
- la structure, le gonflement et la diffusion de l'eau dans le polyimide sont **anisotropes**, ce qui n'est pas le cas du Nafion ;
- le **coefficient d'autodiffusion de l'eau** dans le Nafion est un ordre de grandeur supérieur à celui du polyimide, dans les membranes saturées d'eau ;
- il existe **deux types d'eau** dans le Nafion ;
- **l'interface eau-matrice** est floue dans le polyimide ;
- toutes les propriétés sont affectées par  $\lambda$  dans les deux cas.



Enfin, une dernière constatation : comme le montre la courbe de conductivité comparée des deux membranes <sup>31,68</sup> (Figure 1.26), **le Nafion conduit beaucoup mieux que le polyimide.**

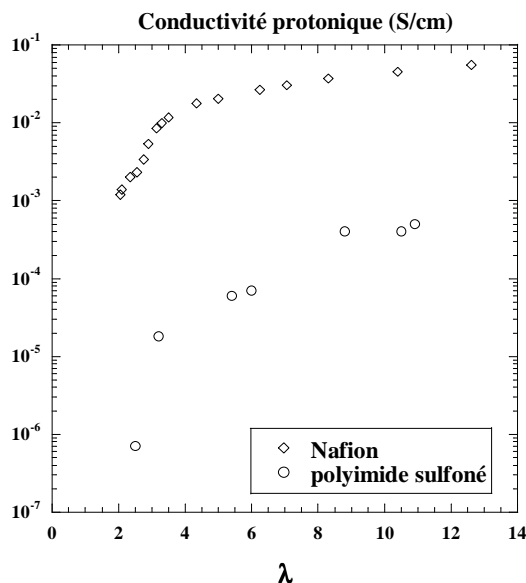


Figure 1.26 : Comparaison de la conductivité protonique du Nafion 112 et du polyimide X=5, Y=5, CEI=1.26 méq/g.

Données issues des références 31 et 68 pour le Nafion et le polyimide respectivement.

Finalement, la question que nous nous posons est donc assez simple : comment comprendre cette courbe de conductivité ? En d'autres termes, pourquoi le Nafion est-il le meilleur ? (ou, réciproquement, qu'est-ce qui pilote la conductivité dans le polyimide et fait que les performances demeurent inférieures ?).

D'un point de vue physique, ces questions se traduisent par la nécessité d'étudier les conséquences du confinement spatial de l'eau sur sa dynamique.

**Quelles sont les échelles du ralentissement des mouvements de diffusion d'une molécule d'eau ?**

Autrement dit, quels sont les verrous à la conduction : interactions locales avec les charges, diffusion confinée, diffusion d'un pore à un autre, remplissage de porosités ou connectivité de clusters, établissement d'un réseau de liaisons hydrogènes, diffusion à l'échelle des surstructures, joints de grains entre zones amorphes ou cristallines ?

Comment ces échelles varient-elles avec le degré d'hydratation ?

### 4.3. Combiner les techniques

Nous avons retenu que, dans les membranes ionomères considérées :

- le paramètre clé gouvernant les propriétés essentielles (conductivité et sorption) est la quantité d'eau contenue dans le système ( $\lambda$ ).
- agir sur  $\lambda$ , c'est agir sur (i) la sorption, (ii) la structure et donc (iii) les propriétés dynamiques du solvant.
- la structure polymérique est multi-échelles.
- par conséquent, **la dynamique aussi sera multi-échelles.**

(31) Sone, Y.; Ekdunge, P.; Simonsson, D. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.

(68) Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33.

Compte tenu de ces observations simples, nous choisissons de faire de  $\lambda$ , **nombre de molécules d'eau par site ionique**  $SO_3^-$  le paramètre central d'une étude **multi-échelles** de la **dynamique** de l'eau dans les deux membranes qui nous intéressent. Pour ce faire, nous avons employé de manière combinée :

*- La diffusion quasi-élastique des neutrons.*

Au début de la thèse, seule une étude par diffusion quasi-élastique des neutrons était recensée dans le Nafion. Elle concernait un échantillon complètement hydraté. Aucune étude n'avait été faite en fonction de  $\lambda$ . Le choix s'est porté sur cette technique pour accéder, à l'échelle moléculaire, aux temps les plus élémentaires des processus dynamiques. Typiquement, les temps d'observation s'étalent de la picoseconde à la nanoseconde.

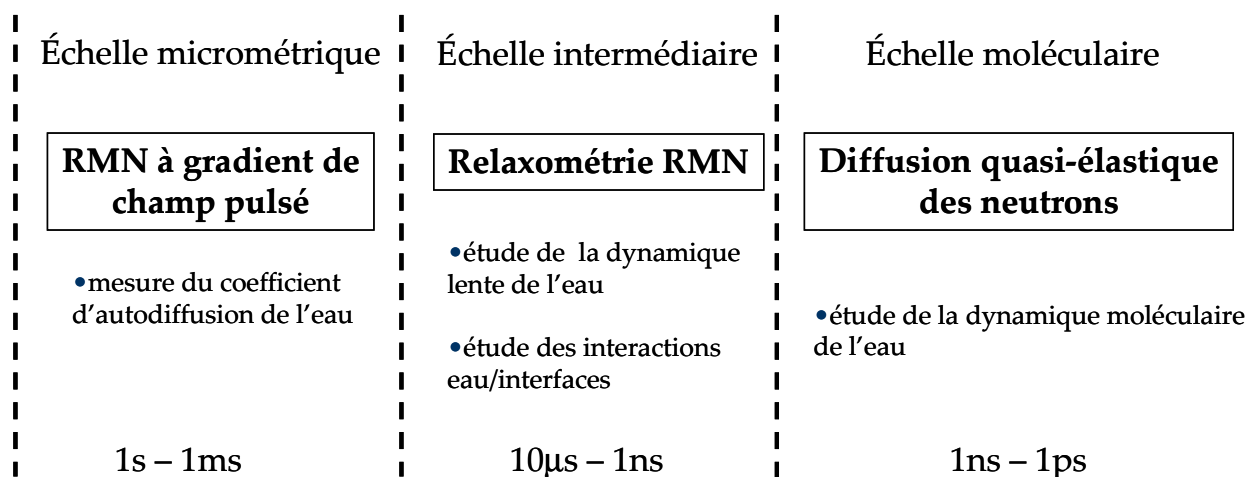
*-La RMN à gradient de champ pulsé.*

Il s'agit d'une technique classique utilisée pour mesurer le coefficient d'autodiffusion de l'eau à l'échelle micrométrique. Les temps associés vont d'une fraction de microsecondes à quelques millisecondes.

*-La relaxométrie RMN.*

Cette technique, relativement récente, permet l'étude de dynamiques « lentes » (par rapport à celles observées sur quelques picosecondes) et donne accès aux phénomènes d'interfaces, c'est-à-dire aux interactions surface/solvant. Son utilisation permet de « couvrir » la zone temporelle entre QENS et la RMN à gradient de champ pulsé, typiquement entre la nanoseconde et la microseconde.

Le schéma suivant résume la complémentarité des trois techniques pour couvrir une gamme de temps très étendue, typiquement de  $1ps$  à  $1s$ .

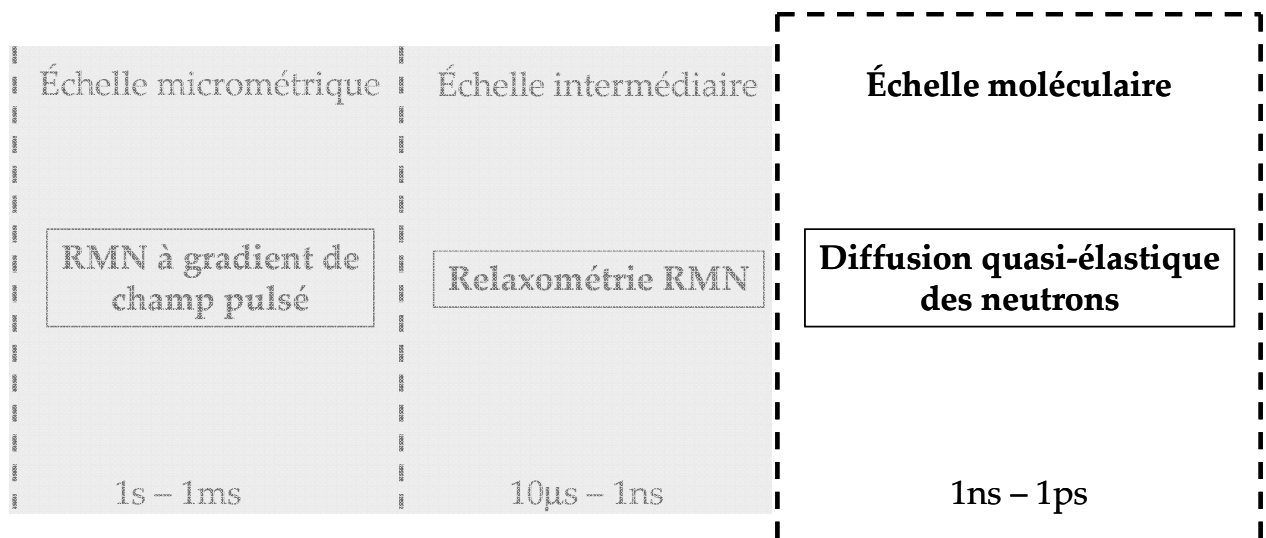




# Chapitre 2

## Dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire.

La diffusion quasi-élastique des neutrons est adaptée à l'étude de la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire, en particulier dans des géométries confinées. Elle permet notamment d'identifier les mécanismes de la diffusion translationnelle, et d'obtenir les paramètres moléculaires associés : temps caractéristiques (dans la gamme de la picoseconde à la nanoseconde), taille de confinement, coefficient de diffusion. Dans les membranes ionomères, ces informations manquent et sont nécessaires à la compréhension des phénomènes de transport. Dans le cas du Nafion, nous avons mis en place une approche basée sur (i) la sélection de conditions expérimentales particulières permettant d'étendre la gamme temporelle d'observation des mouvements et (ii) l'analyse des spectres expérimentaux avec un modèle prenant en compte à la fois le confinement, le processus élémentaire de la diffusion par sauts, et une éventuelle diffusion à longue distance. Nous apportons une attention particulière dans ce chapitre aux détails de la préparation des expériences et du traitement des données du Nafion en fonction de son état d'hydratation. L'étude des polyimides sulfonés est, quant à elle, plus qualitative.



<i>Introduction</i> .....	- 49 -
<b>1. Les apports de la technique QENS</b> .....	<b>- 49 -</b>
<b>2. Dynamique de l'eau libre et de l'eau confinée</b> .....	<b>- 53 -</b>
2.1. Eau libre .....	- 53 -
2.2. Eau confinée .....	- 54 -
<b>3. Dynamique de l'eau dans le Nafion : partie expérimentale</b> .....	<b>- 57 -</b>
3.1. Choix des instruments .....	- 58 -
3.2. Préparation et conditionnement des échantillons .....	- 59 -
3.3. Contrôle et détermination de la quantité d'eau .....	- 62 -
3.4. Regroupement des données et traitement des spectres QENS .....	- 67 -
<b>4. Dynamique de l'eau dans le Nafion : modélisation et analyse</b> .....	<b>- 67 -</b>
4.1. Modèle gaussien de diffusion translationnelle .....	- 68 -
4.2. Analyse des données brutes .....	- 76 -
4.3. Fonction de diffusion intermédiaire incohérente totale .....	- 81 -
4.4. Procédure d'ajustement .....	- 85 -
4.5. Qualité des ajustements .....	- 89 -
4.6. Résultats : paramètres de la diffusion moléculaire de l'eau .....	- 95 -
4.7. Discussion .....	- 99 -
<b>5. Les membranes polyimides sulfonés (PIs)</b> .....	<b>- 110 -</b>
5.1. Les expériences QENS .....	- 110 -
5.2. Dynamique locale confinée : expérience de temps de vol .....	- 111 -
5.3. Dynamique « lente » : expérience test de rétrodiffusion. ....	- 118 -
5.4. Effet de la CEI .....	- 122 -

## ***Introduction***

Des campagnes de mesures de diffusion de neutrons ont été menées pour le Nafion et les polyimides sulfonés (PIs), avec toutefois deux différences significatives :

- Les mesures quasi-élastiques effectuées sur le Nafion sont plus complètes (plusieurs séries d'expériences, plusieurs spectromètres) ; la caractérisation fine de la structure et de l'état d'hydratation également. Dans le cas des PIs, seule une campagne expérimentale sur un spectromètre de temps de vol a été effectuée, ce qui limite considérablement les capacités d'analyse des données.

- Le traitement des données du Nafion est effectué de manière *quantitative* avec un modèle de diffusion locale et à longue distance, tandis que l'approche pour les PIs est plus *qualitative*.

Par conséquent, ce chapitre s'articule de la manière suivante :

- Nous présentons d'abord les apports de la technique de diffusion quasi-élastique des neutrons, en particulier pour les systèmes hydrogénés comme les membranes hydratées. Le cas de l'eau libre est rappelé. Les modifications induites par le confinement de l'eau dans une matrice sont brièvement décrites.

- Le protocole expérimental complet – appliqué au Nafion – est ensuite détaillé. Le modèle de diffusion translationnelle utilisé pour décrire les données du Nafion est présenté. Les spectres expérimentaux sont qualitativement discutés, puis la procédure d'ajustement totale est expliquée. Enfin, nous présentons et discutons les résultats obtenus, c'est-à-dire l'évolution des paramètres moléculaires de la diffusion en fonction de la quantité d'eau adsorbée.

- En dernier lieu, nous abordons le cas des polyimides sulfonés, en précisant en quoi les protocoles de mesure ou d'analyse sont modifiés par rapport au Nafion.

### ***1. Les apports de la technique QENS***

La diffusion des neutrons est une technique spectroscopique basée sur la mesure du moment et de l'énergie des neutrons diffusés par les noyaux atomiques des molécules constituant l'échantillon. La longueur d'onde incidente des neutrons ( $\lambda_{inc} \approx 1-10 \text{ \AA}$ ) est particulièrement bien adaptée à l'étude de la matière condensée puisqu'elle est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. De plus, leur énergie ( $E \approx 2 \text{ meV}$  à  $T \approx 25 \text{ K}$  ;  $E \approx 26 \text{ meV}$  à  $T \approx 300 \text{ K}$ ) est comparable aux énergies mises en jeu dans les mouvements et les excitations moléculaires <sup>1,2</sup>.

Pour une présentation complète de la théorie de base de la diffusion neutronique et, plus précisément, de la technique de diffusion quasi-élastique, le lecteur est invité à se référer à l'Annexe 1. Nous donnons ici une description *succincte et didactique*, ne rappelant que les notions principales permettant d'aborder ensuite la démarche et les résultats qui sont présentés dans ce chapitre.

---

(1) Bée, M. *Quasielastic neutron scattering*; Adam Hilger: Bristol and Philadelphia, 1988.

(2) *Diffusion quasi-élastique des neutrons*; J. Phys. IV France: Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique, 2000; Vol. 10.

- Principe

Dans une expérience typique, un faisceau monochromatique de neutrons de longueur d'onde incidente  $\lambda_{inc}$  est envoyé sur le matériau étudié. Les neutrons diffusés sont collectés à différents angles, ils ont échangé à la fois leur moment et leur énergie avec l'échantillon. On note  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  le transfert de moment, appelé vecteur de diffusion, et  $\hbar\omega = E_i - E_f$  le transfert d'énergie. Les indices  $i$  et  $f$  se rapportent respectivement aux états initiaux et finaux des neutrons diffusés.

- Expériences de diffusion élastique et inélastique

Il existe deux grandes catégories de mesures :

- La diffusion **inélastique** des neutrons. La fonction de diffusion mesurée est notée  $S(Q, \omega)$ . Elle contient l'information sur les processus dynamiques de la matière, et notamment les mouvements les plus énergétiques comme les vibrations. La diffusion **quasi-élastique (QENS)** restreint la gamme de transfert d'énergie à quelques  $meV$ , ce qui correspond aux mouvements de relaxation ou de diffusion. C'est la technique que l'on utilise quand on étudie les *mouvements de translation ou de rotation des molécules*.

- La diffusion **élastique** résulte de l'interaction neutron-matière sans échange d'énergie ; elle renseigne sur l'organisation structurale dans les matériaux. La fonction mesurée,  $S(Q)$ , est appelée facteur de structure. Du point de vue mathématique, il s'agit de l'intégrale sur l'énergie de la fonction totale  $S(Q, \omega)$ . Les expériences sont alors des expériences de **diffraction** des neutrons.

- Diffusion cohérente et incohérente

La fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  est proportionnelle à un terme dit de *contraste* entre les atomes diffusants. Chaque atome est caractérisé par deux propriétés nucléaires : la longueur de diffusion cohérente  $b^{coh}$  et incohérente  $b^{incoh}$ . La diffusion *cohérente (incohérente)* traduit l'existence de processus *collectifs (individuels)*. Certaines techniques expérimentales sont développées pour privilégier l'une ou l'autre, afin de sélectionner les mécanismes. Ainsi l'hydrogène est un diffuseur incohérent naturel : son  $b^{incoh}$  est typiquement un ordre de grandeur supérieur à celui de tous les autres atomes. Si la matière est constituée d'atomes  $i$  et d'atomes  $j$ , on n'aura de signal par diffusion de neutrons que si la différence  $b_i - b_j$  est significative. Le cas du Nafion est en ceci particulièrement intéressant et adapté aux techniques neutroniques, puisque le contraste entre les différents atomes du squelette (C, F, S, O) et l'atome d'hydrogène H est élevé. Dans le Nafion, où le squelette perfluorocarboné ne contient pas du tout de protons, tout le signal quasi-élastique récolté proviendra donc des contre-ions  $H^+$  (si le Nafion est échangé sous forme acide) et surtout des molécules d'eau adsorbées dans le matériau. La situation, d'un point de vue expérimental, est idéale puisque on attribuera sans ambiguïté la composante quasi-élastique des spectres à la dynamique individuelle de l'eau. Le cas des PIs est plus complexe, du fait de leur structure chimique qui contient beaucoup de protons.

- Un spectre quasi-élastique (Figure 2.1)

Un spectre quasi-élastique représente un nombre de neutrons comptés en fonction du transfert d'énergie, à une valeur de  $Q$  donnée. Typiquement, il se compose de deux parties :

- Un pic central, dont la forme est celle de la fonction de résolution instrumentale. Il correspond principalement aux neutrons qui n'ont pas échangé d'énergie avec les atomes de l'échantillon (processus élastique) et quantifie donc le nombre d'atomes « immobiles » à l'échelle de la mesure, c'est-à-dire en général la réponse « structurale » du système. Il peut contenir également des composantes dynamiques, comme on le verra par la suite.

- Un signal quasi-élastique de part et d'autre du pic central, correspondant aux neutrons ayant perdu ou gagné de l'énergie avec les atomes de l'échantillon (processus quasi-élastique), et traduisant l'existence des processus dynamiques.

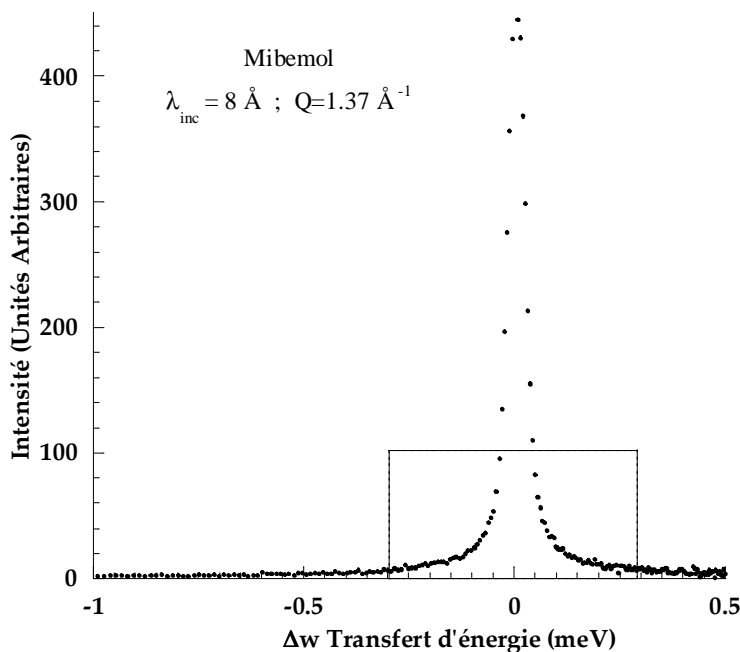


Figure 2.1 : Spectre de diffusion quasi-élastique typique dans la membrane Nafion enregistré à  $Q = 1.37 \text{ \AA}^{-1}$  sur le spectromètre Mibemol.

Les neutrons ayant traversé l'échantillon sans échanger d'énergie participent à l'intensité élastique à  $\Delta\omega = 0$ . Les neutrons ayant échangé peu d'énergie avec l'échantillon participent à l'élargissement quasi-élastique. La zone quasi-élastique est ici entourée d'un rectangle.

La fonction totale  $S(Q, \omega)$  s'écrit ainsi de manière très générale :

$$S(Q, \omega) = S(Q, \omega = 0) + S_{\text{dynamique}}(Q, \omega)$$

Notons que la partie élastique due à la réponse de la matrice, même si elle ne présente pas d'intérêt en tant que telle, doit être évaluée correctement car elle est nécessaire à l'analyse des composantes quasi-élastiques.

• Temps caractéristique

La composante quasi-élastique  $S_{\text{dynamique}}(Q, \omega)$  peut souvent, pour les besoins d'une analyse qualitative, être approximée par une Lorentzienne dont la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM\*) est notée  $\Gamma$ .  $\Gamma$  est inversement proportionnel au temps caractéristique  $\tau$  de la dynamique observée : plus un signal quasi-élastique est large, plus les mouvements correspondants sont rapides. Evidemment, dans un système complexe, il est possible qu'il y ait plusieurs types de dynamiques et donc plusieurs composantes quasi-élastiques. Dans ce cas, on ne peut raisonner aussi simplement. Notons que la gamme de temps « accessibles » sur un spectromètre donné est définie par la largeur de la fonction de résolution,  $\Delta E$ .

---

\* Half Width at Half Maximum



- Facteur de structure élastique incohérent (EISF)

L'EISF quantifie les variations relatives de l'intensité élastique et de l'intensité quasi-élastique. Il s'agit d'une fonction utilisée notamment pour caractériser la géométrie d'un confinement, comme on le verra dans la section suivante. On peut écrire la fonction de diffusion dynamique sous une forme commode, qui permet de distinguer le pic delta modulé par l'EISF de la contribution quasi-élastique à proprement parler :

$$S_{\text{dynamique}}(Q, \omega) = EISF \delta(\omega) + S_{\text{quasi-él}}(Q, \omega)$$

- Modélisation

La diffusion des neutrons est une méthode dite indirecte : on mesure la transformée de Fourier des fonctions de corrélation de position des atomes ( $G(\vec{r}, t)$ ). Un modèle pour la distribution et/ou le déplacement des atomes est donc toujours nécessaire pour interpréter les données. Le modèle détermine la fonction de diffusion théorique  $S(Q, \omega)$  qui est comparée au spectre expérimental. Dans certains cas, comme pour le Nafion, on peut préférer évaluer la fonction de diffusion dite intermédiaire  $I(Q, t)$  plutôt que  $S(Q, \omega)$ . L'évolution de la largeur quasi-élastique et des intensités élastiques et quasi-élastiques permet d'obtenir, à travers le modèle considéré, les paramètres des mouvements moléculaires.

D'un point de vue pratique, voici ce que l'on peut retenir de cette brève introduction, et qui nous sera utile pour les expériences sur les membranes ionomères :

- S'il existe un signal quasi-élastique, il existe alors des atomes **mobiles** dans l'échantillon étudié (dans la gamme temporelle de l'expérience, fixée par la résolution  $\Delta E$ ).
- L'atome d'**hydrogène** est un très bon diffuseur **incohérent**.
- L'inverse de la **largeur** du signal quasi-élastique renseigne sur le **temps caractéristique** des mouvements moléculaires.
- Les caractéristiques de la dynamique (temps élémentaires, géométrie, coefficients de diffusion) sont obtenus par l'ajustement des données, et en particulier du signal quasi-élastique, avec un **modèle** adapté.
- Le **pic élastique** provient majoritairement de la matrice polymère (atomes immobiles). Mais il peut contenir aussi (i) une partie du signal dynamique (pic  $\delta(\omega)$  modulé par l'EISF) et (ii) un signal quasi-élastique non résolu (c'est-à-dire des mouvements trop lents pour être détectés). Ce dernier point n'est pas anecdotique : il explique en particulier les stratégies qui amènent à choisir un spectromètre plutôt qu'un autre.
- La part d'**intensité élastique due au polymère** doit être évaluée avec précaution, et si possible mesurée expérimentalement de manière indépendante.

## 2. Dynamique de l'eau libre et de l'eau confinée

En plus des informations dynamiques qu'elle fournit, la diffusion quasi-élastique des neutrons permet de caractériser l'état de confinement d'un fluide. Deux situations très différentes peuvent être ainsi différenciées :

- le fluide n'est pas confiné (dynamique libre) ;
- le fluide est confiné (la mobilité est restreinte).

### 2.1. Eau libre

Le spectre de l'eau liquide libre est constitué de deux composantes quasi-élastiques<sup>3</sup>. La première provient de l'autodiffusion des atomes H (processus translationnel) et la seconde de la réorientation de la molécule d'eau (processus rotationnel). Si on considère ces deux processus comme indépendants — hypothèse qui suppose que les molécules d'eau se réorientent de manière indépendante et qui exclue les processus coopératifs —, on peut analyser les données QENS de manière analytique et caractériser chacune des composantes quasi-élastiques :

- **Le mécanisme translationnel :**

La diffusion translationnelle est décrite par un mécanisme de diffusion par sauts des protons d'un site équivalent à un autre. Le signal quasi-élastique correspondant est une Lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  dépendante de  $Q$  selon la relation  $\Gamma(Q) = D_{eff} Q^2$ , où  $D_{eff}$  est un coefficient de diffusion effectif dans lequel sont introduits la durée du processus de saut  $\tau_0$  et le coefficient d'autodiffusion macroscopique  $D$  :

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + DQ^2 \tau_0}$$

Pour les grandes valeurs de  $Q$ , l'élargissement quasi-élastique dévie de la loi de Fick  $\Gamma(Q) = DQ^2$  (obtenue si l'on considère une diffusion pour laquelle  $\tau_0$  est nul) et sature à une valeur donnée par  $\Gamma(Q \rightarrow \infty) = 1/\tau_0$ . A 20°C,  $\tau_0$  est estimé à 1.25 ps<sup>4</sup>. Le coefficient de diffusion  $D$  est identique au coefficient de diffusion macroscopique mesurable par exemple par RMN à gradients de champ pulsés et vaut  $D = 2.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  à 20°C. La quantité  $L = \sqrt{6D\tau_0}$  représente la distance caractéristique de saut et vaut 1.29 Å à 20°C, valeur proche de la distance H-H dans la molécule d'eau.

- **Le mécanisme rotationnel :**

La diffusion rotationnelle correspond à la rotation de la molécule d'eau autour de son axe, et est décrite par le modèle de Sears<sup>5</sup>. La fonction de diffusion intermédiaire s'écrit, en se limitant aux trois premiers termes :

---

(3) Chen, S.-H.; Teixeira, J.; Nicklow, R. *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 3477.

(4) Teixeira, J.; Bellissent-Funel, M.-C.; Chen, S.-H.; Dianoux, A. J. *Ibid.* **1985**, 31, 1913.

(5) Sears, V. F. *Can. J. Phys.* **1966**, 44, 1279.

$$I_{rot}(Q, t) = j_0^2(Qa) + 3j_1^2(Qa) \exp\left(-\frac{t}{3\tau_1}\right) + 5j_2^2(Qa) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$

où les  $j_i$  sont les fonctions de Bessel à l'ordre  $i$  et  $a$  est la longueur de la liaison O-H dans la molécule d'eau, soit  $a=0.98\text{\AA}$ .  $\tau_1$  représente le temps de relaxation rotationnel et suit une loi d'Arrhenius en température.

La technique QENS permet d'établir le scénario des processus de la dynamique moléculaire de l'eau libre : lorsque trois des quatre liaisons hydrogène que peut engendrer une molécule d'eau sont rompues, une diffusion rotationnelle peut intervenir. Le temps de corrélation de ce processus rotationnel  $\tau_1$  est assimilé au temps de vie d'une liaison hydrogène. Si, à la suite de la rupture des liaisons hydrogènes, la molécule d'eau n'est plus liée à aucune autre molécule, elle peut alors diffuser vers un nouveau site dans lequel elle sera à nouveau liée par liaisons hydrogène avec les molécules d'eau voisines. Elle restera sur ce site pendant un temps  $\tau_0$ , appelé temps de saut (ou temps de résidence), avant de diffuser à nouveau.

## 2.2. Eau confinée

Le comportement dynamique de l'eau est fortement affecté dans le cas où elle est confinée. Les mouvements de rotation ou de translation décrits au paragraphe précédent sont « gênés » et en général ralentis par l'existence d'une interface, qui impose une contrainte géométrique et/ou porte des fonctions chimiques interagissant avec l'eau. La molécule d'eau ne peut plus diffuser que dans des volumes restreints. La fonction  $S(Q, \omega)$  est donc affectée, et les modèles classiques (de type mouvement diffusif aléatoire dans un milieu infini) ne sont plus applicables. Un modèle de diffusion moléculaire adapté à la situation du confinement doit être mis en place.

- Les informations sur la géométrie de la matrice sont accessibles *via* les variations relatives des intensités élastique et quasi-élastique, qui sont quantifiées par le facteur de structure incohérent élastique (EISF).

- La fonction  $S(Q, \omega)$  peut être calculée pour différentes géométries de confinement : des modèles de diffusion sur un segment<sup>6</sup>, dans un cercle<sup>7</sup>, un cylindre<sup>8</sup> ou une sphère<sup>9</sup> ont été très largement utilisés pour interpréter les données obtenues sur des molécules diffusant dans des matrices poreuses, des liquides super-refroidis ou des polymères<sup>10,11</sup>. Nous détaillons dans la suite la fonction  $S(Q, \omega)$  obtenue dans le cadre du modèle de *diffusion dans une sphère imperméable*, modèle qui a été utilisé dans les deux études QENS publiées dans le Nafion.

- **EISF**

Par définition, le facteur de structure élastique incohérent (EISF\*) est la *limite à temps infini* de la fonction de diffusion intermédiaire :  $EISF = I(\vec{Q}, t \rightarrow \infty)$ . Dans le cas où l'eau n'est pas confinée,  $I(Q, t)$  tend vers zéro à temps long si bien que l'EISF est nul (Figure 2.2). En revanche,

(6) Hall, P. L.; Ross, D. K. *Mol. Phys.* **1980**, *42*, 673.

(7) Dianoux, A. J.; Volino, F. *Ibid.* **1977**, *34*, 1263.

(8) Dianoux, A. J.; Pineri, M.; Volino, F. *Ibid.* **1982**, *46*, 129.

(9) Volino, F.; Dianoux, A. J. *Ibid.* **1980**, *41*, 271.

(10) Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering. *Physica B*; 1998; Vol. 241-243.

(11) Proceedings of the International Workshop on Dynamics in Confinement; *European Physical Journal E*, 2003.

quand l'eau est confinée, l'EISF est non nul, c'est une fonction qui dépend de  $Q$  et dont la forme est directement liée aux *paramètres géométriques des domaines de confinement* (taille et forme). En d'autres termes, l'EISF est le **facteur de forme** de la portion d'espace accessible à l'atome ou la molécule dont on étudie la dynamique<sup>12</sup>. Nous avons vu qu'il module en intensité le pic élastique  $\delta(\omega)$  du spectre de diffusion incohérente de l'eau confinée :

$$S(Q, \omega) = EISF \delta(\omega) + S_{quasi-él}(Q, \omega)$$

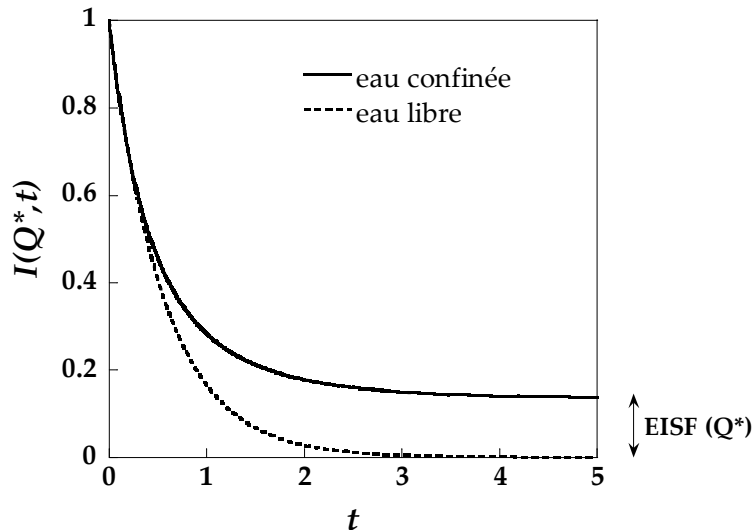


Figure 2.2: Représentation schématique de  $I(Q, t)$  pour une valeur  $Q=Q^*$  dans le cas de l'eau libre et de l'eau confinée.  $I(Q^*, t)$  tend rapidement vers 0 dans le cas de l'eau libre, alors que la limite à temps infini en présence de confinement est donnée par l'EISF à  $Q=Q^*$ .

Expérimentalement, on peut déterminer l'EISF en calculant le rapport de l'intensité élastique par la somme des intensités élastiques et quasi-élastiques :

$$EISF = I(Q, t \rightarrow \infty) = \frac{\text{Intensité Élastique}}{\text{Intensité Élastique} + \text{Intensité quasi-élastique}}$$

- **Diffusion localisée dans une sphère**

Le modèle de diffusion dans une sphère à parois imperméables<sup>9</sup> est depuis vingt ans l'un des modèles les plus couramment utilisés pour l'étude de matériaux poreux ou biologiques.

- Volino et Dianoux ont résolu les équations de Smoluchowski relatives au comportement d'une molécule dans un potentiel à symétrie sphérique. Ce potentiel est nul à l'intérieur de la sphère et infini à l'extérieur. Dans le cadre de ce modèle, la fonction de diffusion intermédiaire incohérente s'écrit :

$$I^{incoh}(Q, t) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{n=0}^{\infty} A_n^l(Q) \exp(-\lambda_n^l t)$$

où les  $A_n^l$  sont les facteurs de structure incohérents. Les valeurs des  $\lambda_n^l$  sont tabulées. Le terme  $A_0^0$  obtenu pour  $n=l=0$  correspond à la fonction EISF. Cette dernière s'écrit :

$$EISF = A_0^0(Q) = \left( \frac{3j_1(QR)}{QR} \right)^2$$

(12) Bée, M. *Physica B* **1992**, 182, 323.

(9) Volino, F.; Dianoux, A. J. *Mol. Phys.* **1980**, 41, 271.

où  $j_1$  est la fonction de Bessel d’ordre 1 et  $R$  le rayon de la sphère de confinement.

La fonction de diffusion incohérente  $S^{incoh}(Q, \omega)$ , obtenue par transformée de Fourier temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I^{incoh}(Q, t)$  s’écrit comme une série infinie portant sur les deux indices  $n$  et  $l$ .

$$S^{incoh}(Q, \omega) = A_0^0(Q)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{[l,n] \neq [0,0]} (2l+1)A_n^l(Q) \frac{(x_n^l)^2 D/R^2}{[(x_n^l)^2 D/R^2]^2 + \omega^2}$$

La composante quasi-élastique est donc la somme d’un pic élastique d’intensité modulée par l’EISF et d’une infinité de Lorentziennes d’intensités relatives données par les  $A_n^l(Q)$  (Figure 2.3).

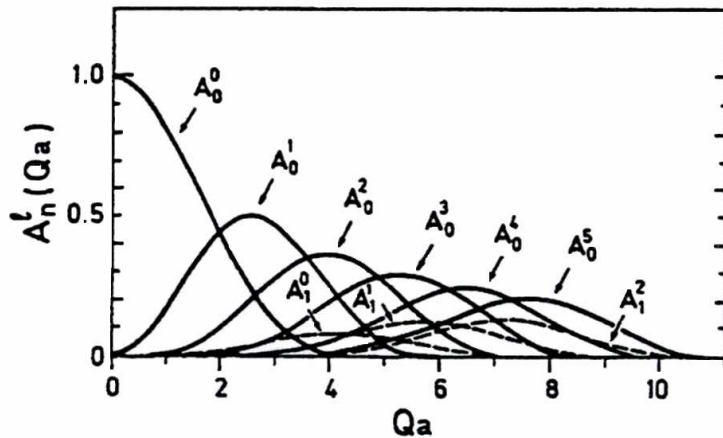


Figure 2.3 : Facteurs de structure calculés dans le cadre du modèle de diffusion dans une sphère de rayon  $R$  en fonction du produit  $QR$ . Le facteur de structure élastique incohérent (EISF) est donné par  $A_0^0$ .

Figure issue de la référence 9.

• L’évolution de la demi-largeur à mi-hauteur quasi-élastique totale  $\Gamma$  traduit la situation de confinement. Elle est comparée à l’élargissement obtenu dans le cadre des modèles de diffusion translationnelle de l’eau libre sur la Figure 2.4.

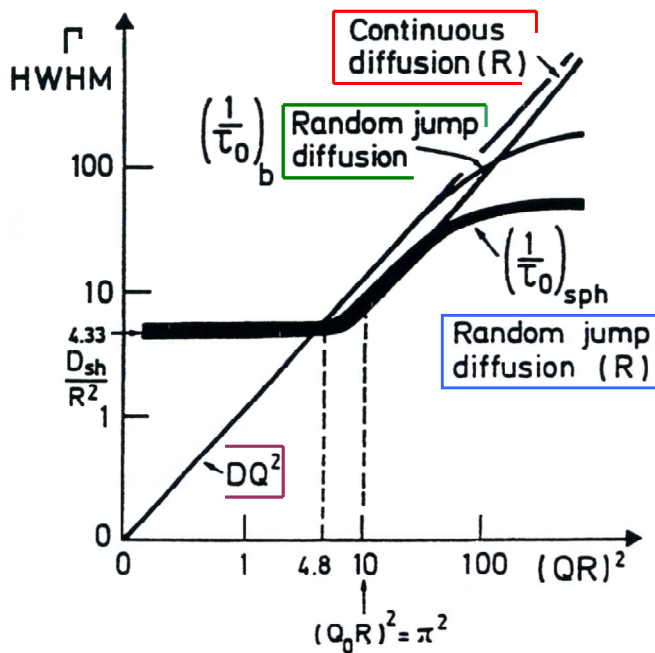


Figure 2.4: Demi-largeur à mi-hauteur de l’élargissement quasi-élastique exprimée en unités  $D/R^2$  en fonction de  $(QR)^2$  pour les différents modèles de diffusion translationnelle :

- diffusion continue Fickienne (loi en  $DQ^2$ ) ;  
diffusion dans une sphère de rayon  $R$ , avec (•) et sans (●) prise en compte de la durée finie du processus élémentaire de la diffusion (« random jump diffusion (R) » et « continuous diffusion (R) ») ;
- diffusion libre par sauts *i.e.* prise en compte de la durée finie  $\tau_0$  du processus élémentaire de la diffusion (random jump diffusion).

Figure issue de la référence 9.

Deux comportements asymptotiques (à petits  $Q$  et à grands  $Q$ ) sont séparés par une zone dite intermédiaire :

- à petits  $Q$ , l'élargissement  $\Gamma$  est constant et égal au rapport  $4.33D_{sh}/R^2$  où  $D_{sh}$  est le coefficient de diffusion local dans la sphère de confinement et  $R$  le rayon de la sphère ;

- à grands  $Q$ , l'introduction du temps élémentaire de saut  $\tau_0$  à travers le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff} = \frac{D_{sh}}{1 + D_{sh}Q^2\tau_0}$ , conduit à une saturation de  $\Gamma$  dont la valeur est donnée par  $\Gamma(Q \rightarrow \infty) = 1/\tau_0$ .

- dans la zone intermédiaire, la largeur augmente à partir de  $(QR)^2 = \pi^2$ , ce qui permet expérimentalement de déterminer le rayon  $R$  (lequel peut aussi être obtenu par l'analyse de l'EISF).

- Les conséquences sur les spectres quasi-élastiques du confinement de l'eau dans un volume sphérique de rayon  $R$  sont donc les suivantes :

- une intensité élastique importante apparaît pour les valeurs  $QR < 4$ . Pour  $QR > 4$ , l'intensité élastique diminue et la diffusion devient entièrement quasi-élastique ;

- l'élargissement quasi-élastique  $\Gamma$  est non nul pour  $Q \rightarrow 0$  et tend vers la limite  $\Gamma(Q \rightarrow 0) = D_{sh}/R^2$ .

Notons enfin que ce modèle de diffusion suppose des conditions aux limites strictes : la particule diffusant dans le volume de rayon  $R$  ne peut s'échapper en dehors de la sphère car le potentiel  $y$  est infini. Il s'agit donc d'un modèle de **diffusion locale** et la prise en compte d'une **diffusion à longue distance** doit être faite (si besoin) par l'intermédiaire d'un autre modèle, comme par exemple celui de diffusion libre (diffusion Fickienne). De plus, la géométrie sphérique imposée peut s'avérer contraignante lorsque l'étude se porte sur des matériaux désordonnés dans lesquels l'espace de confinement ne peut être défini de manière précise. L'étude de la dynamique de l'eau par QENS dans les membranes ionomères appartient à ce cas de figure ce qui nous a conduit à mettre au point un nouveau modèle, plus « souple », c'est-à-dire aux conditions aux limites moins contraignantes.

### 3. Dynamique de l'eau dans le Nafion :

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La dynamique de l'eau dans le Nafion est complexe, avec notamment plusieurs temps caractéristiques probablement associés aux différentes échelles d'espace contrôlant la structure. Par conséquent, un protocole de mesures incluant différentes résolutions instrumentales et l'utilisation conjointe de plusieurs spectromètres a été adopté dans le but de séparer les différentes contributions quasi-élastiques dans les spectres expérimentaux.

Par ailleurs, un soin particulier a été apporté (i) à la caractérisation de l'état d'hydratation réel des échantillons utilisés, *in situ* dans la cellule de mesure, et (ii) à la mesure des facteurs de structure de ces échantillons afin d'évaluer correctement l'intensité élastique qui sera à

prendre en compte dans la modélisation des données QENS. Pour ce faire, des mesures de diffraction aux petits angles (SANS\*) et aux grands angles (WANS\*\*) ont été effectuées simultanément aux expériences inélastiques.

### 3.1. Choix des instruments

L'échelle de temps des mouvements moléculaires observés par QENS est définie par la résolution en énergie  $\Delta E$  du spectromètre utilisé. Il existe plusieurs types de spectromètres de diffusion quasi-élastique, fournissant des résolutions dans la gamme  $1\mu eV < \Delta E < qq \times 100\mu eV$  : spectromètres à écho de spin et à rétrodiffusion pour les meilleures résolutions, à temps de vol pour les « moins bonnes ». Dans le cas du spectromètre à temps de vol, on peut moduler la résolution en variant la longueur d'onde des neutrons incidents. La détérioration ou au contraire l'amélioration de  $\Delta E$  constitue une stratégie permettant de sonder la dynamique de l'eau à des échelles de temps différentes. Ainsi, les processus les plus rapides (signaux les plus larges) apparaîtront sous la forme d'un bruit de fond plat dans une expérience bien résolue, alors qu'ils deviendront observables en détériorant  $\Delta E$ . De la même manière, un signal étroit associé à un mouvement lent sera « vus » dans une expérience à bonne résolution et « cachés » dans la fonction de résolution instrumentale pour les plus grandes valeurs de  $\Delta E$ .

Nous avons choisi les spectromètres sur lesquels travailler en prenant en compte ces effets de résolution, les acquis des études de structure et de transport dans la membrane Nafion, ainsi que les résultats des deux mesures QENS de la littérature concernant le Nafion :

- La dynamique locale de l'eau confinée dans le Nafion, observée par Volino *et al.*<sup>13</sup> et Pivovar *et al.*<sup>14</sup>, est associée à des transferts d'énergie de quelques dizaines de  $\mu eV$ . Elle est donc observable sur des spectromètres dont la résolution varie typiquement de 10 à 50  $\mu eV$ , c'est-à-dire la gamme d'un appareil de temps de vol. Nous avons utilisé le spectromètre *Mibemol* du Laboratoire Léon Brillouin\* (LLB) à Saclay. La longueur d'onde incidente choisie est  $\lambda_{inc} = 8\text{\AA}$  ( $\Delta E \approx 40\mu eV$ ).

- Les mesures QENS de Volino *et al.*<sup>13</sup> dans une membrane Nafion saturée en eau montrent que la prise en compte d'une composante de diffusion à longue distance améliore l'ajustement des données (effectué dans ce cas avec le modèle de diffusion dans une sphère). Dans cet échantillon, les auteurs ont déterminé un coefficient de diffusion à longue distance égal à  $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . (Par comparaison, le coefficient d'autodiffusion mesuré par RMN à gradient de champ pulsé vaut  $D_s = 5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $\lambda = 14$ <sup>15</sup>). La diffusion à longue distance peut être modélisée par une diffusion Fickienne intervenant à une échelle supérieure à celle associée au volume de confinement. Le signal quasi-élastique associé est une Lorentzienne dont la demi largeur à mi-hauteur suit la loi  $\Gamma = D_{LD} Q^2$ , où  $D_{LD}$  est le coefficient de diffusion à longue distance. Notons que ce signal est difficilement mis en évidence par Volino *et al.*, car il se superpose à celui de la diffusion locale. Pour l'observer correctement et déterminer  $D_{LD}$  (si ce

---

\* Small Angle Neutron Scattering

\*\* Wide Angle Neutron Scattering

(13) Volino, F.; Pineri, M.; Dianoux, A. J.; De Geyer, A. *J. Polym. Sci.* **1982**, 20, 481.

(14) Pivovar, A. M.; Pivovar, B. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 785.

\* <http://www-llb.cea.fr/>

(15) Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6040.

processus existe bel est bien dans les matériaux étudiés), il faut « viser » deux types de conditions :

- Une très bonne résolution. On s'attend en effet à ce que  $\Gamma \approx 2-30\mu\text{eV}$  pour  $D_{LD} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $Q = 0.5-2\text{\AA}^{-1}$ . De plus, la largeur pourrait être encore plus petite avec un coefficient plus faible (ce qui est certainement le cas dans les membranes partiellement hydratées).

- Dans des conditions de mauvaise résolution, le signal serait observable à grandes valeurs de  $Q$  lorsque la composante locale ne sera pas (ou peu) visible car « cachée » dans la résolution :  $\Gamma \approx 130\mu\text{eV}$  pour  $D_{LD} \approx 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $Q = 2\text{\AA}^{-1}$ .

Par conséquent, deux spectromètres ont été choisis : le spectromètre à rétrodiffusion *IN16* de l'Institut Laue Langevin\*\* (ILL) à Grenoble ( $\Delta E \approx 1\mu\text{eV}$ ), et le spectromètre *Mibemol* avec une longueur d'onde incidente  $\lambda_{inc} = 5.2\text{\AA}$  ( $\Delta E \approx 150\mu\text{eV}$ ).

Les conditions expérimentales utilisées sont rassemblées dans le Tableau 2.1 :

Instrument	$\lambda_{inc}$ (Å)	Résolution $\Delta E$ (μeV)	Temps maximal d'observation (ps)	$Q_{min}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Q_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	Transferts d'énergie (meV)
Mibemol	5.2	~150	~4.5	0.53	2.25	-23 - +2
Mibemol	8	~40	~16.5	0.34	1.46	-40 - +0.6
IN16	6.27	~1	~630	0.43	1.89	-0.015 - +0.015

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales adoptées pour les expériences QENS. La résolution instrumentale, la gamme de transfert de moment  $Q$  et le temps d'observation sont indiqués pour chaque configuration.

Le détail des caractéristiques propres à chaque spectromètre se trouve en Annexe 1. Le lecteur pourra en particulier s'y référer s'il est intéressé par les principes des mesures par temps de vol et par rétrodiffusion.

### 3.2. Préparation et conditionnement des échantillons

Les expériences quasi-élastiques, d'un point de vue pratique, se sont déroulées en deux temps : d'abord, deux semaines de temps de faisceau sur Mibemol (Nafion, 2003), avec simultanément deux semaines sur PAXE (spectromètre SANS), puis 6 jours sur IN16 (Nafion, 2005). Il y a donc eu deux séries différentes d'échantillons de Nafion qui ont été préparés et caractérisés. Nous verrons que, même si les protocoles (acidification, purification, préparation à RH donné, mise en cellule) sont rigoureusement les mêmes, les hydratations diffèrent légèrement d'une campagne à l'autre, du fait des inévitables incertitudes de mesure et de manipulation. Dans cette section, nous expliquons comment nous avons conditionné les membranes et surtout comment le contrôle du degré d'hydratation est obtenu.

- **Echantillons étudiés et préparation**

Le Nafion étudié est un Nafion 112 ( $ME=1100 \text{ g/ég}$ , épaisseur =  $e = 50 \mu\text{m}$ ), acheté à la compagnie Du Pont de Nemours. Son épaisseur est mesurée dans les conditions ambiantes (T, RH ambiantes) et correspond aux indications fournies par le fabricant. A l'achat, le Nafion se

---

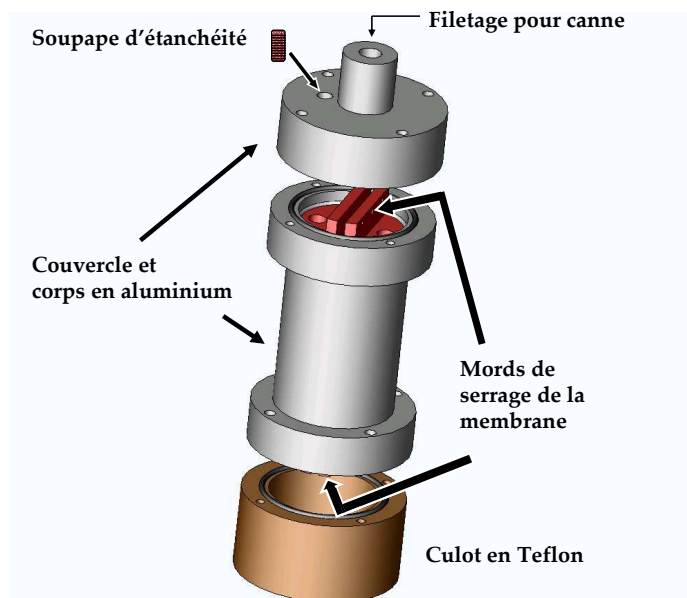
\*\* <http://www.ill.fr/>



présente sous la forme d'une feuille de grande surface. Il est découpé en rectangles de  $3 \times 11 \text{ cm}^2$ , dimensions fixées par la taille du faisceau de neutrons et la géométrie de la cellule. Avant toute mesure, il faut s'assurer que tous les sites  $\text{SO}_3^-$  sont neutralisés par un ion  $\text{H}^+$  et donc acidifier le Nafion. Pour cela, les rectangles de membranes sont plongés dans un grand volume d'acide chlorhydrique de concentration  $c = 1 \text{ mol/L}$  à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Les membranes sont ensuite rincées sous un jet d'eau distillée, puis plongées dans un grand volume d'eau distillée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Cette opération est répétée deux fois afin d'éliminer toute trace d'acide résiduel.

- **Cellule à hygrométrie contrôlée**

Les mesures de diffusion quasi-élastique sont faites à la température de  $298^\circ\text{K}$  sur des échantillons à l'équilibre, typiquement une série d'une dizaine de membranes de l'état presque sec à l'état complètement gonflé. Afin de pouvoir préparer, contrôler et manipuler ces membranes dans un état d'hydratation précis, nous avons conçu un dispositif porte échantillon permettant d'établir une hygrométrie contrôlée, modulable et constante dans le temps. La cellule fabriquée et utilisée pour ces expériences est schématisée Figure 2.5.



**Figure 2.5 :** Cellule à hygrométrie contrôlée conçue et utilisée pour les expériences de diffusion de neutrons : le corps ainsi que le couvercle supérieur sont en aluminium. L'épaisseur d'aluminium est de  $1 \text{ mm}$  dans la partie centrale exposée aux neutrons. Le culot du dessous sert de réservoir à une solution saturée de sel dont la nature fixe l'hygrométrie désirée. Les mords (en rouge) servent à pincer les rectangles de membranes disposés verticalement dans la cellule. Les trois pièces sont ensuite serrées à l'aide de vis, l'étanchéité étant assurée par des joints toriques.

Le matériau utilisé pour le corps de la cellule et pour le bouchon supérieur est de l'aluminium. Cet élément est choisi car il absorbe peu les neutrons et ne les diffuse que de manière élastique, conditions nécessaires à une transmission élevée et à l'obtention d'un bruit de fond (spectre de la cellule vide) minimal et ne comportant aucune intensité quasi-élastique parasite. De plus l'aluminium s'active peu sous le flux de neutrons et est usiné facilement. L'épaisseur d'aluminium au centre de la cellule, à l'endroit où sont focalisés les neutrons, est de  $1 \text{ mm}$ . La surface exposée aux neutrons est de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . Sur le couvercle de la cellule est usiné un filetage permettant de visser une canne pour descendre la cellule dans la chambre expérimentale pompée sous vide primaire. Une soupape est vissée pour permettre l'étanchéité du système.

Le culot situé en dessous de la cellule est en Téflon et sert de réservoir à une solution saline, dont la nature est choisie en fonction de la pression de vapeur saturante que l'on désire fixer ( $P/P_0$  où  $P_0$  se réfère à la pression de vapeur saturante de l'eau à  $298^\circ\text{K}$ ). Les différents sels

utilisés et les pressions de vapeur saturantes correspondantes à 298°K sont listés dans le Tableau 2.2. La gamme de RH couverte s'étend de 11% à 100%.

Nature du sel	$P/P_0$ (%)
LiCl	11
KOOCCH <sub>3</sub>	22
MgCl <sub>2</sub>	32
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52
NaCl	75
KCl	85
BaCl <sub>2</sub>	90
KClO <sub>3</sub>	98
<b>eau distillée</b>	100

**Tableau 2.2 : Sels utilisés pour fixer la pression de vapeur saturante dans la cellule de mesure.**

**Les valeurs des pressions de vapeur saturante  $P/P_0$  sont données à T=298°K.**

- **Mise à l'équilibre des échantillons**

Selon le type de spectromètre utilisé, une quantité variable de membrane est placée dans la cellule : le but est d'optimiser le signal de diffusion et le temps de comptage par rapport au flux de neutrons disponible sur l'appareil tout en limitant les effets possibles de diffusion multiple. Ainsi, le flux sur IN16 étant beaucoup plus faible que celui sur Mibemol, une plus grande quantité de matière est généralement nécessaire. Typiquement, 2 rectangles de Nafion 112 sont placés dans la cellule sur Mibemol quel que soit le taux d'hydratation. Sur IN16, entre 2 et 8 rectangles de membranes sont placés dans la cellule, selon que l'hydratation est forte ou faible. La transmission de chaque échantillon est mesurée (rapport entre le nombre de neutrons diffusés intégré sur tous les angles de diffusion et le nombre de neutrons incidents) et il est vérifié qu'elle reste dans tous les cas supérieure à 95%. Les éventuels effets engendrés par des diffusions multiples sont ainsi évités.

Après avoir placé les rectangles de membrane dans la cellule et rempli le réservoir de solution saline, la cellule est fermée et pompée pendant 10 minutes sous vide primaire par l'intermédiaire de la sortie disponible lorsque la soupape d'étanchéité est enlevée. Le système est ensuite au repos pendant la durée nécessaire à la sorption totale de l'eau à la pression de vapeur imposée. Le temps d'équilibre caractéristique est de 2 jours. En plus des échantillons équilibrés de 11 à 100% RH, un échantillon séché à l'étuve à 85°C pendant plusieurs heures est également préparé.

Remarque : la diffusion de neutrons aux petits angles (spectromètre PAXE) a été employée lors de notre première campagne de mesure afin d'évaluer le temps d'équilibre des membranes dans la cellule. L'équilibre est atteint lorsque le spectre de diffusion aux petits angles n'évolue plus en fonction du temps (voir Figure 2.7).

### 3.3. Contrôle et détermination de la quantité d'eau

La détermination *in situ* de la quantité d'eau contenue dans chaque échantillon est faite en combinant des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sur le spectromètre PAXE du Laboratoire Léon Brillouin (en parallèle des mesures inélastique sur Mibemol), des mesures de diffraction sur IN16 (en même temps que les mesures inélastiques sur le même appareil), et des mesures de sorption sur une microbalance de laboratoire. Ces différentes expériences permettent de quantifier de manière précise le *nombre de molécules d'eau par site ionique* dans la membrane Nafion, représenté par le paramètre  $\lambda$ . Dans toute l'étude,  $\lambda$  est déterminé en supposant une masse équivalente du Nafion 112 égale à 1100 g/éq.

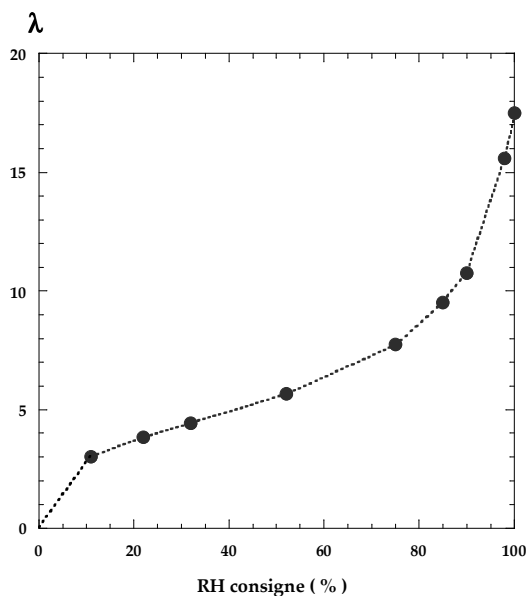
- **Isotherme de sorption**

L'isotherme de sorption du Nafion 112 est mesurée à 25°C sur une balance de sorption (Figure 2.6). Préliminairement à la mesure, l'échantillon de membrane d'une surface d'environ 1 cm<sup>2</sup> est séché à l'étuve à 60°C pendant 12 heures. La balance mesure la masse de membrane en fonction de l'humidité relative imposée par le système. Rappelons que, quand l'équilibre est atteint à RH donné, la masse correspondante est enregistrée et la valeur de  $\lambda$  calculée par :

$$\lambda = \frac{ME}{m_{H_2O}} \frac{c}{1-c}$$

où  $c$  est le pourcentage massique d'eau calculé à partir de la masse sèche de la membrane [ $c = m_{eau} / (m_{sec} + m_{eau})$ ],  $ME$  la masse équivalente, et  $m_{H_2O}$  la masse molaire de l'eau (18 g/mol).

On considère ici que le séchage a éliminé toute l'eau résiduelle et que la membrane séchée contient un ion  $H^+$  par site sulfonate ce qui suppose que l'acidification est totale. Le nombre de protons par site peut donc être calculé par :  $n_{H^+} = 2\lambda + 1$ .



**Figure 2.6 : Isotherme de sorption du Nafion 112, mesurée sur une balance de sorption à 25°C. En considérant que le séchage à 60°C sous vide pendant 12 heures a éliminé toute l'eau, la valeur de  $\lambda$  à RH=0 est 0. Le nombre de protons par site ionique  $SO_3^-$  est alors égal à 1.**

Pendant la sorption,  $\lambda$  varie de 0 à 17.5 de RH=0 à 100%, ce qui est comparable aux valeurs courantes pour ce type de Nafion.

- **Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)**

La technique SANS a été utilisée parallèlement aux mesures sur Mibemol pour le contrôle de la sorption des échantillons et la détermination de la quantité d'eau. Cette technique est utilisée généralement pour l'étude de la structure de la matière condensée à une échelle spatiale comprise entre 1 et 50 nm. La mesure consiste à collecter les neutrons diffusés par l'échantillon à différentes valeurs du vecteur de diffusion  $Q$ . Compte tenu des longueurs d'onde des neutrons comprises entre 5 et 15 Å et de la taille des structures à observer, le spectromètre doit être capable d'effectuer des mesures à des angles inférieurs au degré. Il comporte basiquement un monochromateur, un collimateur et un détecteur bidimensionnel. Pour une approche complète de la technique, le lecteur peut se référer aux ouvrages des références <sup>16-18</sup>.

L'intensité obtenue est le *facteur de structure statique* :

$$S(Q) = \int S(Q, \omega) d\omega = S^{coh}(Q) + S^{incoh}$$

Dans le cadre de l'approximation statique, la diffusion cohérente donne naissance à *un phénomène d'interférences qui traduit la structure locale de l'échantillon*. La diffusion incohérente se manifeste quant à elle par un *bruit de fond plat* ne portant pas d'information structurale, mais dont *l'intensité est proportionnelle à la quantité de diffuseurs incohérents*.

Les spectres SANS mesurés sur PAXE pour les différents échantillons de Nafion à l'équilibre ainsi que la diffusion de la cellule vide dans la gamme de  $Q$  variant de 0.05 Å<sup>-1</sup> à 0.4 Å<sup>-1</sup> sont tracés sur la Figure 2.7. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur totale de membrane traversée par les neutrons. La bosse de structure observée dans chaque échantillon (positionnée à  $Q=0.21$  Å<sup>-1</sup> pour l'échantillon séché et  $Q=0.12$  Å<sup>-1</sup> pour l'échantillon équilibré à  $RH=100\%$ ) est le pic ionomère, interprété dans le modèle de Rubatat *et al.* <sup>19</sup> comme résultant de la distance de corrélation entre les agrégats polymériques allongés.

Dans le cas du Nafion, les diffuseurs incohérents sont presque exclusivement les atomes d'hydrogène des molécules d'eau adsorbées. Le niveau de diffusion incohérente, ou intensité incohérente, est donc proportionnel à la quantité d'eau dans chaque échantillon : sa mesure est un moyen précis de compter les molécules d'eau. En pratique, la valeur de l'intensité incohérente est relevée en dehors de la bosse structurale, dans la zone des grands  $Q$  où l'on observe un plateau. Pour un  $\lambda$  donné, la quantité de diffusion incohérente  $I^{incoh}(\lambda)$  est assimilée à l'intensité mesurée autour de  $Q=0.4$  Å<sup>-1</sup>, retranchée de l'intensité de la cellule vide à la même valeur de  $Q$ .

---

(16) *Diffusion de Neutrons aux Petits Angles*; Journal de Physique IV: Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique, 1999; Vol. 9.

(17) Lindner, P.; Zemb, T. *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*; NORTH-HOLLAND, 1991.

(18) *H.E.R.C.U.L.E.S Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies*; Les Editions de Physique - Springer-Verlag, 1994; Vol. 1.

(19) Rubatat, L. Thèse de doctorat. Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003.

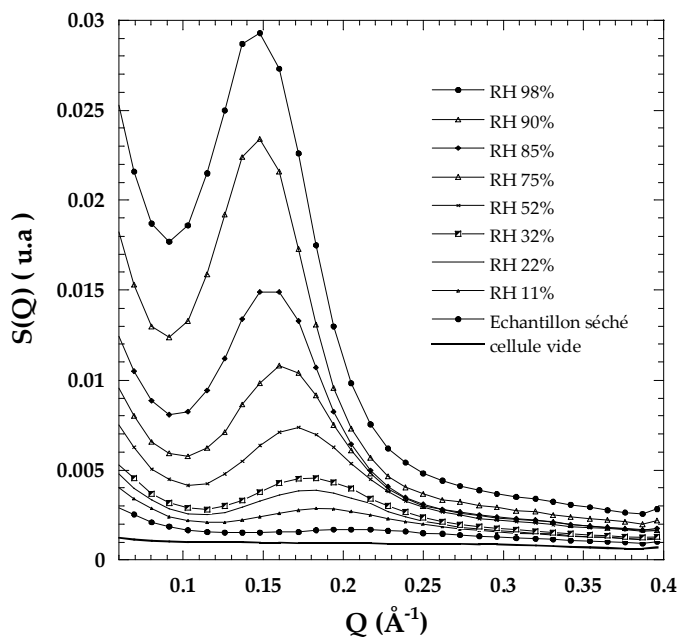


Figure 2.7: Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) du Nafion équilibré aux différents RH. La mesure est effectuée sur le spectromètre PAXE. La bosse de structure est le pic ionomère traduisant la distance de corrélation entre les agrégats allongés de polymère. L'intensité diffusée à  $Q=0.4 \text{ \AA}^{-1}$  (une fois retranchée de la cellule vide) représente l'intensité incohérente.

- Diffusion de neutrons aux grands angles (WANS)

Sur le spectromètre IN16 un banc de détecteurs de diffraction permet la mesure du facteur de structure élastique  $S(Q)$  simultanément aux mesures quasi-élastiques<sup>20</sup> et dans la même gamme de  $Q$  ( $0.4 - 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les facteurs de structure élastiques du Nafion sont tracés sur la Figure 2.8 pour chacun des échantillons mesurés sur IN16. On a également représenté la diffusion par la cellule vide. Les mesures ont été effectuées lorsque l'équilibre est atteint pour chaque échantillon, c'est-à-dire au moins deux jours après la préparation. (Le temps d'équilibre déterminé d'après les expériences sur PAXE est respecté, et même largement dépassé.) Les données sont normalisées à l'épaisseur de membrane, qui est variable (entre 2 et 8 épaisseurs). La bosse de structure est une double composante appartenant au massif de pics cristallins décrits dans le modèle de Rubatat *et al.*<sup>19</sup> et traduit la corrélation entre chaînes de polymères. Sa position est liée à la distance moyenne entre chaînes dans les zones cristallisées et amorphes (voir Chapitre 1). L'intensité due à la diffusion incohérente de l'eau est relevée à  $Q=1.8 \text{ \AA}^{-1}$  sur les spectres soustraits de la cellule vide.

(20) Combet, J.; Frick, B.; Losserand, O.; Gamon, M.; Guérard, B. *Physica B* **2000**, *283*, 380.

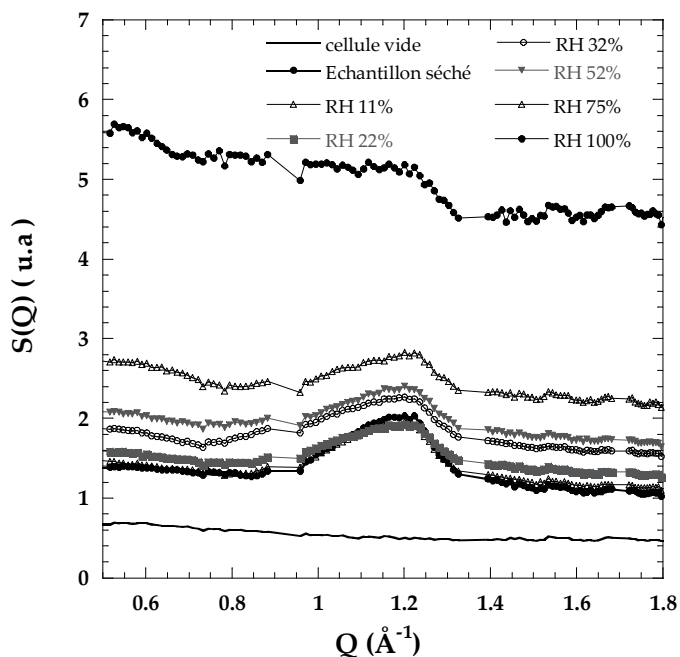


Figure 2.8: Spectres de diffraction du Nafion équilibré aux différents RH. Les mesures sont faites sur IN16 en même temps que les mesures quasi-élastiques.

La bosse de corrélation est liée à la distance moyenne entre chaînes dans les zones cristallisées et amorphes.

#### • Détermination de la quantité d'eau

La mesure combinée de la sorption du Nafion (balance de sorption) et de l'intensité de la diffusion incohérente de chaque échantillon permet de déterminer de manière absolue le paramètre  $\lambda$ .

L'évolution de l'intensité incohérente  $I^{incoh}(\lambda)$  mesurée par diffraction sur IN16 et par SANS sur PAXE en fonction du RH de consigne pour chaque échantillon préparé pour les mesures sur Mibemol et sur IN16 est représentée sur la Figure 2.9. Sur la même figure on a reporté l'isotherme de sorption à 25°C. L'intensité incohérente est normalisée à la valeur du  $\lambda$  maximum.

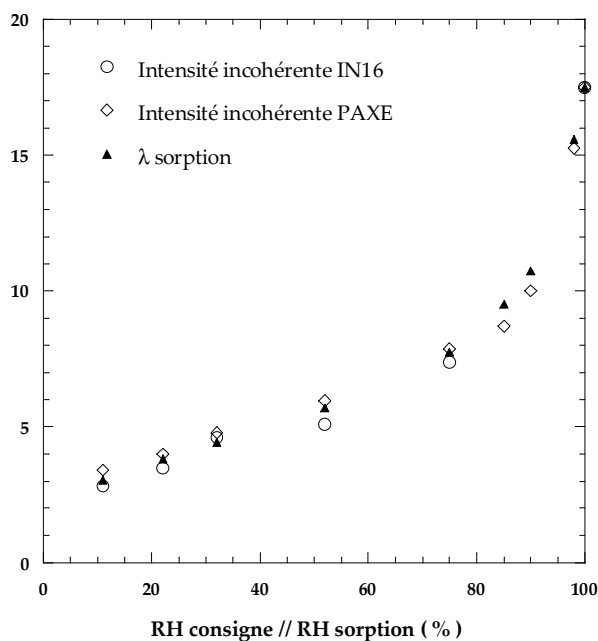
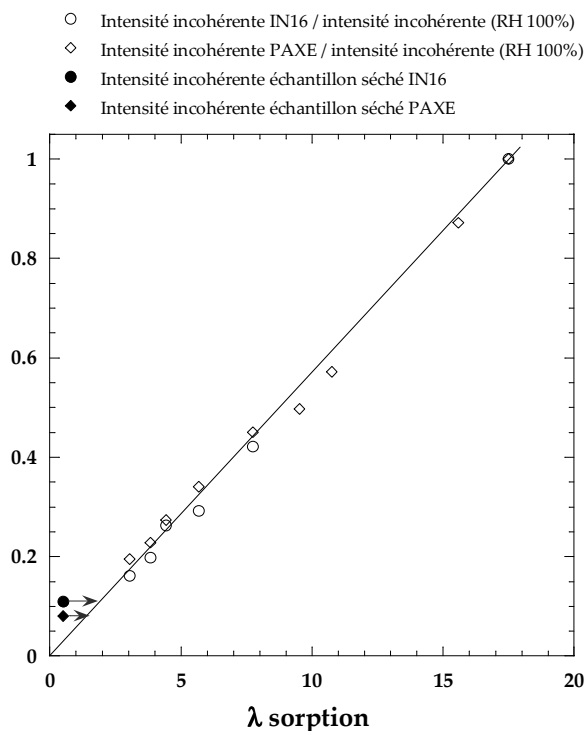


Figure 2.9: Evolution de l'intensité incohérente diffusée par les échantillons à l'équilibre. L'intensité incohérente est relevée aux plus grandes valeurs de  $Q$  sur les spectres de diffusion aux petits angles sur PAXE (Figure 2.7) et de diffraction sur IN16 (Figure 2.8). L'isotherme de sorption à 25°C est également tracé et tous les points sont normalisés à  $\lambda_{sorption}$  maximum.

Les trois mesures concordent et donnent le même profil général. Toutefois, il existe des écarts entre  $\lambda_{\text{sorption}}$  et les intensités incohérentes. Sur la Figure 2.10, on a représenté les intensités incohérentes en fonction du  $\lambda_{\text{sorption}}$ . Les intensités incohérentes correspondant aux échantillons séchés sont ajoutées (et placées à une abscisse arbitraire). La droite représente la valeur nominale de  $\lambda$  pour chaque échantillon. On voit que les  $\lambda$  réels sont légèrement dispersés. Leur valeur est déterminée simplement en remplaçant chaque point sur la droite théorique, et en lisant l’abscisse correspondante.



**Figure 2.10 :** Intensités incohérentes mesurées sur PAXE et sur IN16 en fonction de  $\lambda$  sorption mesuré sur la balance de sorption. Les valeurs des intensités incohérentes relevées pour les échantillons séchés sont placées à une abscisse arbitraire. Les valeurs des  $\lambda$  réels correspondants sont déterminées par la lecture de l’abscisse des points replacés sur la droite moyenne.

L’état d’hydratation réel des échantillons (valeurs des  $\lambda$  déterminés sur la Figure 2.10) est fourni dans le Tableau 2.3. L’erreur sur  $\lambda$  est estimée à environ  $\pm 0.2$  compte tenu de la méthode de détermination.

RH consigne ( % )	$\lambda$ Mibemol	$\lambda$ IN16
séché	1.40	1.95
11	3.30	2.85
22	3.90	3.50
32	4.70	4.60
52	5.90	5.15
75	7.90	7.40
85	8.75	—
90	10.00	—
98	15.30	—
100	17.50	17.50

**Tableau 2.3 :** valeurs de  $\lambda$  correspondant à chaque échantillon préparé pour les mesures quasi-élastiques sur Mibemol et sur IN16.

Notons que les échantillons séchés à 85°C pendant plusieurs heures contiennent encore une quantité importante d’eau.

### 3.4. Regroupement des données et traitement des spectres QENS

Un ensemble de corrections prenant en compte les conditions expérimentales doit être faite sur chacun des spectres quasi-élastiques. Des programmes de traitement propres à chaque instrument sont spécialement conçus à cet effet.

- Sur IN16 le programme SQW permet la soustraction de la diffusion due à la cellule vide, la correction de l'efficacité des détecteurs et leur regroupement. Les spectres sont également normalisés par l'épaisseur des échantillons.

- Sur Mibemol, les spectres rassemblés en 11 groupements de 5 détecteurs chacun sont normalisés par le moniteur (c'est-à-dire rapportés au même nombre de neutrons incidents) puis traités par le programme QENSH. Ce programme soustrait la contribution de la cellule et permet d'effectuer les corrections propres à la technique de temps de vol :

(i) Relation temps de vol - énergie : les spectres sont enregistré en temps de vol, c'est-à-dire qu'ils représentent un nombre de neutrons en fonction du temps mis pour parcourir la distance échantillon - détecteur (voir Annexe 1). La relation entre le temps de vol  $\tau$  d'un neutron, son énergie incidente  $\hbar\omega_0$ , l'énergie  $\hbar\omega$  échangée avec l'échantillon et la distance  $D$ , séparant l'échantillon du détecteur, est :

$$\tau^2 = \frac{m_n \times D^2}{2\hbar(\omega_0 + \omega)}, \text{ avec } m_n \text{ la masse du neutron}$$

de sorte que la conversion entre temps de vol est énergie n'est pas linéaire. Cette correction est faite sur chaque spectre Mibemol.

(ii) Dépendance de  $Q$  en énergie : la mesure par la méthode de temps de vol n'est pas faite à  $|\vec{Q}|$  constant. En effet le transfert de moment inélastique  $|Q_{inel}^2|$  est lié à l'énergie incidente  $E_0$  et finale  $E_f$  par :

$$|Q_{inel}|^2 = \frac{2m_n}{\hbar^2} (E_0 + E_f - 2\sqrt{E_0 E_f} \cos(2\theta)).$$

## 4. Dynamique de l'eau dans le Nafion

### MODELISATION ET ANALYSE

Cette section comprend deux parties :

✓ Modélisation : le modèle diffusion dans une sphère aurait pu être appliqué pour analyser les données. Toutefois, son utilisation pour traiter les données dans le Nafion présente des inconvénients :

- des conditions aux limites difficilement réalistes dans le Nafion ;

- un emploi compliqué (il s'agit de séries de Fourier infinies portant sur deux indices. La plupart du temps, ce modèle n'est d'ailleurs utilisé que dans ses prédictions asymptotiques).

Nous avons plutôt choisi de développer un nouveau formalisme plus avantageux, car :



- plus simple dans sa mise en œuvre (calculs numériques avec un seul indice)
- plus souple des ses conditions aux limites (caractère gaussien).

✓ Analyse :

Dans cette section, nous présentons un modèle décrivant une diffusion translationnelle localisée à trois dimensions. Ce modèle est ensuite utilisé pour calculer la fonction de diffusion incohérente, quantité mesurée par l'expérience de diffusion quasi-élastique dans le Nafion. Le modèle complet utilisé pour l'analyse des données ainsi que la méthode d'ajustement des spectres sont ensuite détaillés.

#### 4.1. Modèle gaussien de diffusion translationnelle

Supposons une particule pouvant se déplacer selon une direction  $x$  à partir d'un point pris comme origine. L'hypothèse de base du modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée<sup>21</sup> est de considérer que le déplacement  $u_x$  de la particule diffusante (ici les protons de la molécule d'eau) est une variable aléatoire *Gaussienne*. La variance de la distribution Gaussienne du déplacement de la particule, notée  $\langle u_x^2 \rangle = \sigma$ , quantifie la taille du domaine dans lequel la particule est confinée.

Afin d'appliquer cette description du mouvement de la particule à la diffusion quasi-élastique des neutrons – c'est-à-dire obtenir la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I(Q,t)$  –, il faut au préalable calculer la fonction de densité de probabilité de la variable  $u_x$ .

- **Fonctions de densité de probabilité**

Compte tenu de l'hypothèse du modèle, la fonction de densité de probabilité  $p(u_x)$  de la variable  $u_x$  s'écrit :

$$p(u_x) = \frac{1}{(2\pi \langle u_x^2 \rangle)^{1/2}} \exp\left(-\frac{u_x^2}{2 \langle u_x^2 \rangle}\right) \quad (2-1)$$

et traduit le caractère Gaussien du déplacement aléatoire de la particule.

Soient  $u_1$  et  $u_2$  deux valeurs possibles de la variable  $u_x$  à deux temps  $t_1$  et  $t_2$ . Ces deux quantités ne sont pas indépendantes car pour  $t_1 = t_2$ ,  $u_1 = u_2$ . La valeur moyenne du produit  $u_1 \times u_2$  est alors reliée à  $u_x^2$  par le coefficient de corrélation  $\rho_{1,2}$  définit par :

$$\langle u_1 u_2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle \rho_{1,2} \quad (2-2)$$

La fonction de densité de probabilité des deux variables corrélées  $u_1$  et  $u_2$  s'écrit :

$$p(u_1, u_2, \rho_{1,2}) = \frac{1}{2\pi \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2}^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{u_1^2 + u_2^2 - 2u_1 u_2 \rho_{1,2}}{2 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2}^2)}\right] \quad (2-3)$$

Cette dernière fonction possède tous les attributs d'une fonction de densité de probabilité, c'est-à-dire :

---

(21) Volino, F.; Perrin, J.-C.; Lyonnard, S. *J. Phys. Chem B* **2006**, *110*, 11217.

- c'est une quantité positive ;
- elle est normée ;
- si les variables  $u_1$  et  $u_2$  sont complètement corrélées ( $\rho_{1,2} = 1$ ,  $\langle u_1 u_2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle$ ), alors  $p(u_1, u_2, 1) = \delta(u_1 - u_2)p(u_1) = \delta(u_1 - u_2)p(u_2)$  ;
- si les variables  $u_1$  et  $u_2$  ne sont pas corrélées ( $\rho_{1,2} = 0$ ), alors  $p(u_1, u_2, 0) = p(u_1)p(u_2)$ .

La diffusion incohérente des neutrons sonde la probabilité de trouver une particule à l'instant  $t$  à la position  $u_1$  si elle était à l'instant 0 à la position  $u_2$  (voir Annexe 1 et les références 1 et 2). Pour connaître la réponse de l'expérience QENS dans le cadre du mouvement décrit précédemment, il suffit alors de connaître la fonction de distribution de la variable  $u_1 - u_2$ . Afin d'obtenir cette distribution, on effectue le changement de variables suivant :

$$r = u_1 - u_2 \text{ et } s = u_2.$$

On a alors :

$$u_1 = r + s \text{ et } u_2 = s.$$

L'équation (2-3) se réécrit en fonction de ces nouvelles variables :

$$p(r, s, \rho_{1,2}) = \frac{1}{2\pi \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2}^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{(r+s)^2 + s^2 - 2\rho_{1,2}(r+s)s}{4 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2}^2)} \right] \quad (2-4)$$

et la fonction de distribution de la variable  $r = u_1 - u_2$  est obtenue en intégrant cette dernière expression sur la variable  $s$  :

$$p(r, \rho_{1,2}) = p(u_1 - u_2, \rho_{1,2}) = \int_{-\infty}^{\infty} p(r, s, \rho_{1,2}) J(r, s) ds \quad (2-5)$$

où  $J(r, s)$  est le Jacobien associé au changement de variable :

$$J(r, s) = \text{Det} \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial r} & \frac{\partial u_2}{\partial r} \\ \frac{\partial u_1}{\partial s} & \frac{\partial u_2}{\partial s} \end{pmatrix} = 1 \quad (2-6)$$

L'intégration donne finalement :

$$p(u_1 - u_2, \rho_{1,2}) = \frac{1}{[4\pi \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2}^2)]^{1/2}} \exp \left[ -\frac{(u_1 - u_2)^2}{4 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2}^2)} \right]. \quad (2-7)$$

---

(1) Bée, M. *Quasielastic neutron scattering*; Adam Hilger: Bristol and Philadelphia, 1988.  
 (2) *Diffusion quasi-élastique des neutrons*; J. Phys. IV France: Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique, 2000; Vol. 10.

Dans le cas d'un mouvement *isotrope à trois dimensions*, on peut réécrire cette expression, en tenant compte du fait que dans ce cas,  $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{\langle u^2 \rangle}{3}$  :

$$p(\bar{u}_1 - \bar{u}_2, \rho_{1,2}) = \frac{1}{[4\pi \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2})]^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\bar{u}_1 - \bar{u}_2)^2}{4 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2})}\right] \quad (2-8)$$

Cette dernière expression peut être réécrite sous la forme d'une intégrale de Fourier :

$$p(\bar{u}_1 - \bar{u}_2, \rho_{1,2}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint C(\bar{q}, \rho_{1,2}) \exp[-i\bar{q}(\bar{u}_1 - \bar{u}_2)] d\bar{q} \quad (2-9)$$

ce qui a l'avantage de faire apparaître  $C(\bar{q}, \rho_{1,2})$ , qui est la valeur moyenne de  $\exp[i\bar{q}(\bar{u}_1 - \bar{u}_2)]$ , c'est-à-dire la fonction d'autocorrélation de  $\exp(i\bar{q} \cdot \bar{u})$  :

$$C(\bar{q}, \rho_{1,2}) = \exp[-|\bar{q}|^2 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho_{1,2})]. \quad (2-10)$$

- **Fonction de diffusion intermédiaire incohérente**

Lors d'une expérience de diffusion neutronique, on mesure la projection du mouvement de la molécule sonde le long de la direction du vecteur  $\bar{Q}$ . Pour une particule décrivant le mouvement aléatoire décrit par  $u_x(t)$ , la fonction de diffusion intermédiaire incohérente s'écrit :

$$I^{incoh}(Q_x, t) = \langle \exp[iQ_x(u_x(t) - u_x(0))] \rangle, \quad (2-11)$$

avec  $Q_x$  la projection du vecteur  $\bar{Q}$  le long de  $x$ .

Les variables  $u_1$  et  $u_2$  précédentes sont identifiées avec les valeurs de  $u_x(t)$  au temps 0 et au temps  $t$ . On a alors  $u_1 = u_x(t)$ ,  $u_2 = u_x(0)$  et le coefficient de corrélation vaut  $\rho_{1,2} = \rho(t,0) = \rho(t)$ , avec les conditions :

- corrélation complète :  $\rho(t=0) = 1$  ;
- absence de corrélation :  $\rho(t=\infty) = 0$ .

Finalement, la fonction de diffusion intermédiaire incohérente s'écrit, compte tenu de l'équation (2-10) et des remarques précédentes :

$$I^{incoh}(Q_x, t) = \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]). \quad (2-12)$$

Si le mouvement de la particule cible est tridimensionnel et isotrope (comme on va le considérer pour l'analyse des données de QENS dans le Nafion), on peut choisir le vecteur  $\bar{Q}$  le long de n'importe quelle direction. On peut en particulier le choisir selon la direction  $x$ . On a alors  $Q_x = Q$  et l'équation (2-12) devient :

$$I^{incoh}(Q, t) = \exp(-Q^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]) = \exp(-Q^2 \sigma^2 [1 - \rho(t)]) \quad (2-13)$$

Lorsque le mouvement s'effectue à une ou deux dimensions et est de nature isotrope, une moyenne sur l'angle entre la direction de  $\vec{Q}$  et l'axe définit par la projection de  $\vec{Q}$  dans le plan du mouvement à deux dimensions et l'axe du mouvement à une dimension doit être faite afin de calculer la fonction de diffusion incohérente correspondante. Cette moyenne, généralement appelée moyenne de poudre, est calculée dans l'Annexe 2 pour les cas 2D et 1D.

Remarque : dans le cas du mouvement tridimensionnel qui nous intéresse ici, la moyenne de poudre se fait simplement en remplaçant  $Q_x$  par  $Q$ . L'équation (2-13) est donc bien l'expression moyennée.

- **Fonction de diffusion incohérente**

En pratique, l'analyse des spectres quasi-élastiques se fait très fréquemment dans le domaine des fréquences si bien que l'expression analytique de  $S(Q, \omega)$  est utile. Il faut alors calculer la transformée de Fourier temporelle de l'expression (2-13) Une méthode alternative, plus simple d'un point de vue calculatoire (méthode adoptée pour le traitement des spectres QENS dans le Nafion), consiste à la calculer numériquement.

Un développement en série de l'équation (2-12) est donné par :

$$\begin{aligned} I^{incoh}(Q_x, t) &= \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]) \\ &= \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle) \exp(Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle \rho(t)) \\ &= A_0(Q_x) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(Q_x) \rho(t)^n \end{aligned} \quad (2-14)$$

où fonctions  $A_n(Q_x)$  sont les facteurs de structure incohérents.

- Dans le cas  $n = 0$ ,  $A_0(Q_x)$  est le facteur de structure élastique incohérent (EISF).
- Pour  $n > 0$ , les  $A_n(Q_x)$  sont les facteurs de structure incohérents inélastiques.

On a :

$$A_0(Q_x) = \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle) \quad (2-15)$$

et

$$A_n(Q_x) = \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle) \frac{(Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle)^n}{n!}, \quad n > 0 \quad (2-16)$$

Comme dans le paragraphe précédent, une moyenne de poudre doit généralement être faite, et le résultat moyenné est :

$$A_0(Q) = \exp(-Q^2 \langle u_x^2 \rangle) = \exp(-Q^2 \sigma^2) \tag{2-17}$$

$$A_n(Q) = \exp(-Q^2 \langle u_x^2 \rangle) \frac{(Q^2 \langle u_x^2 \rangle)^n}{n!} = \exp(-Q^2 \sigma^2) \frac{(Q^2 \sigma^2)^n}{n!} \tag{2-18}$$

La variation des 6 premiers facteurs de structure incohérents, calculés pour n=0 (EISF), n=1, 2, 3, 4 et 5 avec  $\sigma^2 = 1$  est montrée sur la Figure 2.11.

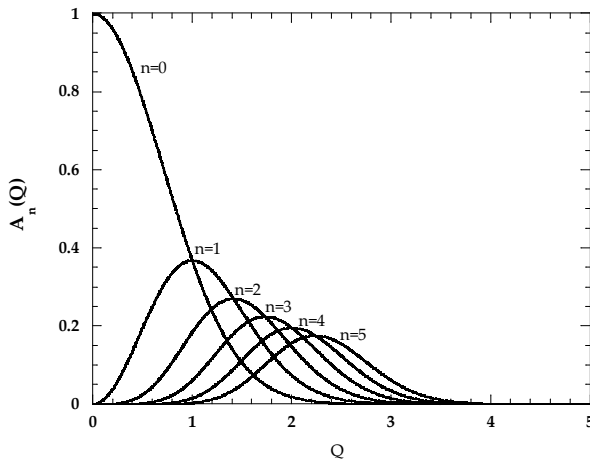


Figure 2.11 : Facteurs de structure incohérents calculés dans le cadre du modèle Gaussien de diffusion translationnelle isotrope à trois dimensions. Les fonctions sont calculées pour n=0 (EISF), n=1, 2, 3, 4 et 5 avec  $\sigma^2 = 1$ .

Le calcul de la fonction de diffusion incohérente  $S(Q, \omega)$  se réduit alors à trouver la transformée de Fourier de la fonction  $(\rho(t))^n$ .

Remarques :

- Comme précédemment, le calcul de la moyenne de poudre à trois dimensions revient à remplacer  $Q_x$  par  $Q$  dans les équations (2-15) et (2-16) ;
- Dans le cas d’une diffusion à une ou deux dimensions, le calcul des fonctions de diffusion incohérente est effectué dans l’Annexe 2.

- **Facteur de structure élastique incohérent (EISF).**

L’expression de l’EISF est donnée par l’équation (2-17). Elle peut également être obtenue en injectant  $\rho(t) = 0$  dans l’expression de  $I^{incoh}(Q, t)$  (2-13).

L’expression de la fonction EISF est indépendante de la forme choisie pour  $\rho(t)$  car l’EISF représente une situation atteinte à temps infini, lorsque la mémoire de la position initiale de la particule est complètement perdue.

- **Fonction de corrélation**

La manière dont la particule perd la mémoire de sa position initiale est décrite par la fonction de corrélation  $\rho(t)$ . L’avantage du modèle Gaussien est de pouvoir introduire la fonction de corrélation adaptée au problème physique étudié directement dans la fonction de diffusion intermédiaire  $I(Q, t)$ .

La transformée de Fourier de  $(\rho(t))^n$  est calculable dans les cas simples, par exemple si la fonction  $\rho(t)$  est une fonction exponentielle :  $\rho(t) = \exp(-t/\tau_0)$ .  $\tau_0$  est alors le temps de corrélation de la variable  $u_x$  et représente le temps moyen que la particule met pour parcourir quelque fois un segment de longueur  $2 < u_x^2 >^{1/2}$ .

Dans ce cas,  $[\rho(t)]^n = \exp(-nt/\tau_0)$  et la transformée de Laplace-Fourier TLF définie par :

$$TLF = \text{Re} \left[ \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [\rho(t)]^n \exp(-i\omega t) dt \right] \quad (\text{Re représente la partie réelle})$$

est la lorentzienne :

$$L_n(\omega) = \frac{\tau_0}{\pi} \frac{n}{n^2 + \omega^2 \tau_0^2}.$$

- **Modèle Gaussien de diffusion dans un milieu infini**

Lorsque le milieu dans lequel diffuse la particule est infini (c'est-à-dire lorsque le domaine exploré est beaucoup plus grand que l'inverse de la plus petite valeur de  $Q$  accessible par l'expérience, *i.e.*  $Q^2 \sigma^2 \gg 1$ ), la loi de diffusion est la loi de diffusion Fickienne :

$$S(Q, t)_{\text{Fick}} = \exp(-DQ^2 t)$$

et

$$S(Q, \omega)_{\text{Fick}} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, t)_{\text{Fick}} \exp(-i\omega t) dt = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{(DQ^2)^2 + \omega^2}$$

Le profil du spectre correspondant est une Lorentzienne centrée à  $\omega = 0$  et de demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma = DQ^2$  avec  $D$  le coefficient de diffusion macroscopique de la particule.

Dans la limite  $Q^2 \sigma^2 \gg 1$ , la loi de diffusion donnée par l'équation (2-13) n'a de valeurs significatives que lorsque  $\rho(t) \approx 1$ . Ceci n'est vérifié que si  $t \ll \tau_0$  pour  $\rho(t) = \exp(-t/\tau_0)$ . Dans ces conditions, le développement de  $\rho(t)$  est possible:

$$\rho(t \ll \tau_0) \approx 1 - \frac{t}{\tau_0}$$

et l'équation (2-13) devient :

$$I^{\text{incoh}}(Q, t) \approx \exp\left(-Q^2 \sigma^2 \frac{t}{\tau_0}\right).$$

La loi de diffusion Fickienne est retrouvée avec le coefficient de diffusion  $D$  défini par :

$$D = \frac{\sigma^2}{\tau_0} \quad (2-19)$$

- **Comparaison avec le modèle de diffusion translationnelle dans une sphère imperméable**

La loi de diffusion  $S^{incoh}(Q, \omega)$ , dans le cas d'une fonction de corrélation exponentielle  $\rho(t) = \exp(-t/\tau_0)$ , est obtenue par transformée de Fourier de l'équation (2-14) :

$$S^{incoh}(Q, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{incoh}(Q, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2-20)$$

$$= A_0(Q)\delta(\omega) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(Q) \times \frac{1}{\pi} \frac{(nD/\sigma^2)}{(nD/\sigma^2)^2 + \omega^2}$$

Elle peut être comparée à la loi de diffusion  $S_{sphère}^{incoh}(Q, \omega)$  obtenue pour une diffusion dans une sphère de rayon  $a$  à parois imperméables<sup>9</sup> :

$$S_{sphère}^{incoh}(Q, \omega) = A_0^0(Q)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{[l,n] \neq [0,0]} (2l+1)A_n^l(Q) \frac{(x_n^l)^2 D/a^2}{[(x_n^l)^2 D/a^2]^2 + \omega^2} \quad (2-21)$$

où les facteurs de structure incohérents  $A_n^l(Q)$  sont donnés par :

$$A_0^0(Q) = \left[ \frac{3j_1(Qa)}{Qa} \right]^2 \quad (2-22)$$

et

$$A_n^l(Q) = \frac{6(x_n^l)^2}{(x_n^l)^2 - l(l+1)} \left[ \frac{Qa \times j_{l+1}(Qa) - l \times j_l(Qa)}{(Qa)^2 - (x_n^l)^2} \right]^2 \quad (2-23)$$

Les  $j_k$  sont les fonctions de Bessel du premier ordre et les  $x_n^l$  des constantes tabulées.

La comparaison quantitative des deux modèles peut être faite à deux niveaux : par comparaison des fonctions EISF ou par comparaison des élargissements quasi-élastiques lorsque  $Q\sigma \rightarrow 0$ .

- Concernant l'EISF (Figure 2.12) :

$$A_0(Q\sigma \rightarrow 0) \approx 1 - Q^2\sigma^2 \text{ pour le modèle Gaussien ;}$$

$$A_0^0(Qa \rightarrow 0) \approx 1 - \frac{(Qa)^2}{5} \text{ pour le modèle de diffusion dans une sphère.}$$

Les deux fonctions tendent alors vers la même limite pour  $a^2 = 5\sigma^2$  ce qui permet d'identifier les tailles caractéristiques de confinement introduites par les deux modèles.

---

(9) Volino, F.; Dianoux, A. J. *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 271.

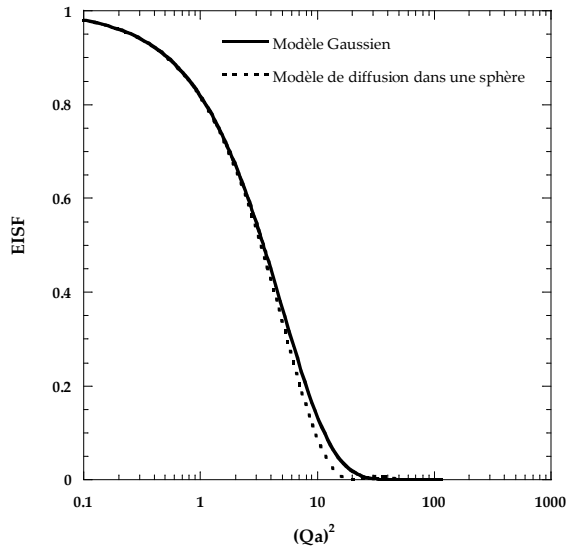


Figure 2.12 : Comparaison des EISF obtenus dans le cadre des modèles Gaussien et de diffusion dans une sphère de rayon  $a$ . Les fonctions sont tracées en fonction de  $(Qa)^2$  avec la correspondance  $\sigma^2 = a^2 / 5$ .

- Concernant l'élargissement quasi-élastique, dont la HWHM  $\Gamma$  est donnée par la demi-largeur à mi-hauteur de la meilleure Lorentzienne ajustant la forme de  $S^{incoh}(Q, \omega)$  et de  $S_{sphère}^{incoh}(Q, \omega)$  (Figure 2.13) :

$$\Gamma_{Gaussien}(Q\sigma \rightarrow 0) \rightarrow \frac{D}{\sigma^2} \text{ pour le modèle Gaussien ;}$$

$$\Gamma_{sphère}(Qa \rightarrow 0) \rightarrow 4.33296 \times \frac{D}{a^2} \text{ pour le modèle de diffusion dans une sphère.}$$

Dans ce cas, l'équivalence entre les deux modèles est obtenue pour  $a^2 = 4.33296 \times \sigma^2$ .

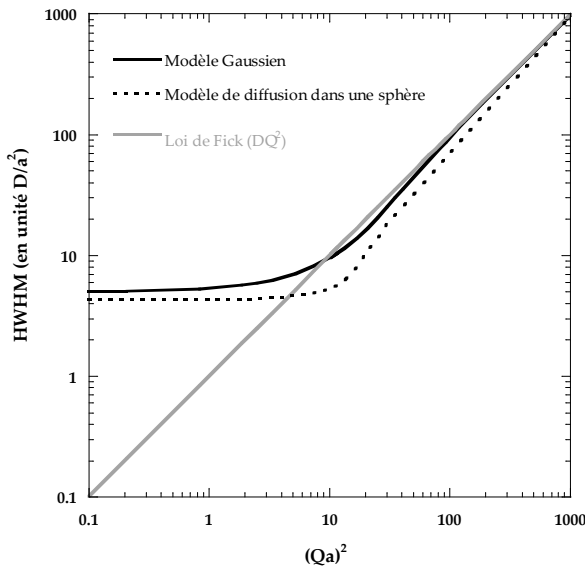


Figure 2.13 : Comparaison des élargissements quasi-élastiques obtenus dans le cadre des modèles Gaussien et de diffusion dans une sphère.  $\Gamma$  est la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) de la meilleure Lorentzienne ajustant la forme de  $S^{incoh}(Q, \omega)$ .

La HWHM du modèle Gaussien tend à petits  $Q$  vers la valeur du rapport  $D/\sigma^2$ . Dans le cadre du modèle de diffusion dans une sphère, la même limite est donnée par le rapport  $4.33296 \times D/a^2$ .

Les HWHM de ces deux modèles sont tracées en unité  $D/a^2$  en fonction de  $(Qa)^2$  avec la correspondance  $\sigma^2 = a^2 / 5$  et sont comparées à l'élargissement obtenu dans le cadre du modèle de diffusion dans un milieu infini (loi de Fick).

Les variations de la largeur quasi-élastique prédites dans les deux cas sont relativement similaires :



- l’élargissement tend vers une valeur constante à petit  $Q$ . Cette particularité traduit l’effet du confinement ;

- les limites à grands  $Q$  sont identiques : on retrouve la loi de diffusion de Fick  $\Gamma = DQ^2$ .

- dans la zone intermédiaire, le changement de comportement aux alentours de  $(Qa)^2 = 10$  est plus « doux » pour le modèle Gaussien. Ceci reflète les conditions aux limites du modèle, souples et moins contraignantes que dans le cas d’une sphère imperméable.

Les conséquences du confinement du mouvement des particules décrit par le modèle Gaussien de diffusion dans un espace dont la taille caractéristique est donnée par  $\sigma$  sont donc comparables à celles induites par le modèle de diffusion dans une sphère de rayon  $a$  : l’élargissement quasi-élastique n’est pas nul pour  $Q$  tendant vers 0 et une intensité élastique apparaît pour  $(Qa)^2 < 20$ , soit  $(Q\sigma)^2 < 4$ .

#### 4.2. Analyse des données brutes

On appelle « données brutes » les spectres quasi-élastiques regroupés, soustraits de la cuve vide, normalisés et corrigés (notamment des effets inhérents aux mesures par temps de vol).

- **Spectres de temps de vol :**

L’évolution typique des spectres de diffusion quasi-élastique de la membrane Nafion 112 en fonction de l’hydratation est illustrée sur la Figure 2.14, dans le cas de l’expérience de temps de vol sur Mibemol à la longueur incidente de  $8\text{\AA}$  (fonction de résolution  $\Delta E = 39.7\mu\text{eV}$  et temps maximal résolu  $\tau = 16.6\text{ ps}$ ). Pour plus de clarté, seuls les spectres à  $\lambda = 1.4, 4.7, 5.9, 8.75$  et  $17.5$  sont tracés, sur la gamme réduite des transferts d’énergie quasi-élastiques (de  $-0.5$  à  $+0.5\text{ meV}$ ). La norme du vecteur de diffusion est ici  $Q = 0.95\text{\AA}^{-1}$ .

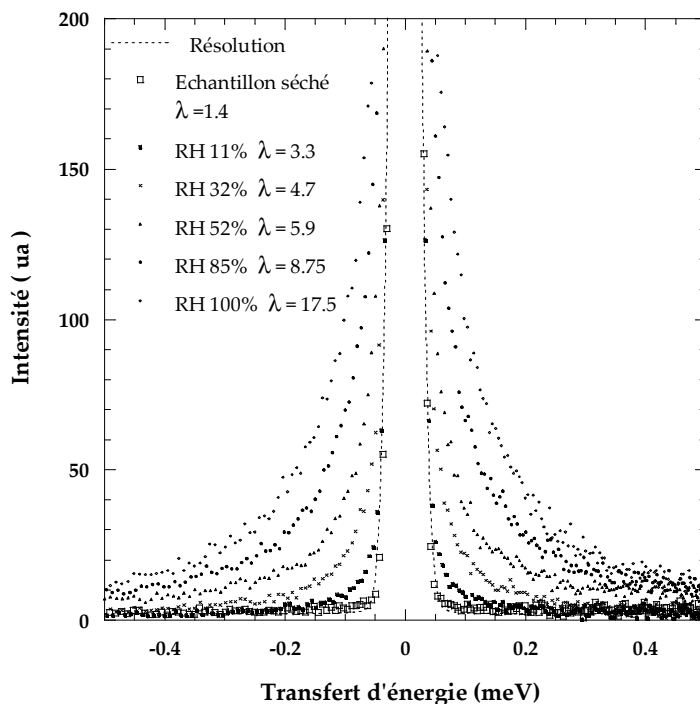


Figure 2.14: Spectres quasi-élastiques du Nafion 112 à différentes hydratations. Les spectres sont mesurés sur Mibemol à  $Q = 0.95\text{\AA}^{-1}$  avec la longueur d’onde incidente  $\lambda_{inc} = 8\text{\AA}$ . La fonction de résolution est tracée en traits pointillés. Sa HWHM est de  $39.7\mu\text{eV}$ .

L'observation des données brutes fournit d'emblée quelques indications qualitatives :

- Le spectre de diffusion du Nafion séché (contenant en moyenne  $\lambda=1.4$  molécules d'eau par site ionique) n'est composé que d'un pic élastique dont la forme est celle de la fonction de résolution. Cette observation est vérifiée dans toute la gamme de  $Q$  couverte par les expériences à  $\lambda_{inc}=8 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{inc}=5.2 \text{ \AA}$ . Cela signifie que *l'eau contenue dans cet échantillon ne diffuse pas à l'échelle de temps de l'expérience*. Elle est dite « immobile ».

- Les spectres correspondant aux membranes hydratées possèdent tous un signal quasi-élastique. Ce signal, associé aux mouvements moléculaires de l'eau sur une échelle de temps de quelques picosecondes, est déjà présent dans la membrane à  $\lambda=3.3$ . *Les premières molécules d'eau sont donc déjà « mobiles »*. Cette observation peut être mise en parallèle avec le fait que la conductivité protonique du Nafion est déjà significative dans ces conditions de faible hydratation<sup>22</sup>.

- Une importante augmentation du signal quasi-élastique est observée parallèlement à l'augmentation de la quantité d'eau dans la membrane.

- Dans l'échantillon saturé d'eau ( $\lambda=17.5$ ), la largeur du signal quasi-élastique  $\Gamma$  est de l'ordre de  $100 \mu\text{eV}$ . Le temps caractéristique  $\tau$  correspondant est donc typiquement  $\tau = 1/\Gamma \approx 6.5 \text{ ps}$ , ce qui est proche de la valeur caractéristique de la dynamique de l'eau libre. Les mouvements de diffusion de l'eau dans la membrane complètement gonflée sont donc proches d'une dynamique de type « bulk ».

- **Spectres de rétrodiffusion :**

Les spectres quasi-élastiques du Nafion enregistrés sur IN16 à  $Q = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$  pour différents teneurs en eau sont tracés sur la Figure 2.15. La gamme des transferts d'énergie accessible est de  $\pm 15 \mu\text{eV}$ . Une première analyse permet ici encore de révéler certains aspects qualitatifs :

- Les spectres présentent tous un signal quasi-élastique, y compris l'échantillon dit « sec » et contenant  $\lambda = 1.95$  molécules d'eau par site ionique. Notons que la statistique des mesures est moins bonne que dans les expériences de temps de vol.

- On constate une forte augmentation de la composante quasi-élastique lors de l'introduction d'eau dans la membrane, ce qui traduit une accélération de la dynamique sondée avec la quantité d'eau.

- Le signal quasi-élastique possède une largeur de quelques dizaines de  $\mu\text{eV}$ . La dynamique associée a donc un temps caractéristique de l'ordre de quelques centaines de picosecondes, *correspondant à des mouvements moléculaires 10 fois moins rapides que ceux observés sur Mibemol*.

---

(22) Edmondson, C. A.; Stallworth, P. E.; Chapman, M. E.; Fontanella, J. J.; Wintersgill, M. C.; Chung, S. H.; Greenbaum, S. G. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 419.

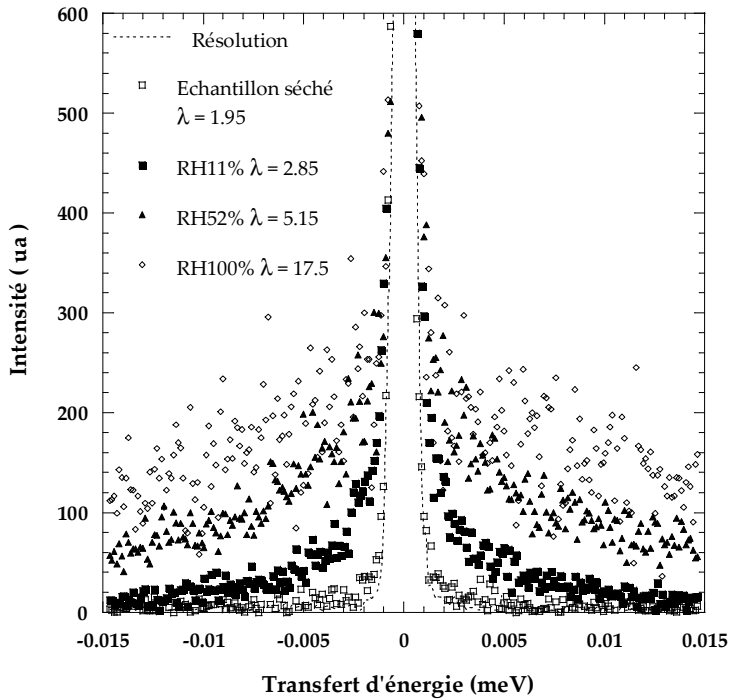


Figure 2.15 : Spectres quasi-élastiques du Nafion 112 enregistrés sur IN16 à  $Q = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$  pour plusieurs échantillons à différentes teneurs en eau. La fonction de résolution tracée en traits pointillés possède une HWHM de  $0.92 \text{ \mu eV}$ . Le signal du Nafion séché contenant  $\lambda = 1.95$  molécules d'eau par site ionique contient de l'intensité quasi-élastique.

Dans le cadre d'un modèle de diffusion à longue distance, et pour un coefficient de diffusion de  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (valeur proche de ce qui est mesuré par RMN à gradients de champs dans le Nafion gonflé), le signal quasi-élastique associé, à  $Q=0.76 \text{ \AA}^{-1}$  par exemple, aurait une largeur de  $38 \text{ \mu eV}$ , ce qui est tout à fait compatible avec les largeurs observées typiquement sur la Figure 2.15. A première vue, on pourrait donc raisonnablement interpréter l'élargissement quasi-élastique comme la signature de la diffusion des molécules d'eau à longue distance. Toutefois, la situation n'est pas si simple. Une autre composante dynamique est en réalité à prendre en compte dans ces spectres, comme le prouvent les trois observations expérimentales suivantes :

(i) Le signal  $S_L(Q, \omega)$  observé à  $\lambda=1.95$  (Nafion séché) possède une caractéristique remarquable : il est bien ajusté par une fonction Lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma_L = 1.3 \pm 0.2 \text{ \mu eV}$  **constante** (Figure 2.17). Ce type de dépendance est caractéristique des processus localisés avec un seul temps de relaxation. Le temps caractéristique associé  $\tau_L$  est calculé à partir de  $\Gamma_L$  ( $\tau_L = 1/\Gamma_L$ ) et vaut  $\sim 500 \text{ ps}$ . Ceci indique **qu'il existe un processus dynamique très lent, impliquant les quelques molécules fortement adsorbées dans la membrane** et que le séchage « doux » n'évapore pas (il s'agit donc de l'eau hydratant les groupes ioniques et en très forte interaction avec ceux-ci). Par ailleurs, l'intensité de cette composante quasi-élastique est modulée par un facteur de structure  $A(Q)$  dépendant de  $Q$  :

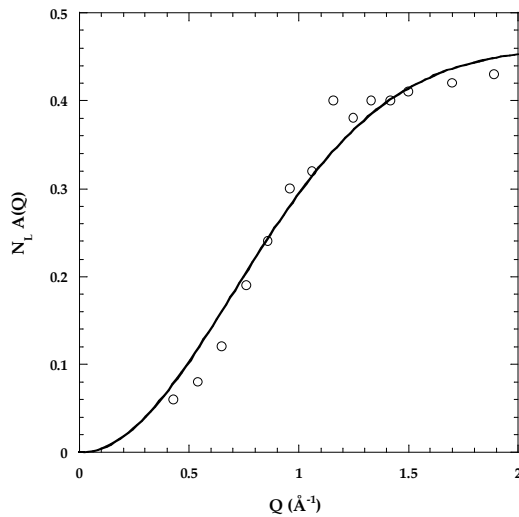
$$A(Q) = 1 - \exp(-Q^2 \sigma_L^2) \text{ avec } \sigma_L = 1.02 \pm 0.06 \text{ \AA} \text{ (Figure 2.16).} \quad (2-24)$$

ce qui indique que la distance moyenne de sauts correspondant à ce mouvement est proche de l'angström.

La fonction de diffusion complète utilisée pour décrire le spectre du Nafion séché est donc la suivante :

$$S_L(Q, \omega) = Amp \left[ N_L \times \left[ (1 - A(Q)\delta(\omega) + A(Q) \times \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_L}{(\Gamma_L)^2 + \omega^2} \right] + P(Q)\delta(\omega) \right] \otimes Re(\omega) \quad (2-25)$$

où  $P(Q)$  représente la part de la diffusion élastique due à la matrice polymère,  $Re(\omega)$  la fonction de résolution instrumentale Gaussienne,  $Amp$  un préfacteur et  $\otimes$  le produit de convolution.  $N_L$  est le nombre de protons qui participent au mouvement observé.



**Figure 2.16 : Evolution de l'intensité quasi-élastique  $N_L A_L(Q)$  dans le Nafion à  $\lambda=1.95$  sur IN16.**

Remarque : les ajustements de la Figure 2.17 sont bons, y compris pour la partie élastique du spectre. Nous verrons plus loin comment nous vérifions que la contribution élastique du polymère  $P(Q)$  est correctement évaluée.

(ii) La dépendance en  $Q$  du signal mesuré sur IN16 pour les échantillons plus hydratés n'est pas compatible avec un seul mécanisme de diffusion à longue distance. En effet, pour toutes les hydratations de  $\lambda=3$  à  $\lambda=17.5$ , il existe une intensité quasi-élastique significative aux grands  $Q$ . Ce signal aux grands  $Q$  peut être représenté, pour un  $\lambda$  donné, par une Lorentzienne de largeur constante et d'intensité modulée par  $A(Q)$ . **Le processus de dynamique lente observé sur le Nafion « sec » est dont encore présent lorsqu'on hydrate la membrane.** La largeur de la Lorentzienne varie entre  $1.3 \mu eV$  de l'état « sec » à  $4 \mu eV$  pour l'échantillon saturé, ce qui correspond à des temps caractéristiques de  $500 ps$  à  $160 ps$ .

(iii) Une analyse préliminaire des spectres avec deux Lorentziennes, l'une de largeur  $\Gamma_1 = DQ^2$  et l'autre  $\Gamma_2 = \text{constante}$ , permet de reproduire de manière satisfaisante les données pour chaque état d'hydratation dans toute la gamme de  $Q$  expérimentale. Toute tentative de modéliser la dynamique avec un modèle du type de celui proposé par Singwi et Sjölander<sup>23</sup>, où le mouvement de la molécule est décrit avec deux temps caractéristiques différents (adsorption sur un site d'une part, et diffusion d'un site à l'autre d'autre part) se solde par un échec.

Par conséquent, le signal quasi-élastique observé sur les spectres d'IN16 à toutes les hydratations est constitué de deux composantes indépendantes. Ceci prouve l'existence de **deux types de dynamiques**, impliquant des échelles de temps différentes et nécessairement des **populations de protons différents**.

(23) Singwi, K. S.; Sjölander, A. *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 863.

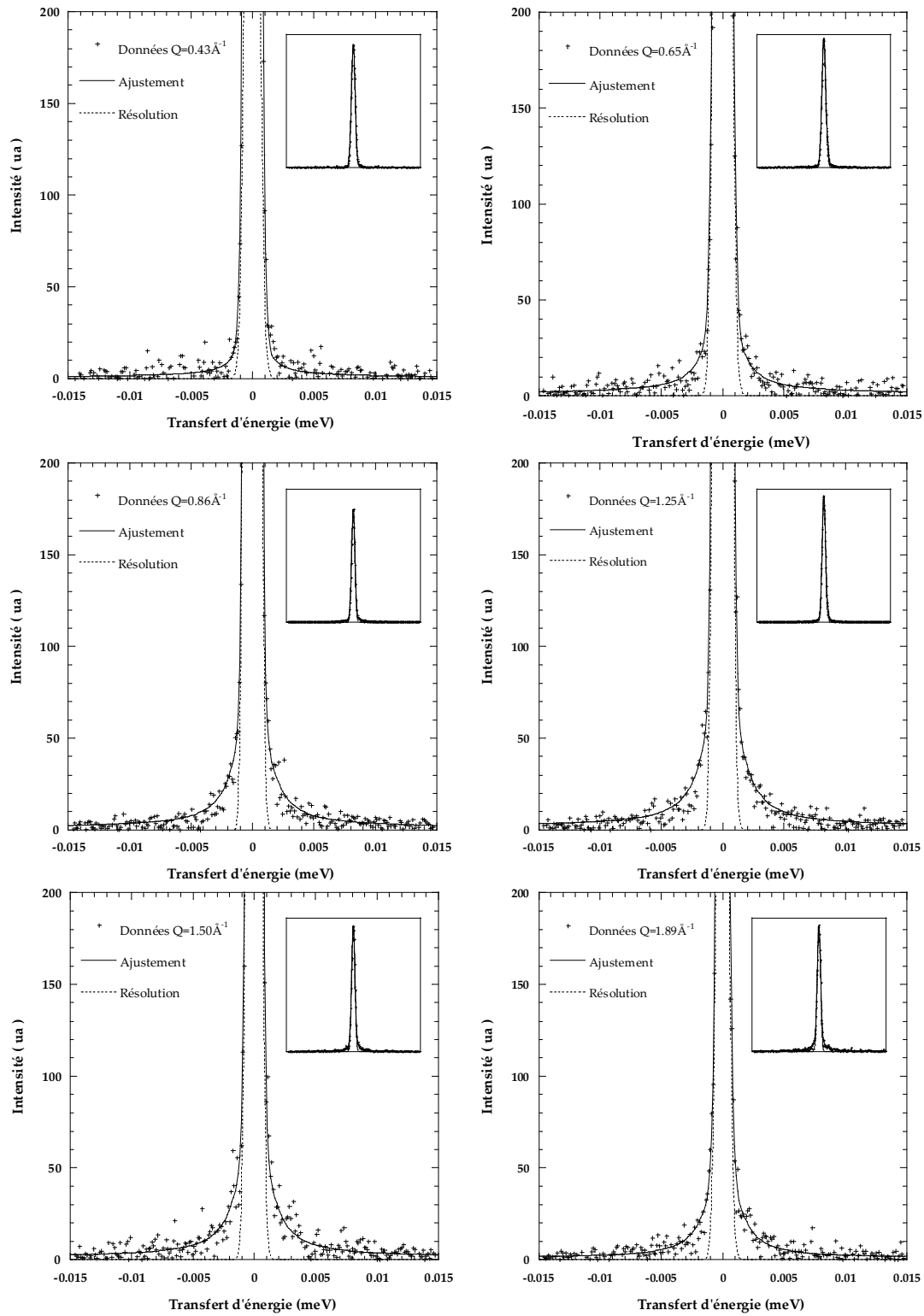


Figure 2.17: Spectres quasi-élastiques du Nafion à  $\lambda=1.95$  enregistrés sur IN16 pour différentes valeurs de  $Q$ , avec la fonction de résolution correspondante. L'ajustement en trait plein correspond à l'ajustement avec la fonction  $S_L(Q, \omega)$ . Les mêmes spectres sont tracés en entier dans l'encart, ce qui permet de voir le bon ajustement de la partie élastique.

- **Conclusion**

L'observation des données brutes de QENS, sans aucun à priori théorique imposé par un modèle, permet de faire une constatation importante : il existe deux **types de protons dans les Nafion hydratés**. Ces protons **ne sont pas interchangeable**s à l'échelle de la nanoseconde.

✓ Un nombre  $N_L$  de protons par site ionique sont mobiles à l'échelle de quelques centaines de picosecondes. La dynamique associée est « lente » et correspond à un mécanisme de saut. Dans le Nafion séché ( $\lambda=1.95$ ), ce mouvement lent s'établit sur une distance moyenne d'environ 1Å et un temps d'environ 500 ps.

✓ Une deuxième population de protons est impliquée dans les autres mécanismes de diffusion (plus rapides) qui existent dès que  $\lambda > 2$  :

- la diffusion translationnelle localisée observée sur Mibemol à l'échelle de quelques picosecondes ;

- la diffusion à longue distance observée sur IN16 à l'échelle de quelques centaines de picosecondes. On notera  $N_R$  le nombre de ces protons par site ionique, sachant que  $N_R = 2\lambda + 1 - N_L$ .

L'analyse des spectres à l'aide d'un modèle est l'étape suivante pour caractériser quantitativement chacune des deux populations de protons et les dynamiques associées. L'objectif est de traiter toutes les données expérimentales avec une seule équation générale  $S(Q, \omega)$ , qui doit donc prendre en compte et décrire :

- le mécanisme local de la diffusion confinée
- la diffusion à longue distance
- la dynamique lente
- la contribution élastique du polymère
- les aspects purement expérimentaux (facteurs correctifs, résolution, bruit de fond, etc.)

#### 4.3. Fonction de diffusion intermédiaire incohérente totale

La fonction de diffusion intermédiaire totale utilisée pour la simulation des spectres s'écrit :

$$I^{totale}(Q, t) = Amp \times \left[ \underbrace{N_R \times I_R(Q, t)}_1 + \underbrace{N_L \times I_L(Q, t)}_2 + P(Q) \right] \times Re(t) + B \quad (2-26)$$

$Amp$  est un facteur d'échelle permettant notamment d'utiliser la même équation pour les différentes expériences.  $P(Q)$  est la part de diffusion élastique due à la matrice polymère.

$Re(t)$  est la fonction de résolution expérimentale déterminée par l'enregistrement des spectres de diffusion d'une fine couche de vanadium. Cet élément est en effet un diffuseur purement élastique et son spectre n'est composé que d'un pic  $\delta(\omega)$  dont la forme est celle de la

fonction de résolution de l’appareil. Dans tous les cas de figure (temps de vol et rétrodiffusion), les fonctions de résolution sont bien représentées par une fonction Gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\Delta E$  à tous les  $Q$ .  $Re(t)$  s’écrit :

$$Re(t) = \exp\left(-\frac{(\Delta E)^2 t^2}{8 \ln 2}\right)$$

où  $\Delta E$  est exprimé en *rad/s* (on a  $\Delta E(\text{meV}) = \Delta E(\text{rad/s}) \times 1.519 \times 10^{12}$ ).

$B$  est un bruit de fond plat.

$N_R$  et  $N_L$  quantifient le nombre de protons impliqués respectivement dans la dynamique dite « rapide » (terme n°1 :  $I_R(Q, t)$ ) et « lente » (terme n°2 :  $I_L(Q, t)$ ).

### 1 Dynamique rapide :

Il s’agit du processus de diffusion translationnelle localisée des protons confinés dans la matrice polymère, et du processus de diffusion à longue distance associé à la probabilité de se déplacer d’une zone de confinement à l’autre. En considérant que ces deux mécanismes sont indépendants, la fonction de diffusion intermédiaire incohérente de la dynamique rapide  $I_R(Q, t)$  s’écrit :

$$I_R(Q, t) = I_{loc}(Q, t) \times I_{LD}(Q, t)$$

La composante  $I_{loc}(Q, t)$  est décrite par le modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée (2-13) :

$$I_{loc}(Q, t) = \exp\left(-Q^2 \sigma_{loc}^2 [1 - \rho(t)]\right)$$

où  $\rho(t)$  est la fonction de corrélation donnée par :

$$\rho(t) = \exp\left(-D_{eff} t / \sigma_{loc}^2\right) = \exp\left(\frac{-D_{loc} t}{\sigma_{loc}^2 (1 + D_{loc} Q^2 \tau_{mi})}\right) \quad (2-27)$$

$\rho(t)$  prend en compte le caractère « granulaire » de la diffusion. Elle introduit en effet le temps microscopique élémentaire  $\tau_{mi}$  dans le processus de diffusion. La diffusion n’est alors pas continue, comme observée expérimentalement dans le cas de l’eau<sup>4</sup>. Ce temps, appelé temps de résidence dans le paragraphe 2.1 est introduit *via* le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  dans la fonction de corrélation exponentielle :

$$D_{eff} = \frac{D_{loc}}{1 + D_{loc} Q^2 \tau_{mi}}$$

---

(4) Teixeira, J.; Bellissent-Funel, M.-C.; Chen, S.-H.; Dianoux, A. J. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1913.

La composante de diffusion à longue distance  $I_{LD}(Q, t)$  est décrite par la loi de diffusion de Fick :

$$I_{LD}(Q, t)_{Fick} = \exp(-D_{LD}Q^2t)$$

où  $D_{LD}$  est le coefficient de diffusion à longue distance.

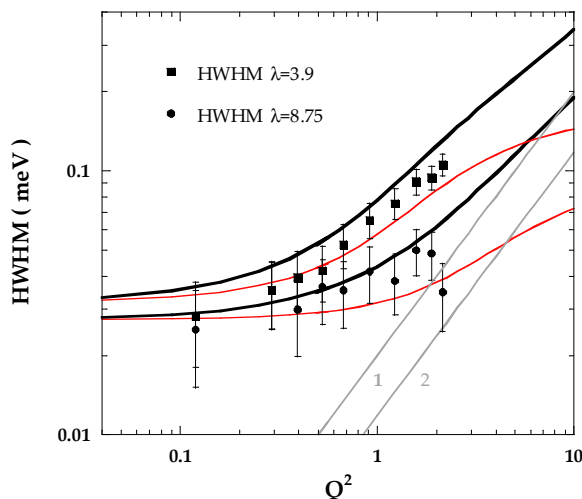
Dans l'espace des énergies, la fonction de diffusion totale  $S_R(Q, \omega)$  est la convolution de la transformée de Fourier temporelle de  $I_{loc}(S_{loc}(Q, \omega))$  par celle de  $I_{LD}(S_{LD}(Q, \omega))$ .

$S_{loc}(Q, \omega)$  est une somme infinie de Lorentziennes (équation (2-20)), et  $S_{LD}(Q, \omega)$  une lorentzienne de largeur  $D_{LD}Q^2$ . Le calcul exact de la convolution peut donc être complexe. Il est courant, dans une analyse préliminaire, d'ajuster les spectres expérimentaux avec une seule Lorentzienne et d'en tirer une HWHM, que l'on compare ensuite avec la largeur théorique de la meilleure Lorentzienne ajustant la fonction complète. C'est ce que montre la Figure 2.18.

La demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) de la meilleure Lorentzienne reproduisant la forme de  $S_{loc}(Q, \omega) \otimes S_{LD}(Q, \omega)$  peut être calculée avec la fonction de corrélation donnée par l'équation (2-27). La HWHM totale est alors la somme de la HWHM de l'élargissement dû à la diffusion locale et de  $D_{LD}Q^2$ . La Figure 2.18 montre la HWHM prédite par la dynamique rapide dans le Nafion pour deux jeux de paramètres :

- 1-  $D_{loc} = 1.65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ,  $\sigma_{loc} = 1.85 \text{ \AA}$ ,  $\tau_{mi} = 3.8 \text{ ps}$ ,  $D_{LD} = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  ;
- 2-  $D_{loc} = 5.10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ,  $\sigma_{loc} = 1.1 \text{ \AA}$ ,  $\tau_{mi} = 6.5 \text{ ps}$ ,  $D_{LD} = 2.10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  .

Les données correspondent à la HWHM de la meilleure Lorentzienne ajustant les spectres quasi-élastique sur Mibemol ( $\lambda_{inc}=8 \text{ \AA}$ ) pour les échantillons à  $\lambda=3.9$  et  $\lambda=8.75$ .



**Figure 2.18**

**Noir :** Demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) de la meilleure Lorentzienne ajustant la forme de  $S_{loc}(Q, \omega) \otimes S_{LD}(Q, \omega)$ .

**1 Rouge :** HWHM de la meilleure Lorentzienne ajustant la forme de  $S_{loc}(Q, \omega)$ .

**2 Gris :** HWHM de la Lorentzienne de diffusion à longue distance.

L'ensemble des courbes est tracé avec les paramètres indiqués dans le texte et correspondent aux ajustements des spectres du Nafion à  $\lambda_{inc}=8 \text{ \AA}$  pour les hydratations  $\lambda=3.9$  et  $8.75$ . Les données représentent la HWHM de la meilleure Lorentzienne ajustant les spectres expérimentaux correspondants.



2 Dynamique lente :

La fonction de diffusion intermédiaire de la dynamique lente  $I_L(Q, t)$  s’écrit :

$$I_L(Q, t) = (1 - A(Q)) + A(Q)(1 - \exp(-t/\tau_L))$$

avec  $\tau_L$  le temps de saut et  $A(Q) = 1 - \exp(-Q^2\sigma_L^2)$  où  $\sigma_L$  est la distance de saut.

Remarque :

On peut remarquer que l’expression de  $I_L(Q, t)$  peut être obtenue dans le cadre du formalisme du modèle Gaussien, pour un mouvement localisé avec des paramètres « macroscopiques » et « microscopiques » égaux :  $2\tau_{mi} = \tau_0 = \tau_L$  et  $2\sigma_L = \delta$ . Le signal quasi-élastique associé est une simple Lorentzienne de largeur  $\Gamma = 1/2\tau_{mi}$ . Son intensité est modulée par l’EISF. La taille  $2\sigma_L$  correspond à celle du domaine de confinement de cette dynamique restreinte. Un coefficient de diffusion local peut être formellement défini comme  $D_{loc,L} = \sigma_L^2 / \tau_L$ .

3 Les paramètres ajustables :

L’ensemble des paramètres intervenant dans l’équation (2-26) est rassemblé dans le Tableau 2.4.

		paramètres	signification
1	dynamique rapide	$N_R$	nombre de protons « rapides »
		$D_{loc}$	coefficient de diffusion local
		$\sigma_{loc}$	taille du domaine de confinement
		$D_{LD}$	coefficient de diffusion à longue distance
		$\tau_{mi}$	temps de résidence
2	dynamique lente	$N_L$	quantité de protons « lents »
		$\tau_L$	temps de saut
		$\sigma_L$	distance de saut
		$P(Q)$	part de polymère dans la diffusion élastique

**Tableau 2.4 : Paramètres ajustables intervenant dans l’expression de la fonction de diffusion expérimentale utilisée pour l’analyse des spectres quasi-élastiques dans le Nafion.**

Un total de **neuf paramètres ajustables** doit donc être déterminé pour chaque échantillon. A une hydratation donnée, il s’agit de reproduire environ 35 spectres de manière cohérente dans toute la gamme de  $Q$  explorée, ce qui est une contrainte forte malgré le nombre important de paramètres.

4 Fonction  $S(Q, \omega)$  totale :

L’équation (2-26) peut s’écrire de manière formelle dans le domaine des fréquences, en calculant sa transformée de Fourier temporelle. On obtient ainsi l’expression de la fonction de diffusion totale théorique qui doit être comparée aux spectres expérimentaux :

$$S^{totale}(Q, \omega) = Amp \times [N_R \times S_{loc}(Q, \omega) \otimes S_{LD}(Q, \omega) + N_L \times S_L(Q, \omega) + P(Q)] \otimes Re(\omega) + B \quad (2-28)$$

En général, le traitement d'une expérience de QENS consiste à ajuster les spectres expérimentaux avec la fonction  $S(Q, \omega)$  théorique choisie, et évaluer la convergence des paramètres et la qualité des ajustements par un algorithme classique de type moindres carrés.

Ici, nous avons procédé autrement. En effet, étant donné la forme complexe de l'équation (2-28), et notamment l'existence de séries infinies convergeant lentement (devant être tronquées, ce qui conduit à des erreurs systématiques), nous avons choisi de travailler plutôt dans le domaine temporel et utiliser la fonction de diffusion intermédiaire (2-26).

$I(Q, t)$  a été calculée pour tous les échantillons. Les spectres quasi-élastiques théoriques ont été obtenus par des calculs de transformée de Laplace-Fourier numériques, à l'aide du logiciel Mathematica. D'un point de vue concret, les paramètres ajustables ont été manuellement modifiés jusqu'à obtenir les meilleurs ajustements, selon la procédure qui est détaillée dans le paragraphe suivant.

#### 4.4. Procédure d'ajustement

- **Préliminaires**

Certains des paramètres intervenant dans l'équation (2-26) sont fixés ou contraints : c'est le cas des nombres de protons  $N_R$  et  $N_L$  et des facteurs de structure  $P(Q)$ .

- **Nombre de protons  $N_R$  et  $N_L$**  : la détermination de la quantité totale d'eau dans chaque échantillon a été faite (cf paragraphe 3.3). Le nombre de protons impliqués dans le mouvement lent,  $N_L$ , est un paramètre qui est ajusté pour chaque échantillon et qui doit être évidemment gardé constant pour chacun des spectres récoltés sur IN16 et Mibemol pour un échantillon donné. Le nombre de protons  $N_R$  participant à la dynamique rapide est fixé par  $N_R = 2\lambda + 1 - N_L$  à partir des valeurs de  $\lambda$  déterminées (Tableau 2.3).

- **Part de la matrice polymère dans la diffusion élastique  $P(Q)$**  : la contribution élastique du polymère est un signal « parasite » dans le cadre d'une mesure QENS. Afin de s'en débarrasser, il est possible de mesurer la réponse de membranes hydratées avec du  $D_2O$  et soustraire les spectres correspondants aux spectres obtenus sur les membranes hydratées avec de l'eau. Cette procédure a été appliquée dans le Nafion<sup>14</sup>. Toutefois, elle ne s'avère guère satisfaisante, dans la mesure où il existe une composante résiduelle dans l'intensité élastique autour de  $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , due à la soustraction incomplète du pic cohérent. Pour contourner cette difficulté, nous avons traité le problème élastique autrement. Notre parti pris a été d'ajuster pour chaque échantillon la quantité  $P(Q)$  et vérifier *a posteriori* qu'elle est réaliste en la comparant aux facteurs de structure  $S(Q)$ . Dans les profils de  $S(Q)$ , la diffusion incohérente des molécules d'eau apparaît comme un bruit de fond presque plat. En supposant que la diffusion cohérente des molécules d'eau est négligeable, et que la dynamique des chaînes ne participe pas aux intensités quasi-élastiques, la partie de  $S(Q)$  dépendante de  $Q$  provient uniquement de la diffusion cohérente par la matrice polymère. Elle est donc directement comparable à  $P(Q)$ .

---

(14) Pivovar, A. M.; Pivovar, B. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 785.

En toute rigueur, le paramètre  $P(Q)$  n'a pas la même signification sur IN16 et sur Mibemol car l'EISF du mouvement lent observé sur IN16 contribue à l'intensité élastique qui doit donc être corrigée et réécrite :

$$P'(Q) = P(Q) - N_L \times A(Q) = P(Q) - N_L \times \exp(-Q^2 \sigma_L^2)$$

Ne pas prendre en compte cette correction conduit à une faible surestimation de  $P(Q)$ , notamment pour les petites valeurs de  $Q$ . La forte intensité du pic structural dans la gamme de  $Q$  dans laquelle nous nous sommes placés rend cette correction négligeable pour  $Q > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le bon accord obtenu entre  $S(Q)$  et  $P(Q)$  (et  $P'(Q)$ ) sur la gamme de  $Q$  explorée valide l'évaluation de  $P(Q)$ , et assure qu'aucune intensité incohérente non résolue provenant des protons n'est masquée dans la fonction de résolution (voir Figure 2.23 dans le paragraphe 4.5).

- **Méthode**

La contrainte imposée par les mesures de diffraction donnant l'évolution de  $P(Q)$  et la mesure de  $N_R$  réduisent le nombre de paramètres ajustables à 7 : ( $\sigma_{loc}$ ,  $\tau_{mi}$ ,  $D_{loc}$ ,  $D_{LD}$ ,  $N_L$ ,  $\tau_L$ ,  $\sigma_L$ ). Plusieurs jeux de ces 7 paramètres peuvent *a priori* assurer l'ajustement d'un spectre donné, à une valeur de  $Q$  donnée. Cependant, le grand nombre de spectres enregistrés pour chaque échantillon permet de converger vers le seul groupe de paramètres capable de décrire toutes les données. Chaque Nafion hydraté a été traité séparément. De nombreux allers-retours entre les différentes valeurs de  $Q$  et les différentes séries d'expériences ont été nécessaires *in fine* pour s'assurer que l'évolution des paramètres en fonction de l'hydratation était physiquement acceptable.

La procédure complète est illustrée dans le cas du Nafion préparé à 52% RH (Figure 2.19(a, b, c, d, e, f)). La contribution de chacune des composantes de l'équation (2-28) est indiquée par des flèches) :

**Etape 1 :**

Un premier jeu des 3 paramètres  $D_{loc}$ ,  $\sigma_{loc}$  et  $\tau_{mi}$  est trouvé en ajustant les données Mibemol à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  pour les plus petites valeurs de  $Q$ . On néglige dans un premier temps la diffusion à longue distance ( $D_{LD} = 0$ ) et la dynamique lente ( $N_L = 0$ ). Le rapport  $D_{loc} / \sigma_{loc}^2$ , donnant la valeur de la HWHM de l'élargissement quasi-élastique dans la limite  $Q \rightarrow 0$  est déterminé. A grands  $Q$ , une estimation de  $\tau_{mi}$  est faite.

La Figure 2.19(a) montre le spectre enregistré sur Mibemol à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  et à  $Q = 1.37 \text{ \AA}^{-1}$ . Seule la composante de diffusion locale  $S_{loc}(Q, \omega)$  est prise en compte. Le spectre est très bien ajusté avec le triplet  $\sigma_{loc} = 1.8 \text{ \AA}$ ,  $D_{loc} = 17.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ,  $\tau_{mi} = 4.1 \text{ ps}$ . Les autres spectres à  $Q < 1.37 \text{ \AA}^{-1}$  sont également bien ajustés avec ces paramètres. La limite de la HWHM lorsque  $Q$  tend vers 0 vaut  $D_{loc} / \sigma_{loc}^2$ , c'est-à-dire  $35.6 \text{ \mu eV}$ .

La Figure 2.19(b) montre le spectre enregistré sur Mibemol à  $\lambda_{inc} = 5.2 \text{ \AA}$  et à  $Q = 2.11 \text{ \AA}^{-1}$  ajusté dans les mêmes conditions que (a). Il est clair que l'ajustement des ailes quasi-élastiques n'est pas bon et ceci est vrai pour toutes les valeurs élevées de  $Q$ .

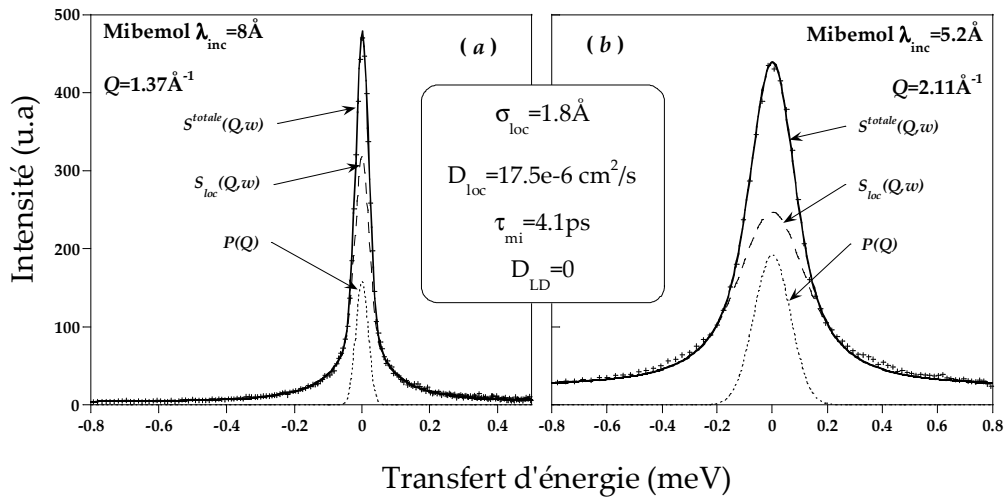


Figure 2.19 (a), (b)

Etape 2 :

Les données IN16 sont ajustées en fixant le triplet de paramètres précédent  $D_{loc}$ ,  $\sigma_{loc}$  et  $\tau_{mi}$ , et en prenant en compte cette fois la composante de diffusion à longue distance ( $D_{LD}$ ) et le mouvement lent ( $N_L, \sigma_L, \tau_L$ ). Aux grands  $Q$  (typiquement  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ ), seule la composante lente contribue au signal quasi-élastique, ce qui permet d'ajuster  $\Gamma_L$ . Ensuite, une fois  $\Gamma_L$  fixée, on peut estimer le coefficient de diffusion  $D_{LD}$  en analysant les spectres aux petites valeurs de  $Q$ , lorsque l'élargissement donné par le produit  $D_{LD}Q^2$  est dans la fenêtre de mesure.

Les Figure 2.19(c) ( $Q=0.54 \text{ \AA}^{-1}$ ) et (d) ( $Q=1.70 \text{ \AA}^{-1}$ ) montrent les différentes composantes calculées avec  $D_{LD} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $\Gamma_L = 3 \mu\text{eV}$  ( $\sigma_L = 1.8 \text{ \AA}$ ,  $\tau_L = 219 \text{ ps}$ ,  $N_L = 1.5$ ). Notons que la diffusion à longue distance est visible sur la Figure 2.19(c) ( $D_{LD}Q^2 = 4.6 \mu\text{eV}$ ) mais n'intervient plus dans l'élargissement quasi-élastique à grands  $Q$  (Figure 2.19(d)) car elle n'est plus dans la fenêtre de mesure ( $D_{LD}Q^2 = 45.6 \mu\text{eV}$ ). L'élargissement quasi-élastique est alors intégralement reproduit par la composante de dynamique lente. ( $\Gamma_L = 3 \mu\text{eV}$ ). Par ailleurs, notons aussi que les mouvements localisés rapides mesurés par temps de vol donnent des élargissements si grands ( $30 \mu\text{eV}$  à petits  $Q$ ,  $80 \mu\text{eV}$  à grands  $Q$ ) qu'ils apparaissent comme un bruit de fond plat dans les spectres IN16.

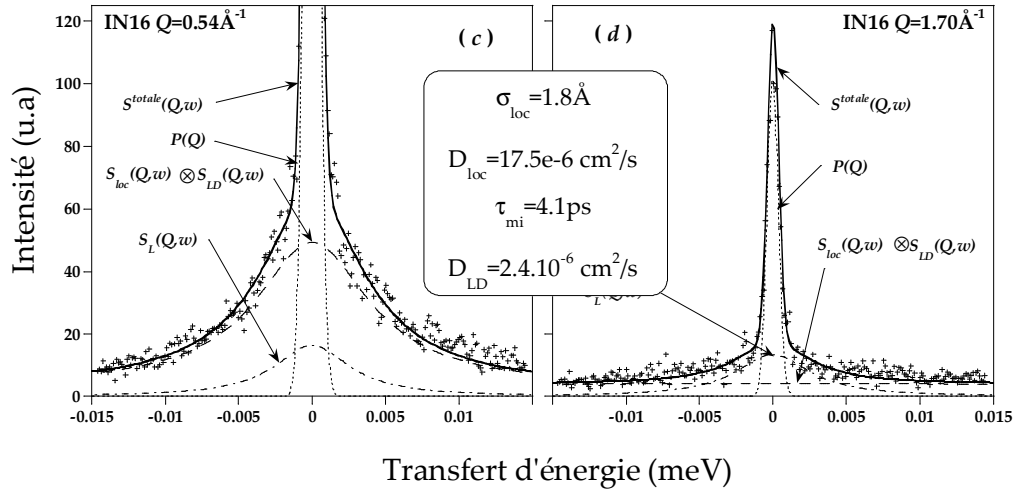


Figure 2.19 (c), (d)

Etape 3 :

Une fois que les données IN16 ont été examinées, les valeurs de  $D_{LD}$  et les paramètres de la dynamique lente ont été obtenus. Un retour sur les données Mibemol permet alors d’affiner les valeurs du triplet  $D_{loc}, \sigma_{loc}$  et  $\tau_{mi}$ .  $D_{LD}$  est de nouveau affiné grâce aux données Mibemol à  $\lambda_{inc} = 5.2 \text{ \AA}$ .

La Figure 2.19(e) montre le même spectre que (a) ajusté cette fois-ci avec la fonction entière tenant compte de la diffusion à longue distance et le quadruplet final de paramètres réajustés :  $\sigma_{loc} = 1.4 \text{ \AA}$ ,  $D_{loc} = 10.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ,  $\tau_{mi} = 5.0 \text{ ps}$  et  $D_{LD} = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ . La limite de la HWHM lorsque  $Q$  tend vers 0 vaut ici encore  $D_{loc} / \sigma_{loc}^2 = 35.6 \mu\text{eV}$ . On constate que l’ajustement est aussi bon qu’en (a), ce qui n’est pas surprenant et montre qu’une seule expérience qui serait réalisée sur un temps de vol avec une seule longueur d’onde incidente ne permettrait de trouver de manière unique les paramètres de la dynamique rapide.

Les effets de la diffusion à longue distance sont visibles sur la Figure 2.19(f) qui montre le même spectre que (b), ajusté avec les paramètres trouvés en (e). L’ajustement est nettement amélioré, et confirme la valeur de  $D_{LD}$  trouvée sur IN16 à petits  $Q$ . On a ici  $D_{LD} Q^2 = 70.3 \mu\text{eV}$ . On remarquera que la composante locale  $S_{loc}(Q, t)$  seule est incapable de reproduire le signal quasi-élastique.

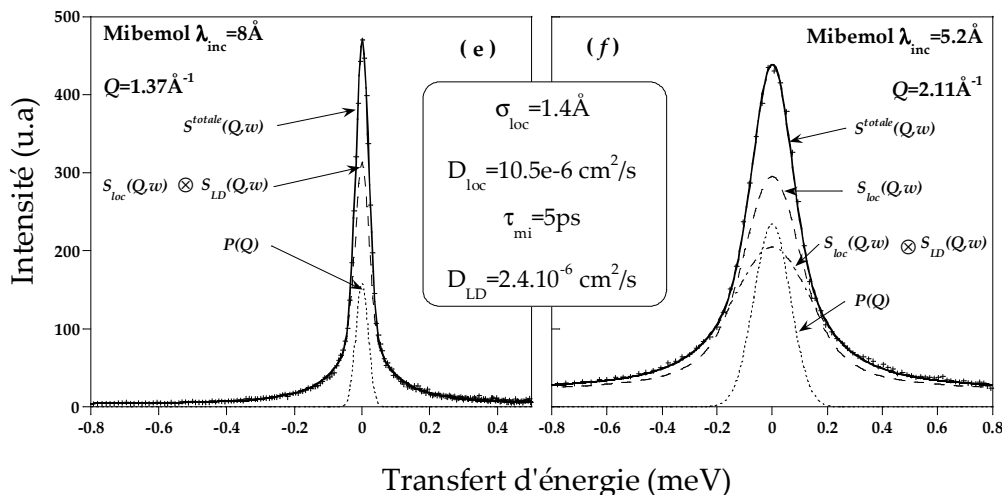


Figure 2.19 (e), (f)

Etape 4 :

L'ensemble des spectres est ajusté une dernière fois avec les 7 paramètres déterminés et le jeu de paramètre unique est validé. Les valeurs finales de  $P(Q)$ , qui sont affinées elles aussi au cours de la procédure, sont vérifiées à la fin comme expliqué précédemment.

Le déroulement de ces ajustements est donc long et fastidieux. Mais il assoit la confiance que l'on obtient en fin de compte sur la validité des valeurs obtenues. Les barres d'erreurs sur les paramètres sont par ailleurs estimées en évaluant les variations qui ne détériorent pas les ajustements.

**4.5. Qualité des ajustements**

• Spectres inélastiques

Des exemples d'ajustements, réalisés avec le modèle complet (transformée de Fourier de l'équation (2-26), sont montrés sur les Figure 2.20 à 2.22 :

Figure 2.20 : Mibemol ( $\lambda_{inc}=8\text{\AA}$ ) à  $Q=0.95\text{\AA}^{-1}$ . Les différents spectres correspondent à des teneurs en eau différentes, de  $\lambda=3.3$  à  $\lambda=17.5$ .

Figure 2.21 : IN16 à  $Q=0.54\text{\AA}^{-1}$ . Les différents spectres correspondent à différentes teneurs en eau, de  $\lambda=3.3$  à  $\lambda=17.5$ .

Figure 2.22 : Mibemol ( $\lambda_{inc}=8\text{\AA}$  et  $5.2\text{\AA}$ ) en fonction de  $Q$  pour l'échantillon hydraté à  $\lambda=17.5$ .

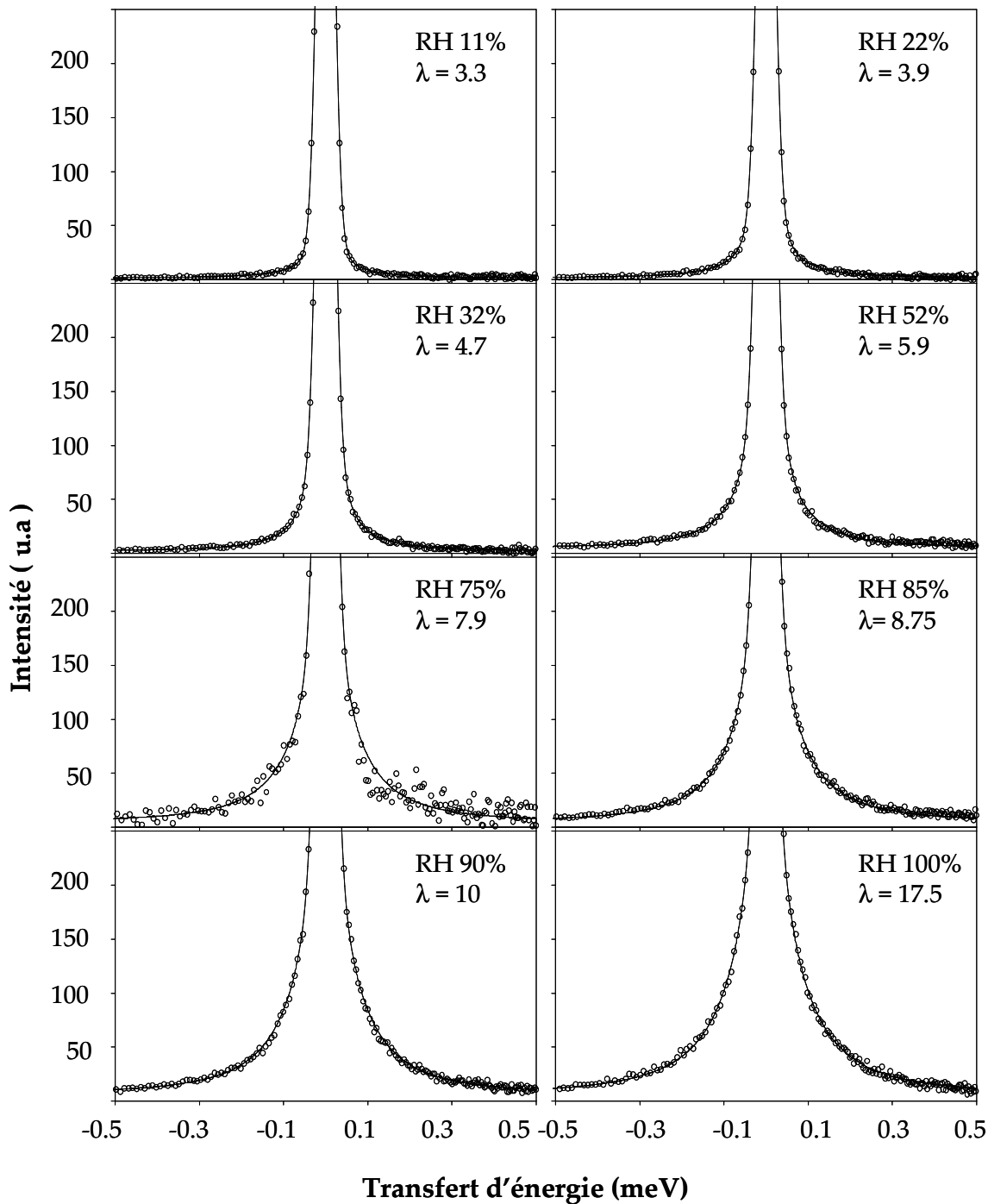


Figure 2.20 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur Mibemol  $Q=0.95\text{\AA}^{-1}$  pour  $\lambda_{\text{inc}}=8\text{\AA}$  en fonction de la quantité d’eau contenue dans la membrane Nafion. Le calcul de la fonction en trait plein est réalisé par transformée de Fourier numérique de l’équation (2-26) et l’ajustement est réalisé selon la procédure décrite dans le texte.

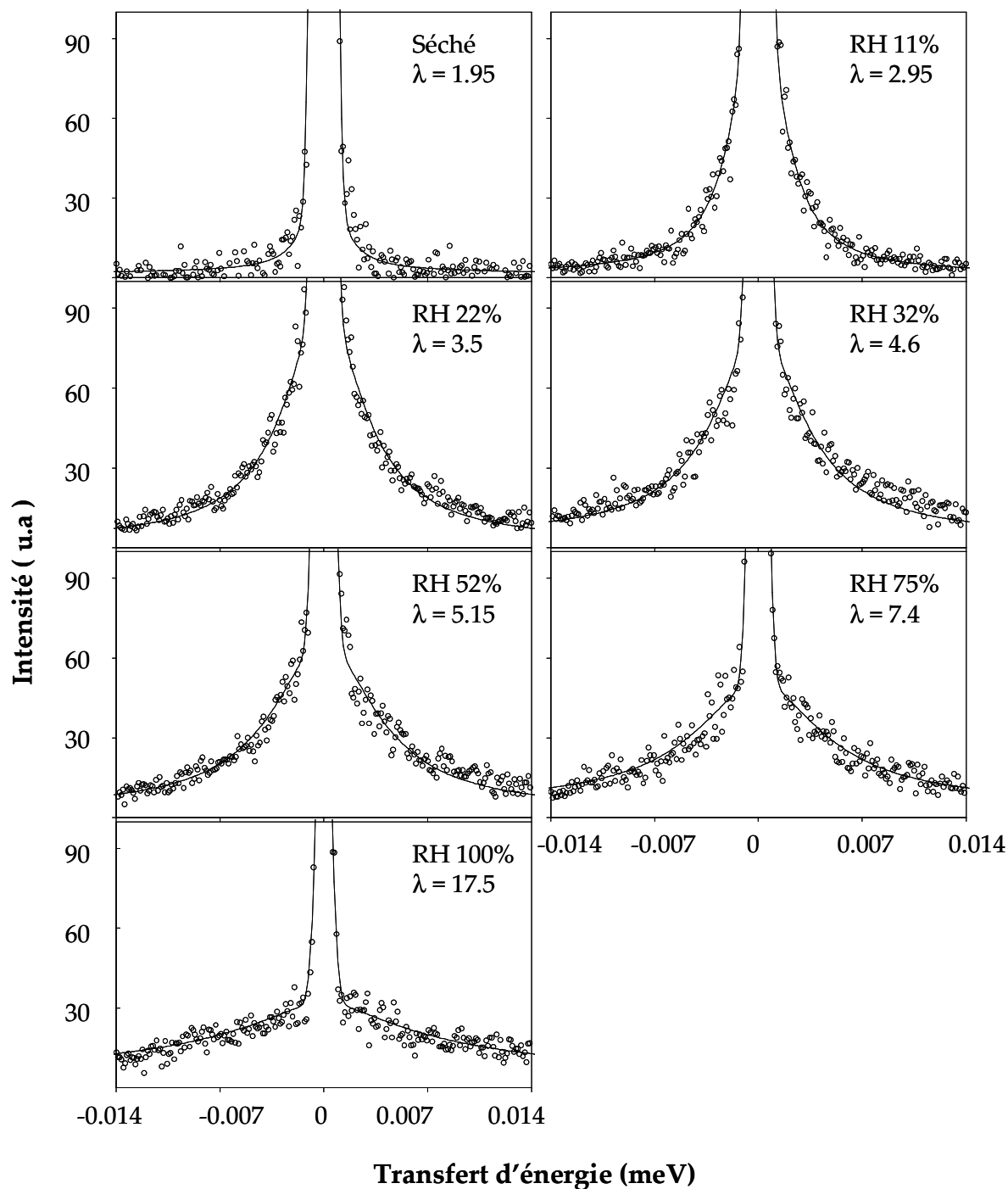


Figure 2.21: Spectres quasi-élastiques et ajustements pour les données enregistrées sur IN16 à  $Q=0.54\text{\AA}^{-1}$ , en fonction de la quantité d'eau contenue dans la membrane.



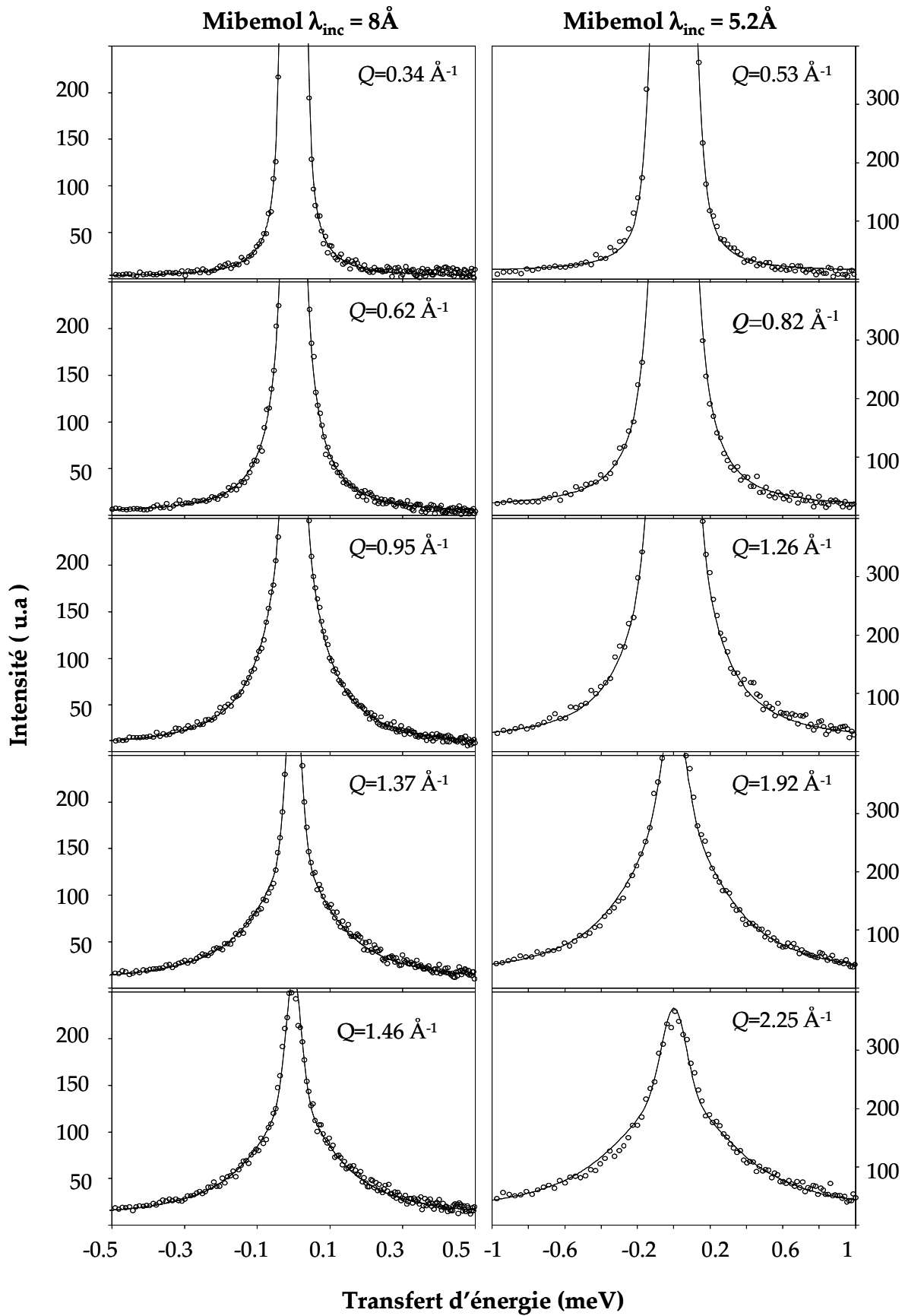


Figure 2.22 : Spectres quasi-élastiques en fonction de  $Q$  et ajustements correspondants pour les données enregistrées sur Mibemol  $\lambda=17.7$ , pour  $\lambda_{inc}=8 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{inc}=5.2 \text{ \AA}$ .

- Contribution élastique

Les facteurs de structure  $S(Q)$ , mesurés sur le banc de diffraction de IN16, sont tracés sur la Figure 2.23 et sont comparés aux paramètres  $P(Q)$  (Mibemol) et  $P'(Q)$  (IN16). L'accord est globalement bon, ce qui indique que l'intensité élastique est correctement prise en compte dans les ajustements. L'intensité élastique n'est cependant pas superposée au facteur de structure de l'échantillon à  $\lambda=17.5$ . La mesure de  $S(Q)$  ne semble pas correcte. On sait en effet que  $S(Q)$  ne doit varier que très peu en fonction de l'hydratation de la membrane dans cette gamme de  $Q$  et pour les teneurs en eau considérées.

- Dynamique lente

Les ajustements des intensités quasi-élastiques de la composante lente  $S_L(Q, \omega)$  par la fonction  $A(Q) = 1 - \exp(-Q^2 \sigma_L^2)$  sont présentés sur la Figure 2.24. On observe que les variations de l'intensité quasi-élastique sont bien reproduites par  $A(Q)$  pour tous les échantillons.

- Conclusion

De ces figures, il ressort que les spectres de QENS mesurés sur les deux spectromètres, avec des résolutions de 1, 40 et 140  $\mu\text{eV}$ , sont très bien reproduits par les spectres théoriques, et ce non seulement dans les limites asymptotiques (petits et grands  $Q$ ) mais sur toute la gamme considérée.

Tous les spectres expérimentaux des Nafion hydratés, depuis un état presque sec à un état complètement gonflé, peuvent être analysés de manière cohérente avec un seul modèle qui prend en compte les propriétés de sorption et l'organisation structurale. Un tel résultat est un argument très fort pour asseoir l'existence de **mouvements moléculaires confinés (quasiment) isotropes**, et l'existence d'une **diffusion à longue distance**, même à très faible hydratation. D'autre part, **deux types de protons** ont été mis en évidence : une première population est impliquée dans une dynamique locale rapide, contrainte par la géométrie confinée de la matrice polymère. Ces protons ont la possibilité de diffuser à travers le matériau à l'échelle nanométrique. La deuxième population de protons possède une dynamique de sauts beaucoup plus lente.

Dans la section Résultats, nous présentons les comportements des paramètres associés à ces deux dynamiques en fonction de la quantité d'eau dans la membrane. Dans la partie Discussion, nous discutons de la nature des mécanismes et comparons notre travail avec celui de Pivovar *et al.*, qui ont reporté en 2004 une étude similaire dans le Nafion. Un scénario des processus moléculaires est finalement dressé.

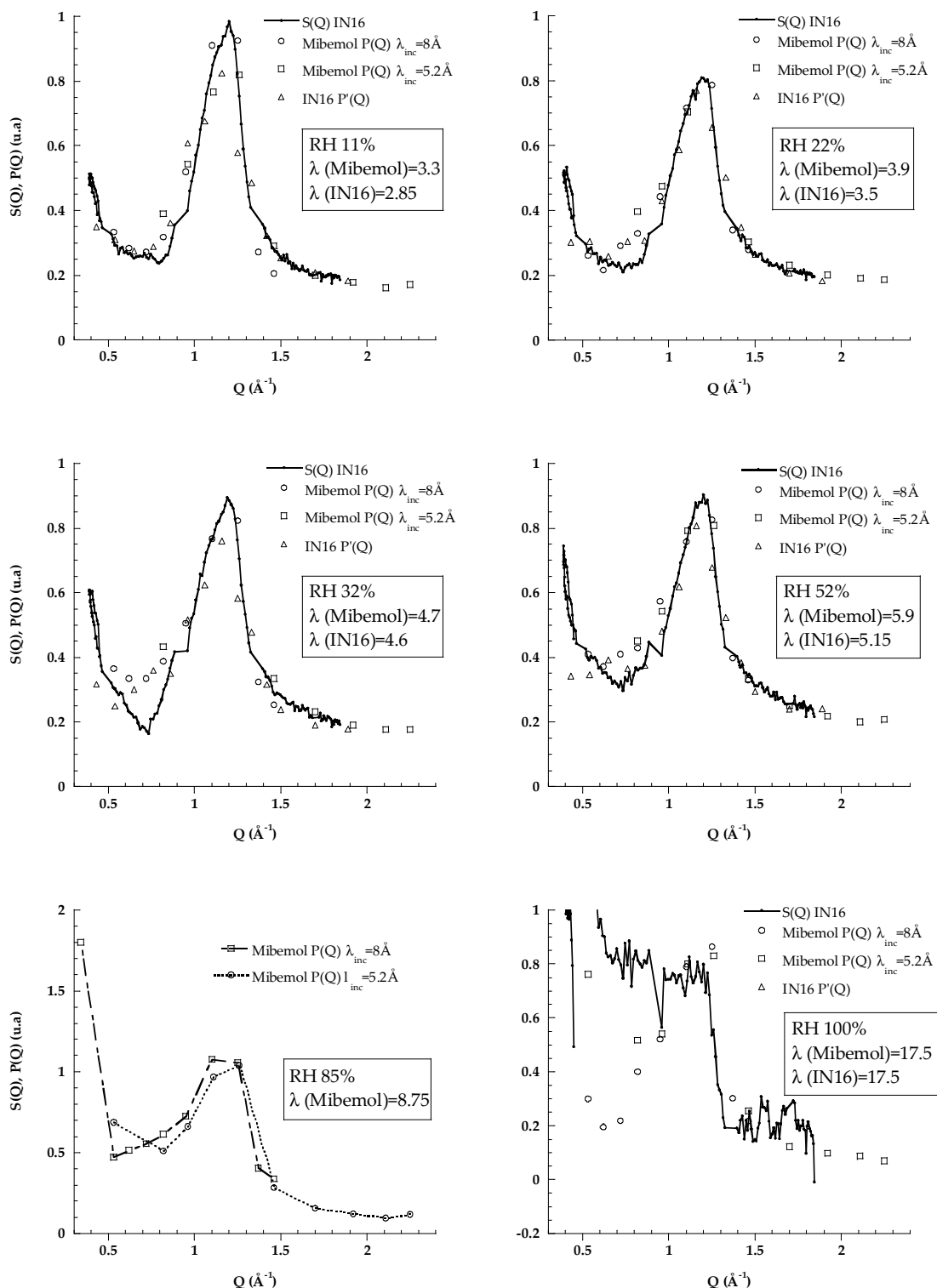


Figure 2.23 : Intensités élastiques  $P(Q)$  (Mibemol) et  $P'(Q)$  (IN16) pour les échantillons de Nafion hydratés à RH=11%, 22%, 32%, 52%, 85% et 100%. Le facteur de structure  $S(Q)$  mesuré sur IN16 grâce au banc de diffraction est également tracé pour comparaison. Le bon accord global conforte le choix de la méthode choisie pour l’ajustement des données QENS.

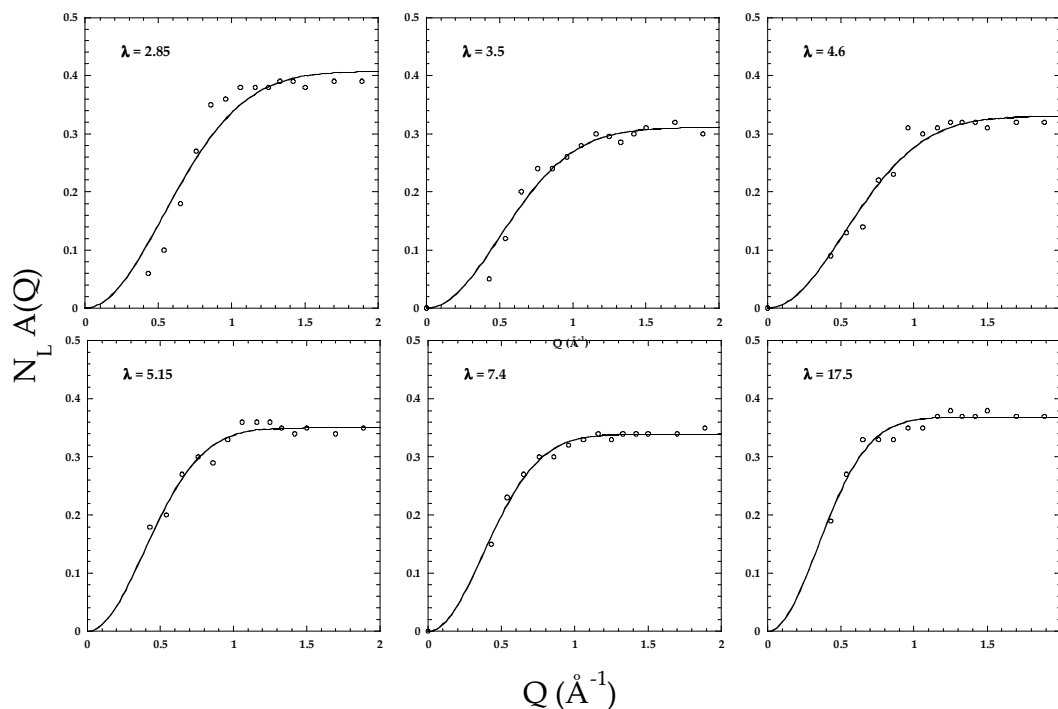


Figure 2.24 : Intensité quasi-élastique de la composante lente ajustée par la fonction  $A(Q)$  pour les échantillons mesurés sur IN16.

#### 4.6. Résultats : paramètres de la diffusion moléculaire de l'eau

L'ensemble des paramètres extraits est rassemblé dans les Tableau 2.5 et 2.6.

$\lambda$ Mibemol	$2\sigma_{loc}$ (Å)	$D_{loc}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ )	$\tau_{mi}$ (ps)	$D_{LD}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ )	$\langle N_L \rangle$	$N_R$
1.4	-	-	-	-	3.14	-
3.3	$2.1 \pm 0.4$	$0.45 \pm 0.03$	$8.00 \pm 0.45$	$0.08 \pm 0.03$	3.14	4.46
3.9	$2.2 \pm 0.2$	$0.50 \pm 0.04$	$6.50 \pm 0.40$	$0.20 \pm 0.02$	3.14	5.66
4.7	$2.4 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.05$	$6.10 \pm 0.45$	$0.21 \pm 0.02$	3.14	7.26
5.9	$2.8 \pm 0.2$	$1.05 \pm 0.08$	$5.00 \pm 0.30$	$0.23 \pm 0.02$	3.14	9.66
7.9	$3.6 \pm 0.2$	$1.60 \pm 0.15$	$4.50 \pm 0.50$	$0.30 \pm 0.04$	3.14	13.66
8.75	$3.7 \pm 0.3$	$1.65 \pm 0.09$	$3.80 \pm 0.30$	$0.31 \pm 0.02$	3.14	15.36
10.0	$4.1 \pm 0.2$	$1.90 \pm 0.09$	$3.30 \pm 0.30$	$0.34 \pm 0.04$	3.14	17.86
15.3	$4.2 \pm 0.2$	$2.00 \pm 0.10$	$2.60 \pm 0.40$	$0.44 \pm 0.04$	3.14	28.46
17.5	$4.2 \pm 0.3$	$2.00 \pm 0.10$	$2.50 \pm 0.40$	$0.50 \pm 0.05$	3.14	32.86

Tableau 2.5 : Paramètres tirés des ajustements des spectres quasi-élastiques du Nafion sur Mibemol. La valeur de  $N_R$  est calculée par  $N_R = 2\lambda \text{Mibemol} + 1 - \langle N_L \rangle$ , avec  $\langle N_L \rangle = 3.14$  (voir Figure 2.25).

$\lambda$ IN16	$D_{LD} (10^{-5} cm^2 / s)$	$2\sigma_L (\text{Å})$	$\Gamma_L (\mu eV)$	$\tau_L = 1/\Gamma_L (ps)$	$N_L$	$N_R$
1.95	-	$2.04 \pm 0.12$	$1.3 \pm 0.3$	$506.4 \pm 95$	3.94	-
2.85	$0.10 \pm 0.02$	$2.64 \pm 0.14$	$1.75 \pm 0.2$	$376.2 \pm 39$	3.52	3.18
3.5	$0.18 \pm 0.02$	$2.82 \pm 0.14$	$2.0 \pm 0.4$	$329.2 \pm 55$	2.64	5.36
4.6	$0.21 \pm 0.02$	$2.70 \pm 0.12$	$2.5 \pm 0.3$	$263.3 \pm 28$	2.82	7.38
5.15	$0.24 \pm 0.02$	$3.62 \pm 0.12$	$3.0 \pm 0.3$	$219.4 \pm 20$	3.00	8.30
7.4	$0.30 \pm 0.03$	$3.75 \pm 0.08$	$3.5 \pm 0.5$	$188.1 \pm 23$	3.18	12.62
17.5	$0.58 \pm 0.05$	$4.12 \pm 0.12$	$4.0 \pm 0.3$	$164.6 \pm 11$	2.92	33.08

Tableau 2.6 : Paramètres tirés des ajustements des spectres quasi-élastiques sur IN16.

• Les deux populations de protons

L’évolution des deux populations de protons  $N_R$  et  $N_L$ , impliquées respectivement dans la dynamique rapide et lente, est tracée sur la Figure 2.25.  $N_L$  est *constante* quelle que soit l’hydratation de la membrane et vaut environ *3 protons par site ionique*  $SO_3^-$ . Le nombre de protons par site ionique  $N_R$  participant à la dynamique locale (rapide) augmente quant à lui linéairement avec  $\lambda$ .

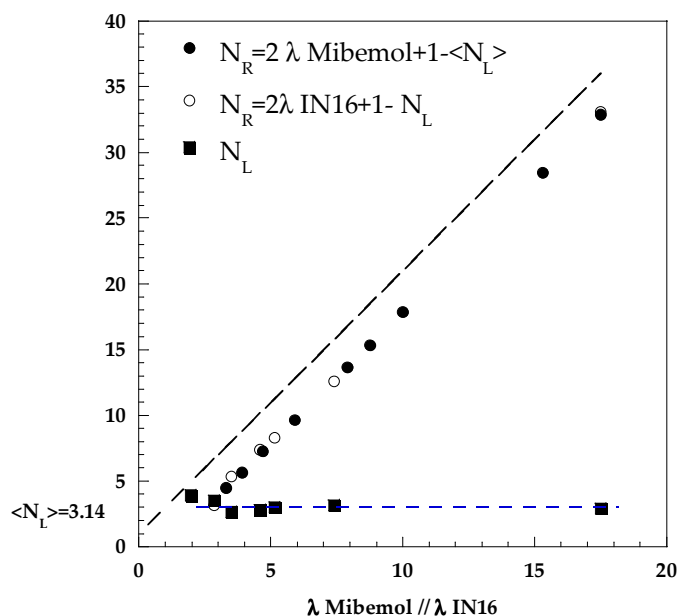


Figure 2.25 : Quantité de protons par site ionique impliqués dans les deux dynamiques observées. Les valeurs de  $N_L$  sont tirées des ajustements sur IN16. Il apparaît que la quantité de protons impliqués dans la dynamique lente est constante quelle que soit la teneur en eau totale ( $\lambda$ ).  $N_{loc}$  est calculée à partir de  $N_L$  par :  $N_{loc} = 2\lambda IN16 + 1 - N_L$  sur IN16 et  $N_{loc} = 2\lambda Mibemol + 1 - \langle N_L \rangle$  sur Mibemol. La droite en pointillés correspond au nombre total de proton  $n_H = 2\lambda + 1$ .

• La dynamique rapide

L'évolution des paramètres de la diffusion rapide confinée ( $2\sigma_{loc}$ ,  $D_{loc}$ ,  $\tau_{mi}$ ) est tracée sur la Figure 2.26. La taille caractéristique du confinement est donnée par le double de la variance de la distribution Gaussienne du déplacement des molécules d'eau.  $2\sigma_{loc}$  varie de 2.1 Å à 4.2 Å. La variation est quasi linéaire avec  $\lambda$  jusqu'à  $\lambda=10$ , puis une saturation est observée pour les fortes hydratations. De manière similaire, le coefficient de diffusion local des molécules d'eau dans cet espace confiné varie d'abord de manière quasi-linéaire avec  $\lambda$ , puis sature à la valeur  $D_{loc} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $\lambda > 10$ . Le temps de résidence  $\tau_{mi}$  décroît de 8 ps à 2.5 ps quand  $\lambda$  augmente de 3.3 à 17.5.

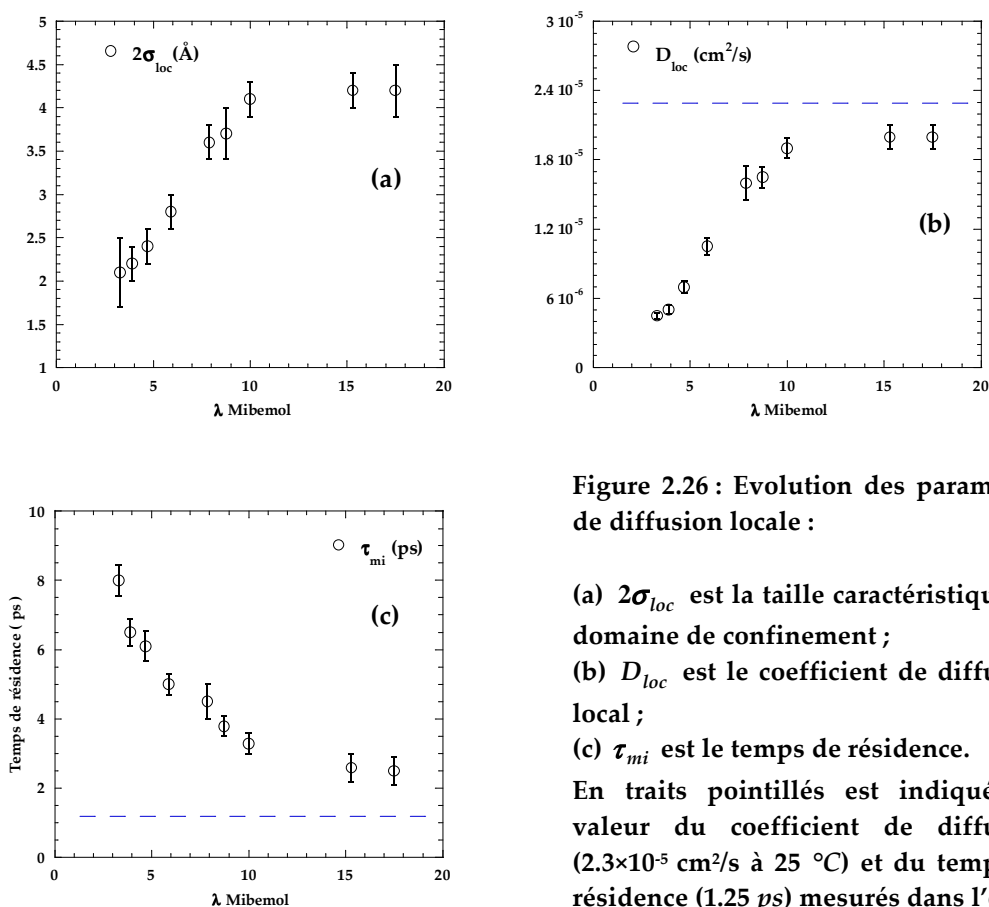


Figure 2.26 : Evolution des paramètres de diffusion locale :

- (a)  $2\sigma_{loc}$  est la taille caractéristique du domaine de confinement ;
- (b)  $D_{loc}$  est le coefficient de diffusion local ;
- (c)  $\tau_{mi}$  est le temps de résidence.

En traits pointillés est indiquée la valeur du coefficient de diffusion ( $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 25 °C) et du temps de résidence (1.25 ps) mesurés dans l'eau.

• La dynamique lente

L'évolution des paramètres de la dynamique lente est tracée sur la Figure 2.27. La distance caractéristique impliquée,  $2\sigma_L$ , varie de 2 à 4.2 Å tandis que le temps caractéristique  $\tau_L$  décroît d'environ 500 à 160 ps.

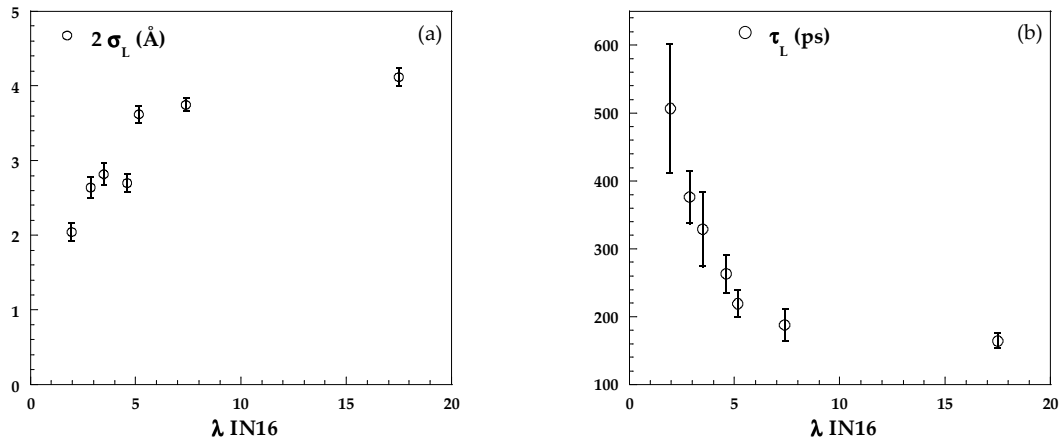


Figure 2.27 : Evolution des paramètres de dynamique lente :  
 (a)  $\sigma_L$  est la distance de saut et (b)  $\tau_L$  le temps de saut caractéristique.

- La diffusion à longue distance

Enfin, le coefficient de diffusion à longue distance « vu » sur IN16 à petits  $Q$  et sur Mibemol est porté sur la Figure 2.28. Il augmente d’environ  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  pour  $\lambda = 3.3$  à  $5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  pour la membrane complètement saturée en eau.

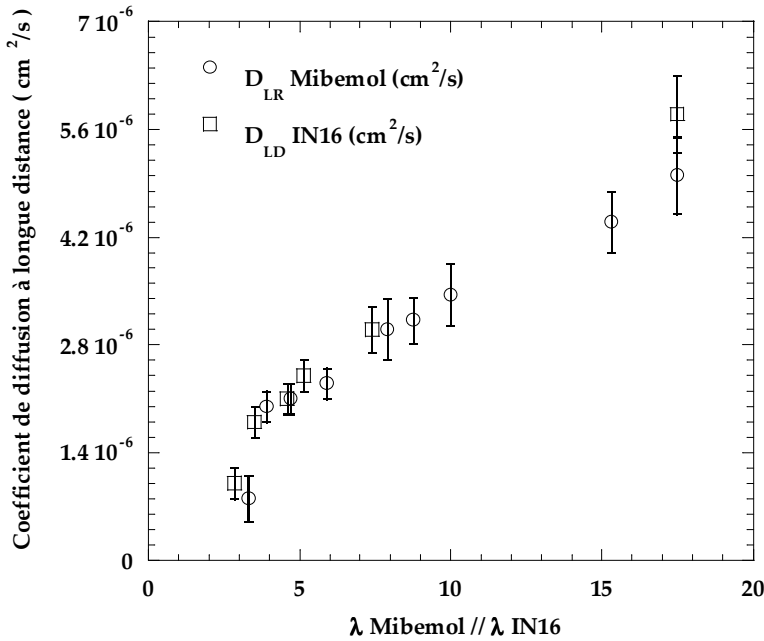


Figure 2.28 : Coefficient de diffusion à longue distance, déterminé sur IN16 et sur Mibemol.

## 4.7. Discussion

- Nature de la dynamique lente

L'analyse des données QENS du Nafion met en évidence deux populations de protons, qui ont les propriétés suivantes<sup>24</sup> :

(i) Notre analyse démontre que **ces deux populations sont distinctes**, c'est-à-dire qu'elles sont non échangeables sur le temps le plus long de la dynamique lente ( $\tau_L$ ). Le caractère « indépendant » des deux populations se traduit, dans l'expression de la fonction de diffusion intermédiaire (équation (2-26)), par le fait que l'on somme le terme de dynamique rapide et celui de dynamique lente. Dans le cas où les mêmes protons participeraient aux deux dynamiques, la somme serait remplacée par un produit et un modèle prenant en compte deux temps différents pour décrire le mouvement d'une même population serait alors applicable. Le modèle de Singwi-Sjölander<sup>23</sup> décrit ce cas de figure. L'application de ce modèle au cas de l'eau dans le Nafion a été testée et ne donne pas satisfaction, notamment au niveau de la forme des spectres qui est mal reproduite.

(ii) Le nombre moyen de protons impliqués dans le mouvement lent est **constant quel que soit le degré d'hydratation de la membrane, ce qui est tout à fait remarquable, et vaut environ 3**.

(iii) **La géométrie du mouvement de saut lent est la même que celle dans laquelle les protons « rapides » sont confinés**. En effet, comme le montre la Figure 2.29, les tailles caractéristiques  $2\sigma_{loc}$  et  $2\sigma_L$  présentent une évolution en  $\lambda$  similaire, et surtout des valeurs absolues comparables. Dans les deux cas, ces valeurs de l'ordre de quelques angströms montrent que les régions de confinement dans lesquelles les protons diffusent (par la combinaison probable de mouvements de translation et de rotation couplés des molécules d'eau) sont très petites.

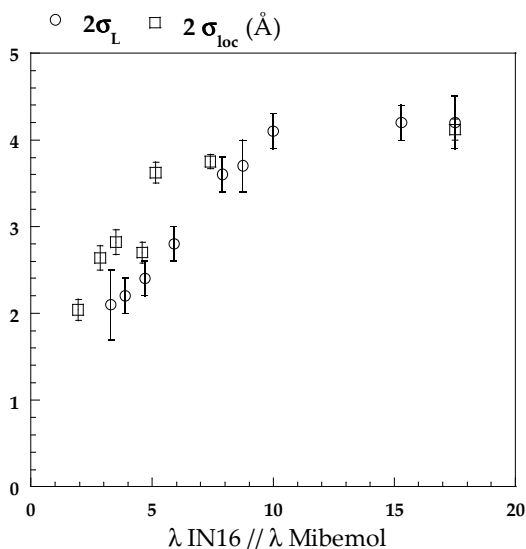


Figure 2.29 : Comparaison des tailles  $2\sigma_L$  et  $2\sigma_{loc}$ .

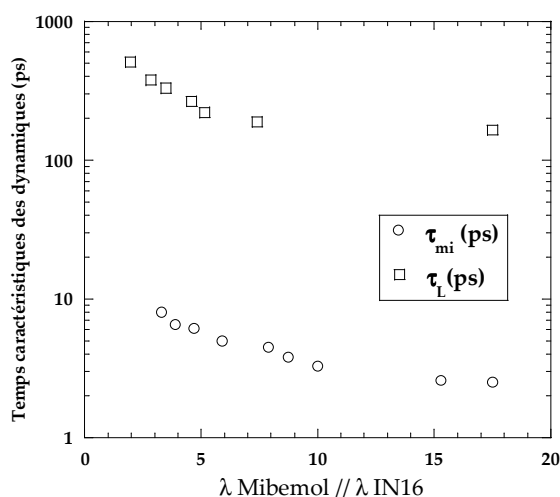


Figure 2.30 : Comparaison des temps caractéristiques  $\tau_{mi}$  et  $\tau_L$ .

(24) Perrin, J.-C.; Lyonnard, S.; Volino, F. *J. Phys. Chem. B*. in press.

(23) Singwi, K. S.; Sjölander, A. *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 863.



(iv) Le temps caractéristique  $\tau_L$  est comparé au temps de résidence  $\tau_{mi}$  sur la Figure 2.30. Le comportement est identique, avec une forte décroissance jusqu'à saturation pour  $\lambda > 10$ . **Le rapport  $\tau_L / \tau_{mi}$  est environ constant et égal à 50.**

(v) Les variations de  $\sigma_L$  et  $\tau_L$  en fonction de la quantité d'eau dans la membrane montrent que **la mobilité des protons « lents » est accrue au fur et à mesure de l'hydratation**

En résumé, le mouvement lent implique **3 protons** quelle que soit l'hydratation (y compris les protons résiduels d'un échantillon « séché ») ; ces protons sont environ **50 fois plus lents** que les protons « rapides » de l'eau d'hydratation ; **la géométrie est identique** à celle des protons rapides, avec des distances caractéristiques de l'ordre des distances de premiers voisins dans la sphère de coordination de l'eau.

Sur la base de ces observations, plusieurs hypothèses peuvent alors être émises pour expliquer la nature de ce processus :

- Le mouvement perçu est une visualisation indirecte de la dynamique de chaînes. Considérant que les trois protons correspondent à une moyenne de 1.5 molécules d'eau attachées à chaque site sulfonique  $SO_3^-$ , le mouvement observé traduirait alors le mouvement de balancier de la chaîne pendante du Nafion. L'amplitude irait en augmentant en fonction de  $\lambda$ , de même que diminuerait le temps moyen des oscillations. Dans un tel scénario, toutefois, ces protons « structuraux » devraient s'échanger avec les protons de l'eau d'hydratation à l'échelle des expériences de QENS. Cette hypothèse n'est donc pas viable.

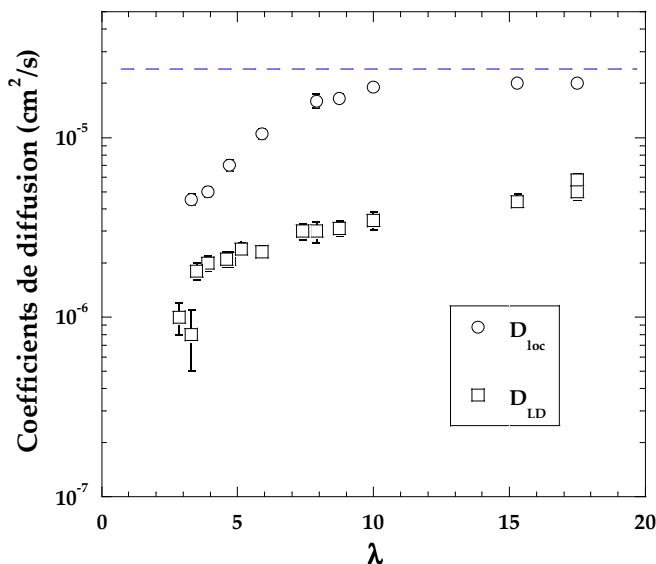
- Il existe des clusters d'eau isolés dans la matrice. Ces clusters seraient inaccessibles à l'eau ajoutée au cours de la sorption (seconde population de protons). Cependant, la grande similitude entre les tailles  $\sigma_L$  et  $\sigma_L$  semble indiquer que les deux populations évoluent dans le même milieu, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse. De plus ce scénario nécessite une distribution très inhomogène des sites ioniques, ce qui n'est pas observé expérimentalement (par diffusion de rayonnements par exemple). Il est difficile de concevoir que lors du gonflement du Nafion, qui est important, il subsiste des nœuds hydratés localisés et sans connexion avec le reste de la phase ionique.

- Le mouvement lent est celui de l'ion hydronium. Cette hypothèse est fortement confortée par la valeur  $N_L = 3$ , qui est le nombre de protons dans l'espèce  $H_3O^+$ . Dans ce cas, le scénario, compatible avec les mesures d'infrarouge, est le suivant : l'ion hydronium est isolé dans la membrane séchée, et plongé dans une petite gouttelette d'eau dans les Nafion hydratés (il se comporte alors comme une impureté dans l'eau liquide pure). La taille de l'hydronium et son interaction forte avec les charges ioniques pourrait expliquer que son mouvement soit beaucoup plus lent que celui des molécules d'eau environnantes. Par ailleurs, puisque toutes les espèces sont situées dans la même gouttelette, on s'attend à ce que tous les protons explorent le même volume à temps infini, ce qui est compatible avec l'observation  $\sigma_{loc} \approx \sigma_L$ . Ce troisième scénario a donc toutes les qualités pour expliquer nos résultats. Il va sans dire que ses implications sont fortes : la durée de vie de l'ion hydronium serait nécessairement supérieure ou égale à environ 600 ps. Il n'existe, à notre connaissance, aucun résultat expérimental mesurant la durée de vie de  $H_3O^+$  dans l'eau acide. Les conséquences sur les

discussions relatives aux mécanismes de transport dans le Nafion sont également notables : en effet, comme nous l'avons dit au Chapitre 1, l'existence et le rôle de l'hydronium dans le transport protonique sont seulement postulés. Une compétition entre un mécanisme de Grothuss et la diffusion en masse de l'hydronium a été proposée. Notre interprétation remet en question le processus Grothuss à tous les degrés d'hydratation, puisque celui-ci implique une durée de vie de  $H_3O^+$  de l'ordre de celle d'une liaison hydrogène, typiquement quelques picosecondes, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de  $\tau_{mi}$ . Nos résultats plaident plutôt en faveur d'un mécanisme standard de diffusion « bulk », dans lequel l'hydronium est une entité bien définie qui se déplace dans son intégrité, plutôt qu'un mécanisme par sauts coopératifs dans lequel les ions  $H_3O^+$  se forment et disparaissent en permanence. Une vérification directe de ce résultat pourrait être fournie par des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons, similaires à celles reportées dans ce travail, mais effectuées sur des membranes échangées avec un autre contre-ion (contre-ion  $Li^+$  par exemple).

- **La dynamique rapide : coefficients de diffusion local et à longue distance**

Les valeurs des coefficients de diffusion local  $D_{loc}$  et à longue distance  $D_{LD}$  de l'eau (protons rapides) sont données sur la Figure 2.31 en fonction de l'hydratation. L'augmentation de ces deux coefficients quand on hydrate une membrane montre une accélération de la mobilité des molécules d'eau. On ne peut extrapoler aucun seuil de percolation ou transition dynamique à partir de ces comportements.

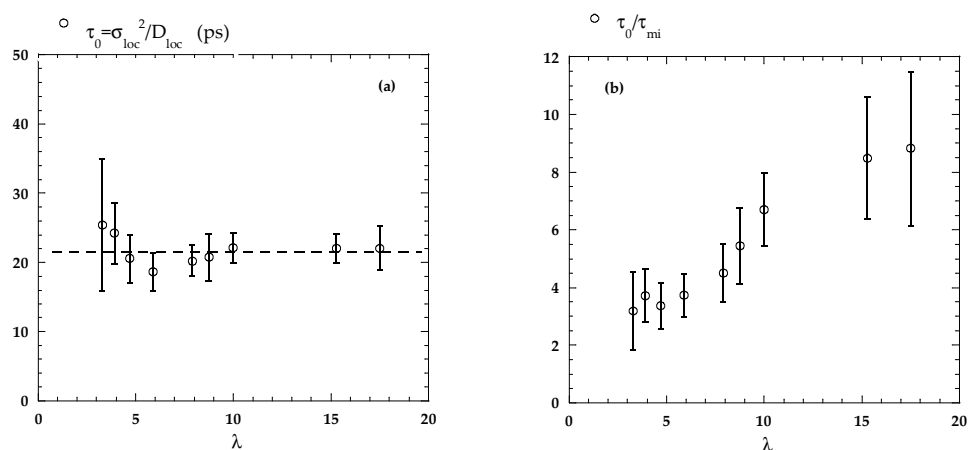


**Figure 2.31 : Evolution des différents coefficients de diffusion :**  
 $D_{loc}$  est le coefficient de diffusion local dans le domaine de confinement ;  
 $D_{LD}$  est le coefficient de diffusion à longue distance.  
 Le trait pointillé indique la valeur du coefficient de diffusion de l'eau libre, à 25 °C.

(i) La diffusion locale. La hausse du coefficient de diffusion local avec  $\lambda$  peut être associée au gonflement de la structure du Nafion. Un plateau est atteint à une hydratation intermédiaire de  $\lambda=10$ , pour laquelle la distance moyenne entre les agrégats polymériques est de l'ordre de 10 Å (Figure 2.34). Cette situation correspond à la formation de trois couches d'eau dans le milieu ionique. De plus, comme on le voit sur l'isotherme de sorption (Figure 2.6), à la valeur « seuil » de  $\lambda=10$  correspond à une forte augmentation de la capacité de sorption du matériau.

La valeur à saturation  $D_{loc} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  est proche de la valeur du coefficient de diffusion de l'eau non confinée ( $D = 2.29(9) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ <sup>25</sup>, mesuré par RMN à gradient de champ pulsé)). Pour  $\lambda > 10$ , **les molécules d'eau dans chaque gouttelette de confinement, autour d'un site ionique, se comportent donc comme dans l'eau libre.** Ceci est reflété également par la valeur du temps de résidence  $\tau_{mi}$ , qui diminue de manière monotone avec  $\lambda$  pour atteindre la valeur de  $2.5 \text{ ps}$ , proche de la valeur de  $1.25 \text{ ps}$ , estimée pour l'eau libre à  $20^\circ\text{C}$ <sup>4</sup>. Le processus élémentaire de la diffusion devient donc très rapide lorsque l'hydratation de la membrane dépasse  $\lambda=10$ . Dans les premières étapes d'hydratation, la mobilité de l'eau est ralentie d'un facteur 10 par rapport à l'eau « bulk ».

Le « seuil »  $\lambda=10$  est également observé pour l'évolution de la taille de confinement. La corrélation entre la taille de confinement et le coefficient de diffusion locale est reflétée par la constance du rapport  $\tau_0 = \sigma_{loc}^2 / D_{loc} \approx 20 \text{ ps}$  en fonction de  $\lambda$  (Figure 2.32(a)). Ce temps correspond au temps d'exploration de l'espace de confinement. En d'autres termes, on observe donc **que les protons de la population « rapide » diffusent de plus en plus vite dans des clusters d'eau de taille croissante.**



**Figure 2.32**

**(a) : Temps moyen d'exploration du domaine de confinement. (b) : Nombre de sauts élémentaires dans le domaine de confinement.**

Cet effet est visible également lorsqu'on compare les valeurs relatives de  $\tau_{mi}$  et  $\tau_0$ . Rappelons que  $\tau_{mi}$  est le temps moyen entre les sauts successifs d'une espèce diffusante, et peut donc être associé à la réorientation de la liaison hydrogène, processus élémentaire à partir duquel se construit la diffusion locale des molécules d'eau dans la matrice polymère amorphe. Le rapport  $\tau_0 / \tau_{mi}$  permet donc de comparer le saut élémentaire au processus d'interaction des molécules d'eau avec la surface de confinement tel qu'il est décrit par le temps de confinement  $\tau_0$ . Il est égal au nombre moyen de sauts (effectué par réorientation de liaisons hydrogènes) par une molécule d'eau qui explore la gouttelette de taille  $2\sigma_{loc}$  (Figure 2.32(b)). Pour explorer son domaine de confinement, un proton saute trois fois à  $\lambda=3$ , chaque saut prenant  $8 \text{ ps}$ . A  $\lambda=17.5$ , le proton saute 9 fois, mais beaucoup plus vite ( $2.5 \text{ ps}$  par saut).

(25) Holz, M.; Heil, S. R.; Sacco, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4740.

(4) Teixeira, J.; Bellissent-Funel, M.-C.; Chen, S.-H.; Dianoux, A. J. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1913.

(ii) La diffusion à longue distance. Les valeurs du coefficient de diffusion à longue distance traduisent trois phénomènes importants :

- **Le coefficient de diffusion à longue distance dans le Nafion complètement hydraté est seulement réduit d'un facteur 4 par rapport à l'eau libre.** L'effet de tortuosité n'est donc pas très limitant dans ce matériau (dans d'autres poreux, une diminution d'un ordre de grandeur est courante). La valeur est proche de celle déterminée à l'échelle micrométrique par RMN à gradients de champ.

- Il existe un processus de diffusion à longue distance à très faible hydratation, avec un coefficient mesurable de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . L'échantillon hydraté à  $\lambda=1.4$  et mesuré sur Mibemol ne présente pas de signal quasi-élastique. A cette hydratation, il n'y a pas de dynamique rapide, ni de diffusion à longue distance. Cependant, dès l'hydratation suivante ( $\lambda \sim 3$ ), non seulement la dynamique rapide apparaît, mais l'introduction d'une composante de diffusion à longue distance est nécessaire pour ajuster les spectres quasi-élastiques : **un chemin de diffusion continu existe donc déjà à l'échelle nanométrique à très faible hydratation**, lorsque seulement 3 molécules d'eau sont présentes dans le système. Cette particularité est reliée à la conductivité du Nafion, qui elle aussi est déjà mesurable à  $\lambda=3$  (voir Figure 1.10 du Chapitre 1). La diffusion locale (confinée) de l'eau dans le Nafion est donc accompagnée de diffusion à longue distance **dès les premiers stades d'hydratation**.

- La variation de  $D_{LD}$  avec  $\lambda$  est **similaire à celle de la conductivité**. Lorsqu'on augmente l'hydratation de la membrane, le coefficient de diffusion à longue distance  $D_{LD}$  augmente d'abord rapidement jusqu'à  $\lambda=5$ , puis plus modérément pour  $\lambda > 5$ . Notons que la valeur de  $D_{LD}$  ne sature pas pour les grands  $\lambda$ , comportement différent de celui de tous les paramètres de la diffusion locale (Figure 2.31), mais comparable à celui de la conductivité protonique.

(iii) Le rapport  $D_{loc}/D_{LD}$ . Puisque la diffusion locale est reliée aux mouvements moléculaires dans une région de confinement, et que le coefficient de diffusion à longue distance traduit le mouvement diffusif à l'échelle nanométrique, le rapport  $D_{loc}/D_{LD}$  est lié à la probabilité qu'a une particule de diffuser d'un domaine de confinement à un autre, et doit donc refléter le nombre de clusters d'eau connectés. Ce rapport varie entre 2.5 et 5.5, la moyenne étant de 4 à forte hydratation. Sa dépendance en fonction de  $\lambda$  est faible et va à l'encontre de l'intuition : on aurait pu penser en effet que la probabilité de diffuser à longue distance irait en décroissant lorsque la quantité d'eau diminue. Cette observation signifie que **l'efficacité du transport à longue distance n'augmente pas avec  $\lambda$** . Elle est déjà très élevée dès les premiers stades d'hydratation et le reste ensuite.

- **Comparaison avec la littérature.**

A ce stade, il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus dans les mêmes membranes de Nafion hydratées dans des conditions similaires par Pivovar *et al.*<sup>14</sup>. Les auteurs ont reporté une étude par QENS détaillée, avec une résolution comparable à celle de nos expériences de temps de vol à  $\lambda=8 \text{ \AA}$ . Leur manière d'analyser les données est toutefois très différente. (i) Ils n'évaluent pas la composante élastique due au polymère mais utilisent la soustraction des spectres de Nafion dans le  $D_2O$  pour éliminer la part du polymère. (ii) Ils

---

(14) Pivovar, A. M.; Pivovar, B. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 785.

ajustent les spectres avec une simple Lorentzienne et évaluent la largeur de cette composante dans les régimes asymptotiques (grands  $Q$  et petits  $Q$ ) ainsi que la forme de l'EISF correspondante. (iii) Ils utilisent la combinaison de deux modèles pour extraire les tailles et temps caractéristiques des mouvements. Le modèle de diffusion dans une sphère imperméable est utilisé à petits  $Q$ , où l'observation d'une largeur constante traduit l'effet de confinement. Le modèle de sauts de Hall et Ross<sup>6</sup> est appliqué aux grands  $Q$  pour déterminer les paramètres du processus de saut élémentaire produisant la déviation à la loi de Fick dans cette région.

Les résultats qu'ils obtiennent sont les suivants : (i) trois protons par groupe sulfonique (identifiés par les auteurs comme l'espèce hydronium) ne diffusent pas à l'échelle de la picoseconde et (ii) les autres molécules d'eau ont des mouvements localisés à l'échelle de quelques Å et de quelques picosecondes. Notre travail complète le leur de plusieurs manières :

- Le mouvement des trois protons a été **quantifié** par notre expérience de rétrodiffusion, même si des expériences complémentaires restent à faire pour prouver que nous voyons bien la dynamique de l'hydronium en tant qu'objet de longue durée de vie.

- Nous avons identifié le mécanisme de **diffusion à longue distance** et estimé les coefficients correspondants.

- Le troisième progrès concerne **la modélisation** elle-même. Nous avons en effet utilisé un seul modèle pour analyser tous les spectres (temps de vol et rétrodiffusion) sur toute la gamme de vecteurs de diffusion, ce qui implique le traitement de signaux quasi-élastiques de forme complexe (non Lorentzienne) pour  $QR \approx \pi$ , où  $R$  est la taille moyenne des domaines de confinement. Du fait de l'utilisation conjointe de deux modèles très différents, Pivovar *et al.* introduisent deux coefficients de diffusion locale, qu'ils appellent  $D_{sphere}$  et  $D_{jump}$ , associés à chacun des modèles, tandis que nous n'en avons qu'un :  $D_{loc}$ . Dans le formalisme que nous avons utilisé (modèle Gaussien), il est possible d'introduire deux distances  $\sigma$  et  $\delta$ , deux temps  $\tau_0$  et  $\tau_{mi}$ , mais pas deux coefficients de diffusion. Ces quatre quantités correspondent à deux manières complémentaires de définir le coefficient de diffusion. Le recours à deux coefficients de diffusion dans la modélisation est artificiel et forcé par le fait que deux modèles indépendants sont introduits pour décrire la même réalité physique. Notre approche paraît donc plus « physique » et pour cette raison sans doute meilleure, compte tenu du fait également que nous avons un paramètre en moins. Les valeurs de  $D_{sphere}$  et  $D_{jump}$  sont reproduites sur la Figure 2.33 avec nos propres valeurs de  $D_{loc}$ . On constate que  $D_{loc}$  est comparable à  $D_{sphere}$  à faible hydratation et à  $D_{jump}$  à forte hydratation, avec une évolution continue entre ces deux valeurs. Le fait que les valeurs absolues de ces coefficients sont du même ordre de grandeur reflète l'évolution qualitative des largeurs spectrales en fonction de  $Q$ , mais l'information quantitative est fortement dépendante du modèle utilisé, et plus marginalement de la qualité des données (effets de résolution, statistique, *etc.*) Les différences observées sur cette figure proviennent simplement de l'usage d'une modélisation différente pour l'analyse fine des spectres.

---

(6) Hall, P. L.; Ross, D. K. *Mol. Phys.* **1980**, *42*, 673.

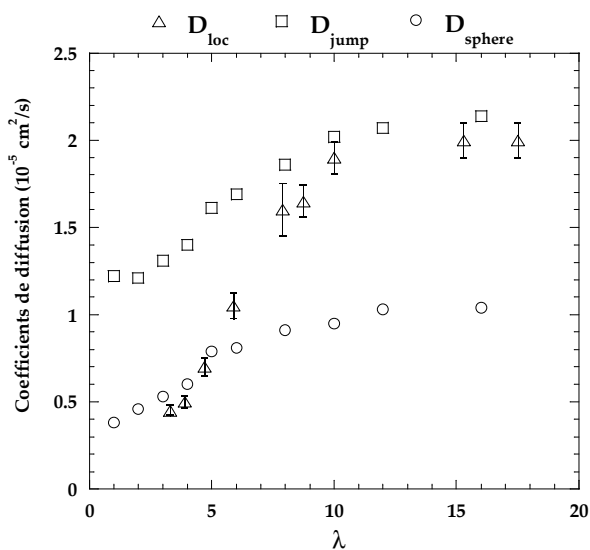


Figure 2.33 : Comparaison du coefficient de diffusion local  $D_{loc}$  aux deux coefficients de diffusion  $D_{jump}$  et  $D_{sphère}$  issus de l'analyse de Pivovar *et al.*

Les données concernant  $D_{jump}$  et  $D_{sphère}$  sont issues de la référence 14.

- Corrélation avec la structure

A partir des mesures du facteur de structure élastique du Nafion sur le spectromètre PAXE (Figure 2.7) nous pouvons obtenir une évaluation de la distance interagrégats  $d$  en fonction de l'hydratation. Cette distance est calculée par :

$$d = \frac{2\pi}{Q(\lambda)} - \frac{2\pi}{Q_0}$$

où  $Q(\lambda)$  est la position du pic ionomère à l'hydratation  $\lambda$  et  $Q_0$  la position du pic ionomère dans la membrane « sèche ». Si l'on considère que les agrégats sont jointifs à l'état sec, la taille  $d$  reflète la distance *minimale* entre agrégats. Les tailles de confinement  $2\sigma_{loc}$  et  $2\sigma_L$  sont reportées sur la Figure 2.34 et comparées à la distance structurale  $d$ . Ces trois distances son comparables entre elles de manière absolue.

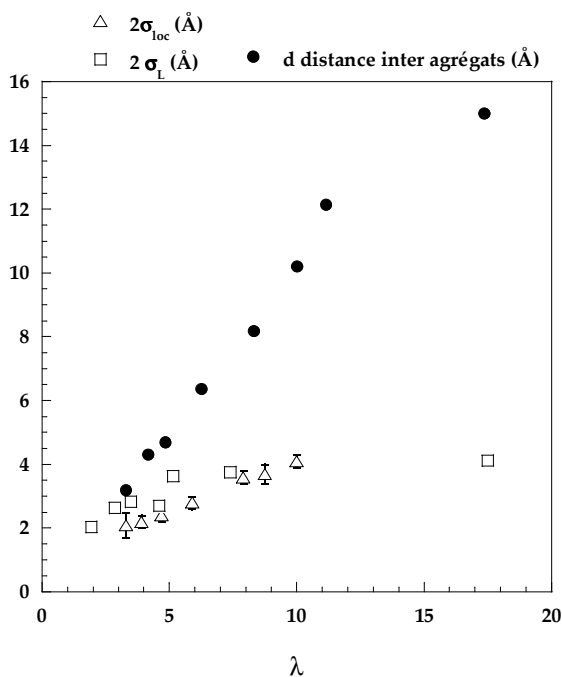


Figure 2.34 : Comparaison des tailles de confinement  $2\sigma_{loc}$ ,  $2\sigma_L$  à la distance structurale interagrégats  $d$ .

On constate que :

(i) la taille du domaine de confinement à très faible hydratation est légèrement inférieure à l'espace disponible entre agrégats hydrophobes ;

(ii) dans un premier régime, jusqu'à  $\lambda=10$ , l'augmentation de la taille moyenne des gouttelettes d'eau adsorbées sur chaque site inique peut être corrélée au gonflement microscopique ;

(iii) au-delà de  $\lambda=10$ , la corrélation est perdue : tandis qu'il n'y a aucun accident dans l'évolution de  $d$ , qui est linéaire avec  $\lambda$ , les distances dynamiques saturent.

Pour expliquer ces résultats, on peut avancer l'hypothèse que le confinement dynamique résulte de l'interaction forte des molécules d'eau dans un cluster d'hydratation dont la taille maximale vaut  $2\sigma_{loc}$  à  $\lambda=10$ , soit environ 4 Å. **Cette interaction gouverne la géométrie des mouvements** davantage que le confinement structural.

Nos résultats peuvent être comparés avec ceux de la littérature en calculant le diamètre sphérique équivalent  $d = 2R = 2\sigma\sqrt{5}$  (voir l'analogie entre le modèle Gaussien et le modèle de diffusion dans une sphère de rayon R). La Figure 2.35 compare ainsi nos données ( $d_{loc}$  et  $d_L$ ) avec celles de Pivovar *et al.*<sup>14</sup> ( $d_{piv}$ ) et Volino *et al.*<sup>13</sup> ( $d_{voli}$ ). La taille structurale  $d$  est également tracée.

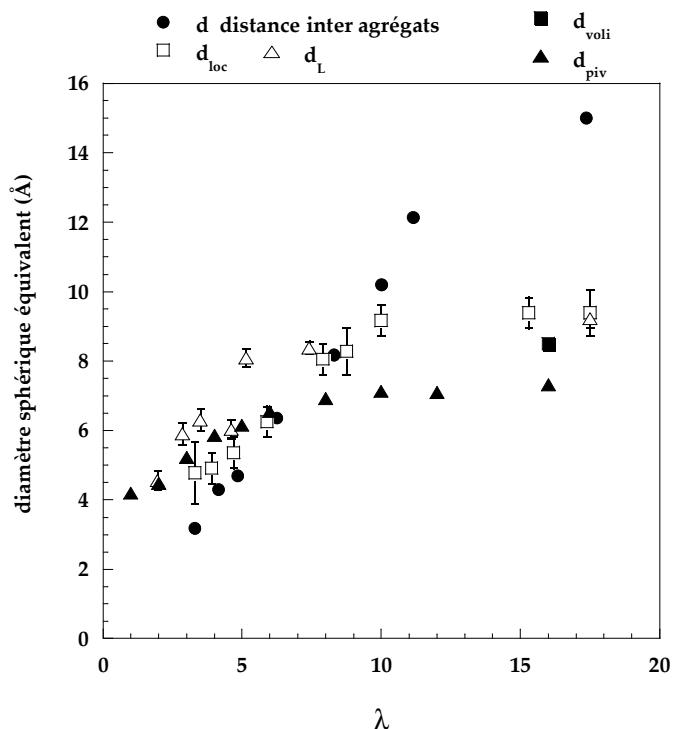


Figure 2.35 : Diamètre sphérique équivalent du domaine de confinement dynamique. Les données de cette étude sont comparées à  $d_{voli}$  et  $d_{piv}$ , issues respectivement des références 13 et 14 et à la distance structurale interagrégats  $d$ .

(14) Pivovar, A. M.; Pivovar, B. *S. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 785.

(13) Volino, F.; Pineri, M.; Dianoux, A. J.; De Geyer, A. *J. Polym. Sci.* **1982**, *20*, 481.

On observe que :

(i) un bon accord est trouvé entre  $d_{loc}$  et  $d_{piv}$  à faible hydratation, avec une différence à forte hydratation dans la valeur du plateau de saturation

(ii) la valeur de Volino *et al.* mesurée sur un Nafion complètement hydraté,  $d_{voli}$  est compatible avec  $d_{loc}$  et  $d_L$ . Deux remarques s'imposent :

- dans la gamme de  $\lambda < 7$ , le diamètre dynamique de la sphère de confinement est inférieur à l'espacement entre briques élémentaires du Nafion, ce qui paraît peu réaliste. Ce résultat peut signifier que **considérer un domaine sphérique de confinement n'est pas adapté** à la géométrie locale du polymère, et renforce l'intérêt des variables gaussiennes, plus souples.

- la saturation des tailles à grande hydratation est interprétée par Pivovar *et al.* comme un effet de résolution de l'expérience de temps de vol. Dans leurs expériences, seuls les mouvements plus rapides que 16 ps sont observables. Or, selon eux, dans les échantillons hydratés, 16 ps ne suffisent pas pour qu'une molécule d'eau explore son domaine de confinement, et l'on observe donc une taille « apparente » constante, plus petite que la taille réelle. Cette interprétation est réfutée par nos propres mesures :  $d_L$  est déterminée sur IN16 avec une résolution de 1  $\mu eV$  et donc un temps maximum d'exploration de 650 ps. La saturation correspond donc à un réel effet physique.

• Corrélation H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O

On peut extraire de l'analyse de la dynamique lente un coefficient de diffusion local de l'ion hydronium,  $D_{loc,L} = \sigma_L^2 / \tau_L$ , que nous traçons sur la Figure 2.36 avec le coefficient de diffusion de l'eau à longue distance  $D_{LD}$ .

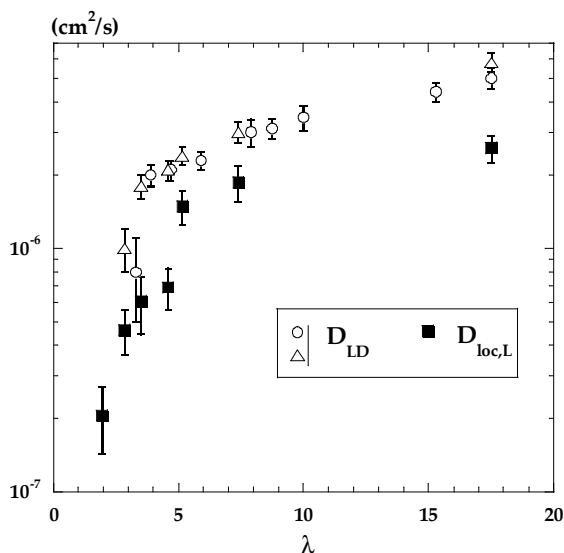


Figure 2.36 : Comparaison du coefficient de diffusion local de l'ion hydronium  $D_{loc,L}$  et du coefficient de diffusion à longue distance  $D_{LD}$  en fonction de l'hydratation de la membrane.

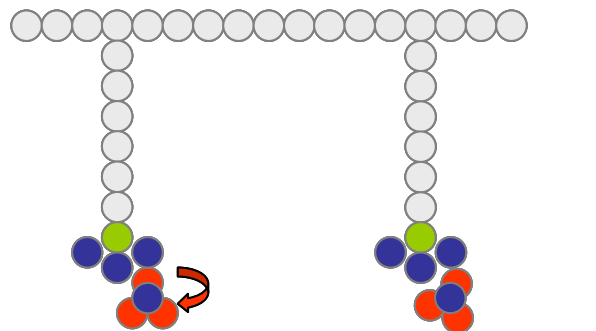
Bien que les valeurs de  $D_{loc,L}$  soient bruitées et en petit nombre, cette comparaison est surprenante à deux titres : d'abord, les évolutions en fonction de l'hydratation sont parallèles, ensuite (et surtout) les valeurs absolues des deux coefficients sont étonnamment similaires. A première vue, il est très difficile d'interpréter ce résultat. Toutefois, compte tenu de la méthode de détermination (indépendante) des deux paramètres dans la procédure d'analyse des



spectres QENS, il ne peut s'agir d'une coïncidence. La corrélation forte entre  $D_{loc,L}$  et  $D_{LD}$  signifierait que c'est **la dynamique de l'ion hydronium qui pilote le processus de diffusion entre les domaines de confinement**. Le ralentissement de la mobilité à l'échelle nanométrique ne serait donc pas dû au seul effet de tortuosité que nous avons déjà évoqué. On peut imaginer qu'une molécule d'eau ne quitte la gouttelette dans laquelle elle est confinée que lorsque la mobilité de l'hydronium est suffisante pour autoriser une relaxation des interactions  $H_2O/H_3O^+$  et  $H_2O/SO_3^-$ .

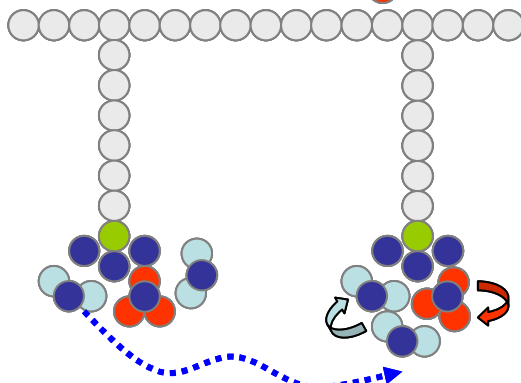
- **Conclusion : scénario à l'échelle moléculaire**

A partir des discussions précédentes, on peut mettre au point de manière schématique un scénario qui résume les propriétés dynamiques des protons à l'échelle moléculaire en fonction des différentes étapes d'hydratation du polymère Nafion (Figure 2.37).



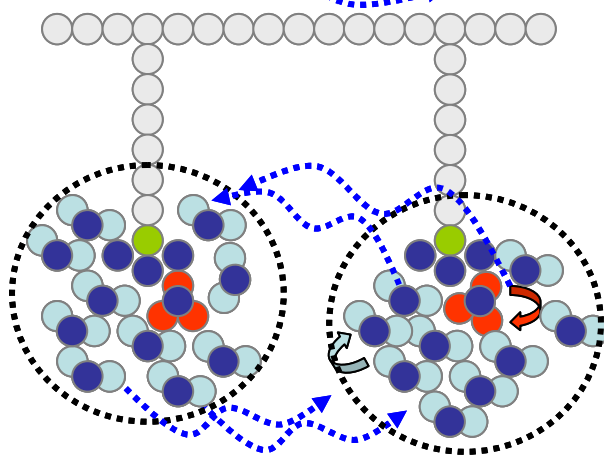
$$\lambda < 2$$

Formation de l'ion hydronium  $H_3O^+$ .  
Les 3 protons sont mobiles.  
Processus localisé de sauts.  
Pas de diffusion à longue distance.



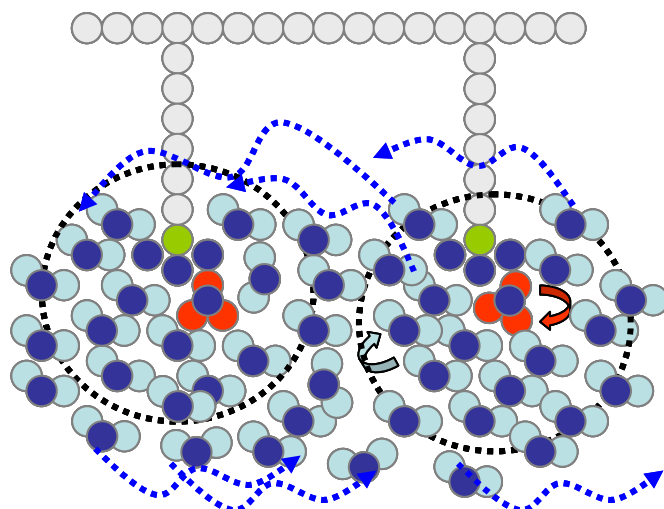
$$\lambda = 3$$

Accélération de la dynamique de l'hydronium.  
Existence d'une diffusion entre clusters aqueux.  
La membrane conduit les protons.



$$3 < \lambda < 10$$

Accélération de la dynamique des protons de  $H_3O^+$  et  $H_2O$ .  
Augmentation de la taille de confinement jusqu'à une valeur maximale de 4 Å.  
Accélération de la diffusion longue distance.



$$\lambda > 10$$

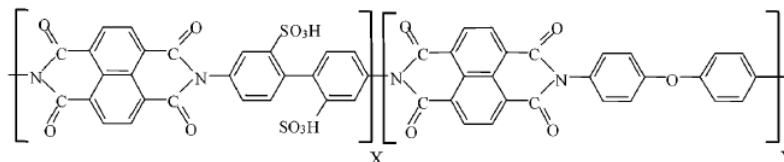
Connexion des clusters ioniques ?  
L'eau est bulk dans les clusters

Figure 2.37: Propriétés dynamiques de l'eau et de l'ion hydronium en fonction des étapes d'hydratation du Nafion.

○ ○ squelette perfluoré    ● ● ● groupe ionique  $SO_3^-$     ● ● molécule d'eau    ● ● ion hydronium

## 5. Les membranes polyimides sulfonés (PIs)

La formule chimique générale des polyimides (naphtaléniques) sulfonés est rappelée ci-dessous :



Le squelette polymérique, au contraire du Nafion, est hydrogéné. La présence de protons « structuraux » (11 protons par site sulfonique pour  $X=Y$ ) rend l'étude par diffusion quasi-élastique des neutrons délicate. En effet :

- Le contraste entre la phase hydrophobe et la phase hydrophile n'est pas aussi marqué que dans le Nafion : les signaux quasi-élastiques, d'une manière générale, sont donc moins intenses. Des temps de comptage très longs sont nécessaires pour acquérir des spectres ayant une statistique raisonnable permettant une modélisation fiable.

- Il faut distinguer la contribution des protons « structuraux » de celle des protons des molécules d'eau. Les protons « structuraux » contribuent à l'intensité élastique de manière importante, le rapport des signaux élastique / quasi-élastique n'est pas favorable : il s'agit d'analyser un élargissement quasi-élastique faible au pied d'un pic élastique très prononcé. Cette population de protons possède sa dynamique propre, et peut également, suivant la fenêtre temporelle de l'expérience, participer au signal quasi-élastique.

### 5.1. Les expériences QENS

Deux semaines de temps de faisceau sur Mibemol ont été dédiées à l'étude de différentes membranes polyimides (2004). Quelques mesures tests ont été effectuées sur le spectromètre de rétrodiffusion IN16, dans le cadre de la campagne de mesure du Nafion. Les protocoles de préparation en hygrométrie contrôlée et le conditionnement des membranes dans la cellule de mesure sont les mêmes que pour le Nafion.

- Membrane PIs1 ( $X=5$ ,  $CEI=0.86$   $m\acute{e}q/g$ ) :

Une série d'échantillons préparés à RH=32%, 52%, 75%, 85% et 98% a été mesurée sur le spectromètre de temps de vol à la longueur d'onde incidente  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$ . Les valeurs des  $\lambda$  correspondants sont listés dans le Tableau 2.7 et comparés à la sorption du Nafion.

Deux mesures tests ont été faites sur le spectromètre de rétrodiffusion IN16 pendant la campagne réservée au Nafion : RH 52% et RH 98% (5 heures de comptage pour chaque échantillon). La membrane sèche n'a pas été mesurée.

Nature du sel	$P/P_0$ (%)	$\lambda_{\text{Nafion}}$	$\lambda_{\text{PIs1}}$
LiCl	11	3.3-2.85	1
KOOCCH <sub>3</sub>	22	3.9-3.5	1.5
MgCl <sub>2</sub>	32	4.7-4.6	2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52	5.9-5.15	3
NaCl	75	7.9-7.4	5
KCl	85	8.75	6
BaCl <sub>2</sub>	90	10	7
KClO <sub>3</sub>	98	15.3	9.5

**Tableau 2.7 : Nature des sels utilisés pour fixer la pression de vapeur saturante dans la cellule de mesure et valeurs de  $\lambda$  correspondants pour le polyimide PIs1 (en gras : mesures sur IN16). Les valeurs de  $\lambda$  correspondant à la sorption du Nafion sont rappelées pour comparaison.**

- Membranes PIs2 ( $X=5$ , CEI=1.98 *még/g*) et PIs3 ( $X=5$ , CEI=1.26 *még/g*) :

Deux mesures tests par temps de vol (Mibemol,  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$ ) ont été effectuées sur des membranes complètement hydratées (RH 100%) afin d'évaluer un éventuel effet de la CEI.

Notons que les caractérisations structurales (SANS et WANS) réalisées sur le Nafion n'ont pas pu être faites avec les polyimides. La quantité d'eau précise adsorbée par les échantillons n'est donc pas connue (le  $\lambda$  est celui de la consigne RH, c'est-à-dire tiré de l'isotherme de sorption).

Les données acquises sont donc d'une part moins nombreuses que dans le cas du Nafion, et d'autre part incomplètes, notamment en ce qui concerne la partie élastique des spectres. En ce sens, **l'étude que nous présentons ici est prospective**. L'objectif de ces premières mesures est :

- d'obtenir quelques éléments de comparaison avec le Nafion ;
- d'étudier qualitativement l'effet de l'hydratation ;
- d'étudier qualitativement l'effet de la CEI.

## 5.2. Dynamique locale confinée : expérience de temps de vol

- **Comparaison PIs1 / Nafion**

L'analyse qualitative des spectres bruts obtenus par temps de vol sur les deux types de membranes ionomères permet de comparer :

**(1) Fraction de protons mobiles.** Les amplitudes relatives des composantes quasi-élastiques et élastiques indiquent quelle est la fraction de protons mobiles (par rapport au nombre total de protons dans la membrane) dans la fenêtre temporelle d'observation (quelques picosecondes). La Figure 2.38 présente les amplitudes normalisées obtenues pour (a) le polyimide le plus hydraté (98%) et (b) un échantillon partiellement hydraté (52%), à la valeur  $Q=1.46 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces données sont comparées avec le Nafion préparé au même RH de consigne, ainsi que le Nafion correspondant à un  $\lambda$  similaire (RH 90% pour le cas (a) et RH 11% pour le cas (b)).

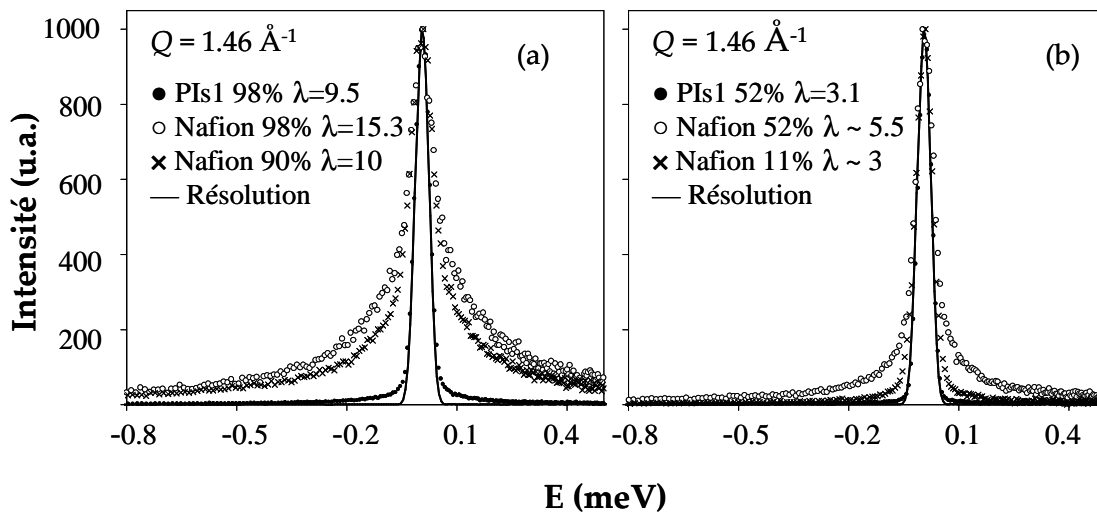


Figure 2.38 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur Mibemol à  $Q=1.46 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda_{mc} = 8 \text{ \AA}$ ) pour (a) la membrane PI1 complètement hydratée (RH 98%) et (b) la membrane PI1 partiellement hydratée (RH 52%). Les spectres sont comparés à ceux du Nafion enregistrés dans les mêmes conditions, au même RH de consigne et au même  $\lambda$ . Les données sont normalisées en amplitude. La fonction de résolution (normalisée) est représentée par une ligne continue.

On observe que :

- Dans la membrane polyimide, **il existe un signal quasi-élastique** significatif à RH 98% et détectable à RH 52%. Le nombre de protons mobiles augmente avec l'hydratation.
- Le signal est très majoritairement quasi-élastique dans le cas du Nafion, ce qui signifie que quasiment tous les protons de l'eau sont mobiles à l'échelle de l'expérience ( $\Delta E=40 \mu eV$ ,  $\tau_{max}=16.5 ps$ ). Dans les polyimides, la diffusion est **principalement élastique** : la composante quasi-élastique correspondant aux mouvements plus rapides que  $16 ps$  est un signal très faible, situé au pied d'un intense pic élastique. Il existe une forte contribution de protons « **immobiles** » à l'échelle de quelques dizaines de picosecondes. Ces protons sont soit figés, soit trop lents pour être détectés (signal quasi-élastique non résolu, inclus dans la fonction de résolution).

A  $\lambda=9.5$ , il y a dans les polyimides 19 protons de l'eau, 1 contre-ion  $H^+$ , et 11 protons structuraux dans le cas  $X=Y$ . Vu le rapport des intensités quasi-élastique/élastique, il est probable que certains protons de l'eau d'hydratation font partie de la population dite « immobile » à cette échelle de temps.

**(2) Temps caractéristique de la dynamique moléculaire.** Les largeurs typiques  $\Gamma$  de la composante quasi-élastique donnent (en approximant le signal par une Lorentzienne dans un premier temps) le temps caractéristique  $\tau$  des mouvements observés par  $\tau=1/\Gamma$ . Afin de comparer qualitativement les largeurs, les spectres du polyimide et du Nafion sont arbitrairement multipliés par une constante de manière à superposer les composantes quasi-élastiques. La Figure 2.39 montre les données à grands  $Q$  ( $Q=1.46 \text{ \AA}^{-1}$ ) et à une valeur de  $Q$  intermédiaire ( $Q=0.95 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour les mêmes taux d'hydratation que précédemment.

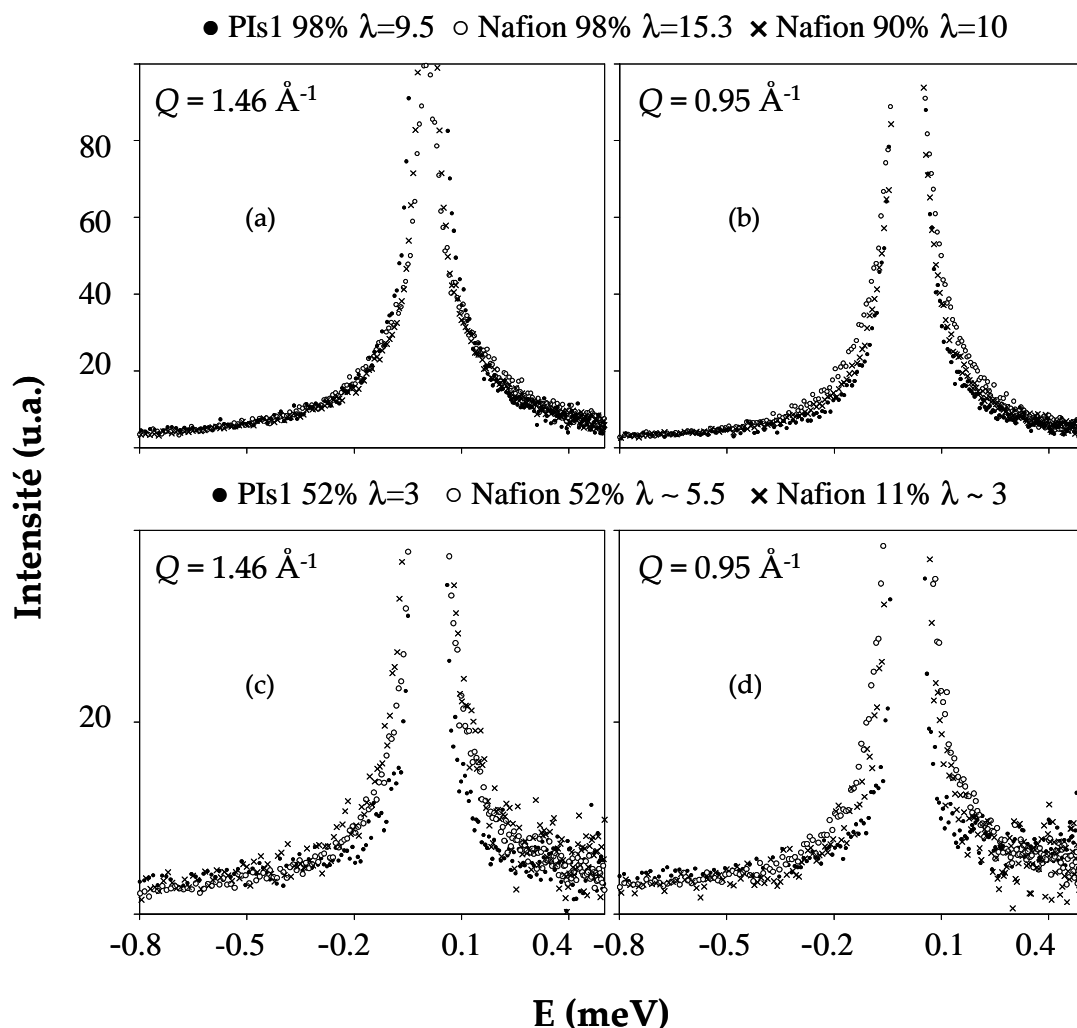


Figure 2. 39 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur Mibemol à  $Q=1.46 \text{ \AA}^{-1}$  ((a) et (c)) et  $Q=0.95 \text{ \AA}^{-1}$  ((b) et (d)) pour la membrane PIs1 [(a) et (b) : RH 98%,  $\lambda=9.5$ ], [(c) et (d) : RH 52%,  $\lambda=3$ ], comparés à ceux du Nafion enregistrés pour les mêmes valeurs de RH et de  $\lambda$ . Les données sont *arbitrairement superposées dans la zone quasi-élastique*.

On constate que, globalement, les élargissements quasi-élastiques sont du même ordre de grandeur, aux deux hydratations, et sur toute la gamme de  $Q$ , ce qui signifie que, à l'échelle moléculaire, les protons mobiles dans le polyimide sont animés d'une dynamique locale similaire à celle des protons du Nafion.

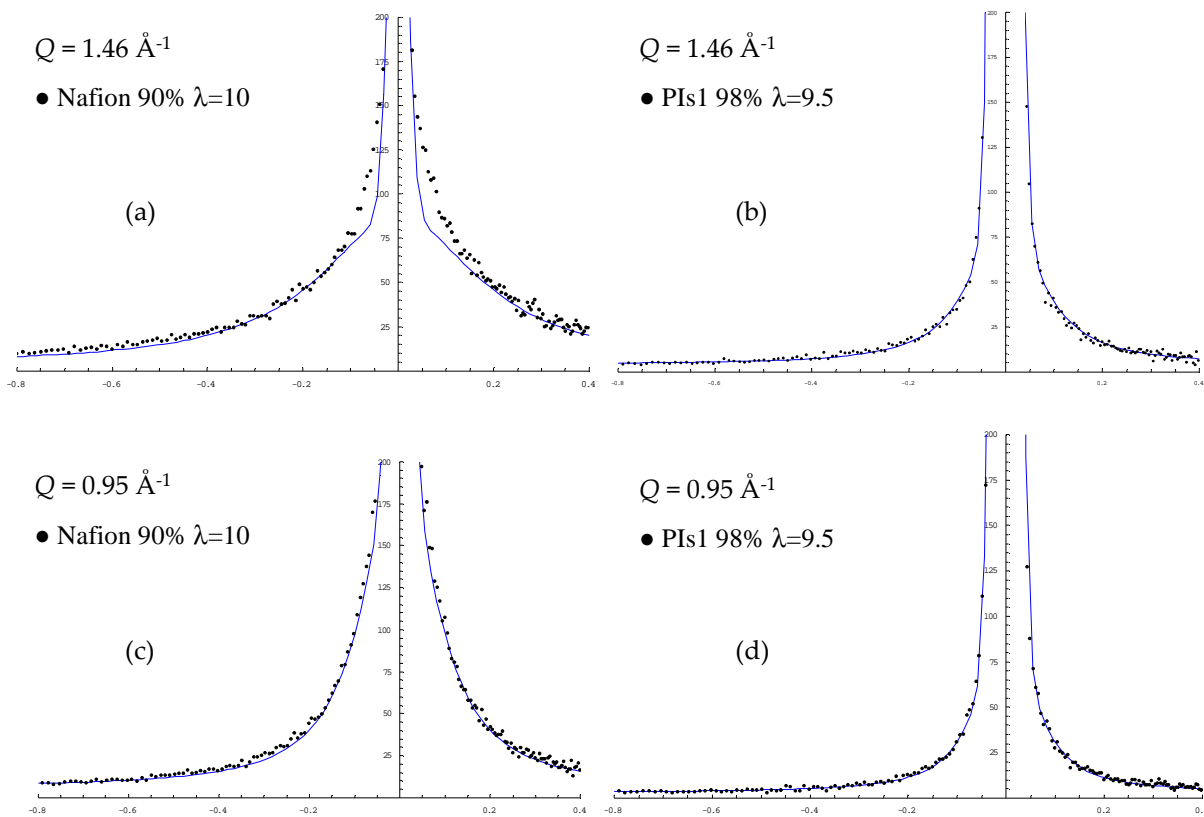
Une inspection de détail montre toutefois quelques différences significatives concernant (1) la forme de l'élargissement quasi-élastique et (2) les valeurs apparentes de la largeur. (Notamment, à faible hydratation, la largeur quasi-élastique dans le polyimide est plus faible que dans le Nafion, même au  $Q$  maximal. La dynamique paraît donc plus lente.). Il n'est pas possible toutefois de tirer davantage d'information de cette comparaison. On remarquera que les spectres des Nafion diffèrent très peu les uns des autres dans ce type de représentation. Nous avons vu que les détails du mouvement ne sont obtenus que par l'application d'un modèle complexe, lequel requiert deux points importants : (1) connaître la part de diffusion élastique due à la matrice polymère et (2) prendre en considération la diffusion à longue distance (notamment, disposer d'un jeu de données obtenues à une longueur d'onde différente, ce qui n'est pas le cas ici). Il n'est donc pas possible, dans l'état actuel, de traiter

quantitativement les spectres du polyimide comme nous l’avons fait avec le Nafion. Seule une première analyse à une seule Lorentzienne peut être entreprise.

**(3) Apports d’une analyse à une Lorentzienne.**

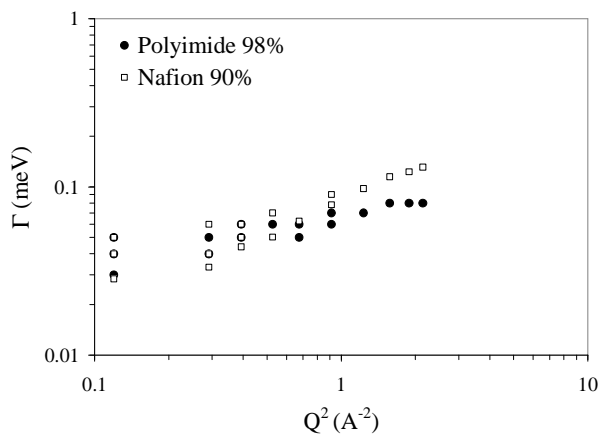
Nous comparons les résultats des ajustements des spectres à l’aide d’une fonction Lorentzienne, dans les cas du PIs1 fortement hydraté (RH=98%,  $\lambda=9.5$ ) et du Nafion (RH=90%,  $\lambda=10$ ).

- la forme des élargissements quasi-élastiques est relativement bien reproduite sur toute la gamme de  $Q$  dans le PIs1 par une simple Lorentzienne (Figure 2.40), au contraire du Nafion où il est clair que l’approximation à une Lorentzienne est mauvaise, surtout à grands  $Q$ . Dans le polyimide, il semble donc que l’élargissement quasi-élastique soit de forme plus simple.

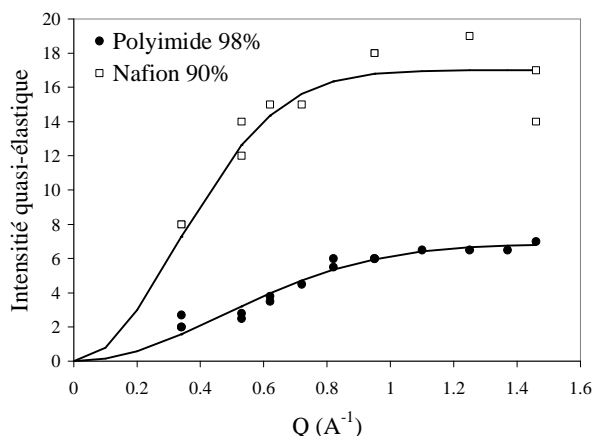


**Figure 2.40 : Spectres quasi-élastiques à  $Q=1.46 \text{ \AA}^{-1}$  ((a) et (b)) et  $Q=0.95 \text{ \AA}^{-1}$  ((c) et (d)) pour la membrane PIs ((b) et (d), RH 98%,  $\lambda=9.5$ ), comparés aux spectres du Nafion à  $\lambda$  comparable ((a) et (c)). Les données sont enregistrées sur Mibemol. Le trait continu correspond au meilleur ajustement des données par une composante Lorentzienne.**

- les paramètres de la diffusion locale peuvent être extraits de l’analyse de la largeur  $\Gamma$  (Figure 41(a)) et de l’intensité quasi-élastique (Figure 41(b)). Rappelons que, dans le cadre du modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée, la largeur quasi-élastique tend vers  $1/2\tau_{mi}$  à grands  $Q$ , ou  $\tau_{mi}$  est le temps élémentaire de la diffusion. A petits  $Q$ , la largeur tend vers  $D_{loc} / \sigma^2$  et traduit essentiellement la nature confinée du mouvement. L’intensité quasi-élastique est modulée par  $A \times (1 - EISF)$ , où  $EISF = 1 - \exp(-Q^2 \sigma^2)$  et  $A$  est une constante.



**Figure 2.41**  
**(a) Largeur  $\Gamma$  de la meilleure Lorentzienne quasi-élastique ajustant les spectres du PIs1 (RH=98%,  $\lambda=9.5$ ) et du Nafion (RH=90%,  $\lambda=10$ ) en fonction de  $Q^2$ .**



**(b) Intensités quasi-élastiques correspondantes, ajustées par le facteur de structure  $A \times (1 - \exp(-Q^2 \sigma^2))$ .**

Les valeurs des paramètres obtenus à partir de la Figure 2.41 sont listées dans le tableau ci-dessous.

	$2\sigma(\text{\AA})$	$D_{loc}(10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s})$	$\tau_{mi}(ps)$
polyimide PIs1	3	$1.37 \pm 0.40$	$4.1 \pm 0.4$
Nafion, analyse à une Lorentzienne	4.4	$2.94 \pm 0.60$	$2.5 \pm 0.8$
Nafion, analyse modèle complet	4.1	$1.90 \pm 0.09$	$3.3 \pm 0.3$

Il ressort donc plusieurs tendances générales, pour des membranes à hydratation comparable :

- le domaine de confinement dans le polyimide est légèrement plus petit que dans le Nafion ;
- le coefficient de diffusion local est de 30% à 50% inférieur à celui du Nafion ;
- le temps élémentaire de la diffusion est un peu plus long dans le polyimide.

Toutes ces informations traduisent un ralentissement de la dynamique moléculaire locale dans le polyimide hydraté par rapport au Nafion, et un renforcement de l'effet de confinement. Elles sont cohérentes avec la nature chimique du polymère, qui impose à l'eau d'être fortement liée à la structure du squelette.



• Effets de l’hydratation dans le PIs1

Les spectres quasi-élastiques de la membrane PIs1 (CEI=0.86 *még/g*) sont représentés en fonction de la quantité d’eau contenue dans l’échantillon sur la Figure 2.42. Les spectres sont normalisés en amplitude. Lors de l’hydratation de la membrane, le signal quasi-élastique augmente globalement, ce qui traduit l’augmentation du nombre de protons mobiles lorsque l’on introduit de l’eau. Notons qu’il existe une contribution quasi-élastique très faible dans la membrane sèche.

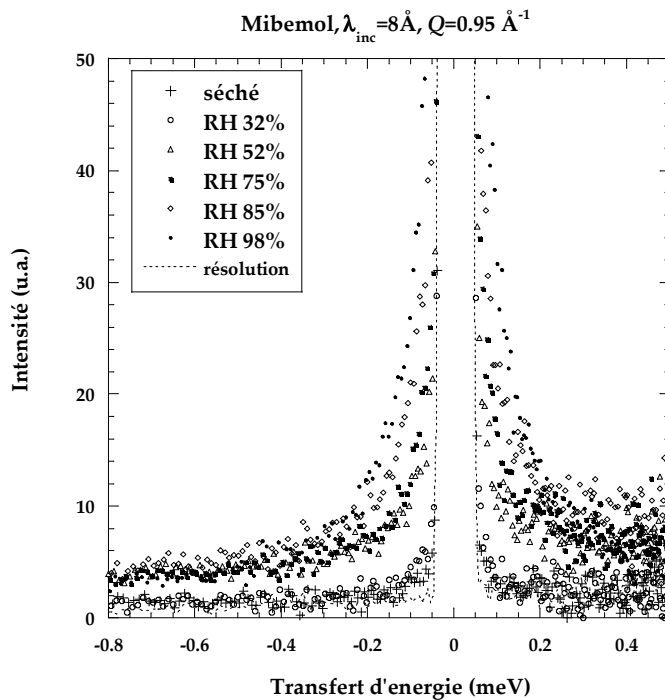


Figure 2.42 : Evolution des spectres quasi-élastiques en fonction de la quantité d’eau introduite, pour le PIs1 (CEI =0.86 *még/g*), à  $Q=0.95 \text{ \AA}^{-1}$ .

Qualitativement, deux phases d’hydratation sont observées :

- RH < 52% : les spectres de la membrane sèche et de l’échantillon hydraté à 32% ( $\lambda=2$ ) diffèrent peu, le signal quasi-élastique est très faible. Pendant l’expérience, quelques comptages tests ont également été effectués sur des échantillons hydratés à 11% et 22% et ont montré de même qu’il n’y a aucune modification significative du signal quasi-élastique dans cette gamme d’hydratation.
- RH > 52% : l’introduction des molécules d’eau s’accompagne d’une évolution continue des spectres.

Une analyse des données avec une seule Lorentzienne est effectuée, de la même manière que pour l’échantillon à 98% précédemment. Lorsque l’hydratation est réduite, toutefois, les signaux sont plus faibles, et l’ajustement des spectres (notamment aux petits  $Q$ ) devient délicat. On parvient néanmoins à obtenir les tendances générales de l’évolution de la largeur quasi-élastique  $\Gamma$  (Figure 2.43) et de l’intensité quasi-élastique (Figure 2.44).

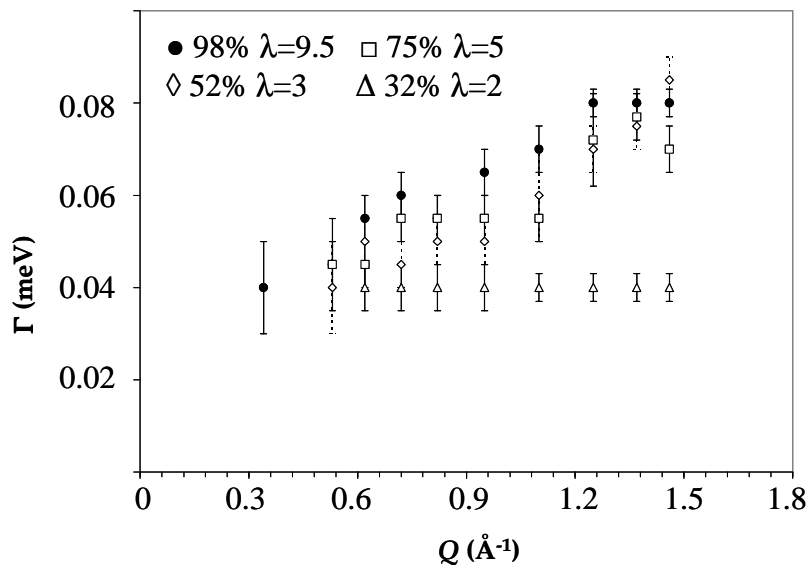


Figure 2.43: Largeur  $\Gamma$  de la meilleure Lorentzienne ajustant les spectres du PIs1, de l'état très hydraté (98%) à l'état le moins hydraté mesuré (32%), en fonction de  $Q$ .

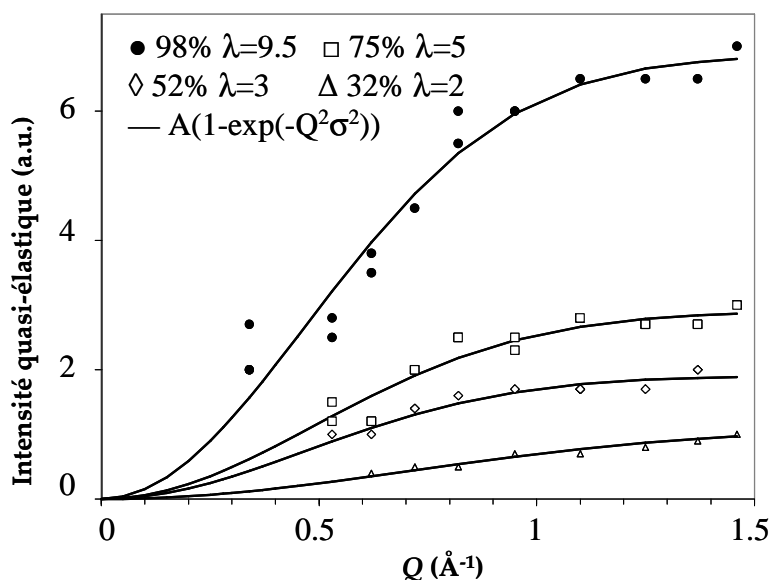


Figure 2.44 : Intensités quasi-élastiques correspondantes, en fonction de  $Q$ , ajustées avec le facteur de structure utilisé dans le cadre d'un modèle Gaussien.

La largeur quasi-élastique suit une évolution faible dans le cas des échantillons hydratés de 52% à 98%. La valeur asymptotique à grands  $Q$  semble diminuer avec l'hydratation, ce qui implique une diminution du temps élémentaire  $\tau_{mi}$ . Ces courbes expriment un ralentissement de la dynamique quand le degré d'hydratation diminue. Pour la membrane hydratée à 32%, les spectres sont reproductibles en considérant une largeur constante de l'ordre de  $40 \mu eV$ . Il semble donc que le mouvement des protons mobiles soit un mouvement de saut local.

La variation de l'intensité quasi-élastique peut être décrite par le facteur de structure  $A(1-\exp(-Q^2\sigma^2))$  comme le montre la Figure 2.44. Les paramètres  $\sigma$  et  $A$  sont tracés sur la Figure 2.45.

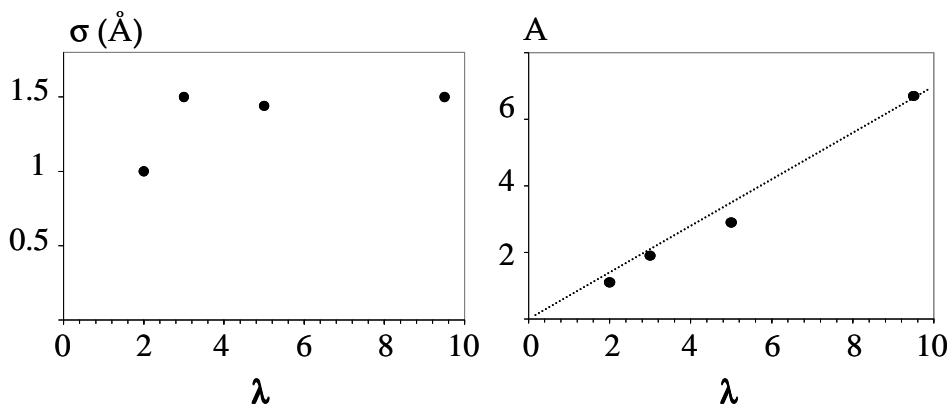


Figure 2.45: Evolution de la taille caractéristique du domaine de confinement  $\sigma$  et de l'amplitude  $A$  associée, tirées de l'ajustement de l'intensité quasi-élastique des spectres ajustés avec une seule Lorentzienne.

La taille de confinement varie très peu dans la zone RH=52%-RH=98% et vaut  $2\sigma \approx 3$  Å. La distance de saut associée au mouvement local à faible hydratation est de l'ordre de 1 Å. Le paramètre  $A$  varie proportionnellement à  $\lambda$ .

Cette analyse montre que, dans les polyimides, une première phase d'hydratation a lieu jusqu'à  $\lambda \sim 2-3$ . Durant cette première phase les protons sont fortement confinés et effectuent un mouvement de saut local. Puis, lors de la seconde phase, une diffusion translationnelle confinée similaire à celle observée dans le Nafion a lieu dans un espace de confinement de taille constante.

### 5.3. Dynamique « lente » : expérience test de rétrodiffusion.

Les spectres bruts du Nafion et du polyimide (aux états partiellement et complètement hydratés) obtenus par la technique de rétrodiffusion sur IN16 sont représentés sur la Figure 2.46 pour deux valeurs de  $Q$  ( $Q=0.43$  Å<sup>-1</sup> et  $Q=1.89$  Å<sup>-1</sup>). Ils sont normalisés en amplitude pour les besoins de la comparaison.

(1) Dans tous les cas, petits où grands  $Q$ , faible ou forte hydratation, l'élargissement quasi-élastique est visible : **il existe donc une dynamique à l'échelle de quelques centaines de picosecondes** dans les membranes polyimides.

(2) Les mêmes constatations que pour les données de temps de vol s'imposent : **la fraction de protons mobiles à l'échelle de l'expérience** ( $\Delta E \sim 1 \mu eV$ ,  $\tau_{\max} \sim 600$  ps) **est plus faible que dans le Nafion**, surtout dans l'état très hydraté. Cet effet est moins marqué à hydratation partielle. Quoi qu'il en soit, la contribution élastique est prédominante.

(3) **Comparaison qualitative des largeurs.** De même que pour les spectres de temps de vol, on peut superposer les signaux quasi-élastiques par une multiplication arbitraire des spectres, afin de comparer les échelles de temps caractéristiques (Figure 2.47).

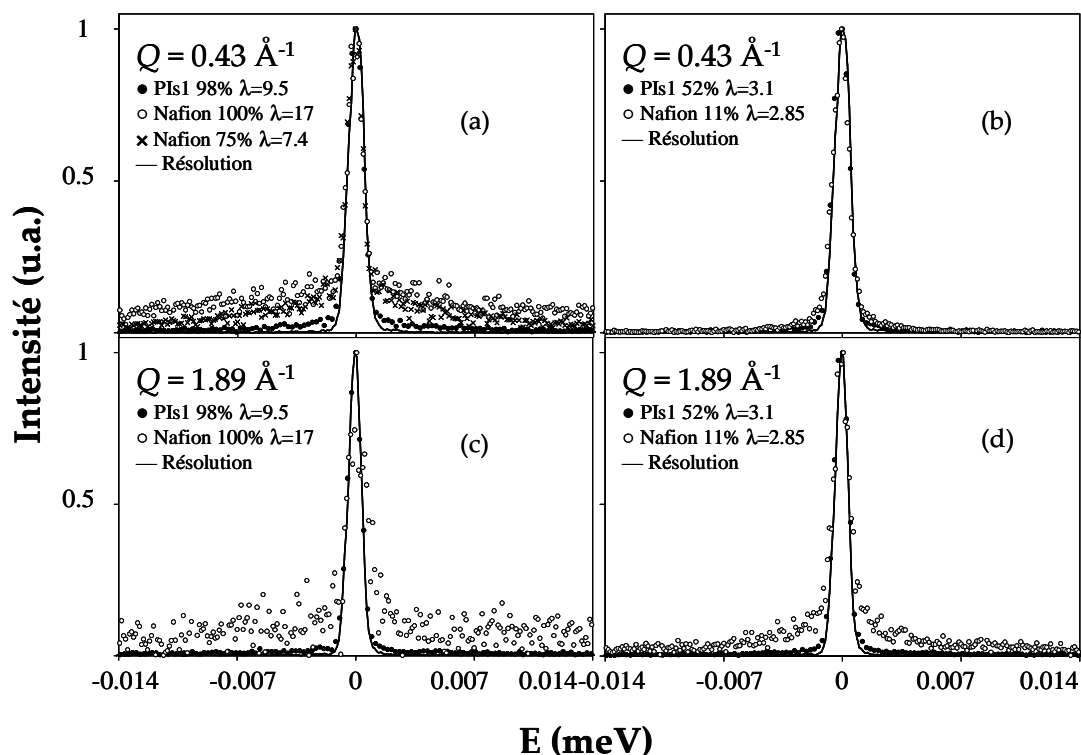


Figure 2.46 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur IN16 à  $Q=0.43\text{\AA}^{-1}$  ((a) et (b)) et  $Q=1.89\text{\AA}^{-1}$  ((c) et (d)) pour la membrane PIs1 partiellement hydratée ((b) et (d), RH=52%,  $\lambda=3.1$ ) et complètement hydratée ((a) et (c), RH=98%,  $\lambda=9.5$ ). Les spectres sont comparés à ceux du Nafion enregistrés dans les mêmes conditions et à des  $\lambda$  comparables. Les données sont normalisées en amplitude. La fonction de résolution (normalisée) est représentée par une ligne continue.

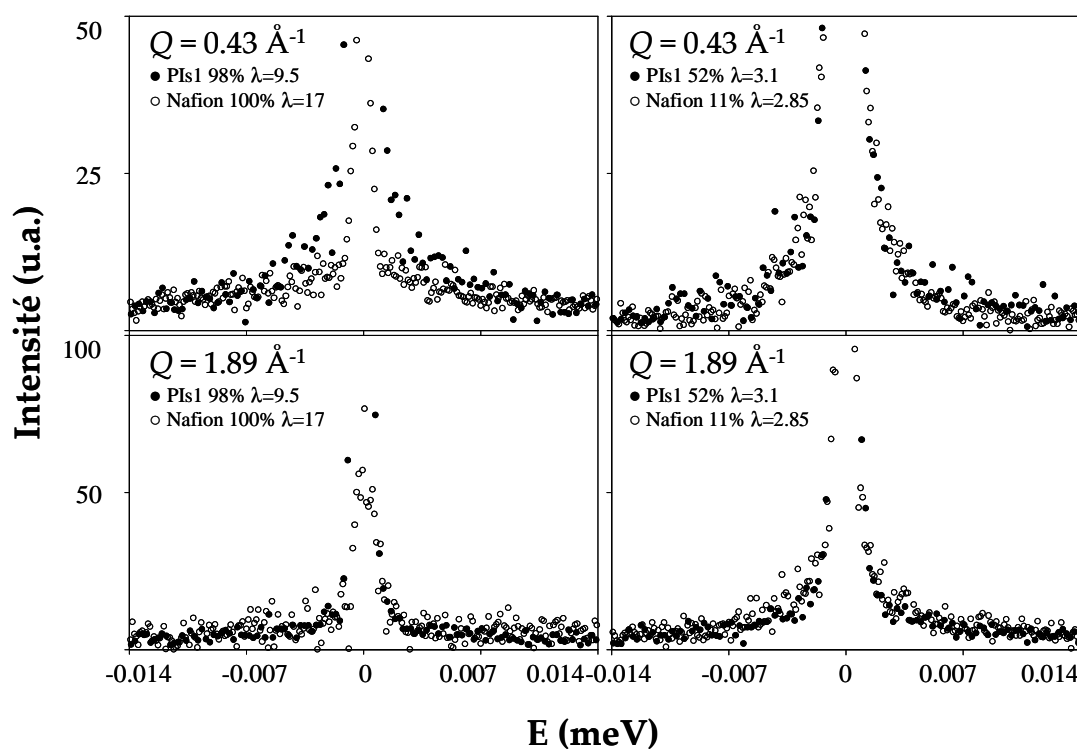


Figure 2.47 : Données identiques, *arbitrairement multipliées* par une constante afin de superposer les composantes quasi-élastiques.

A partir de cette dernière figure, on nous remarquons que :

- **La forme et la largeur des composantes quasi-élastiques à grands  $Q$  sont très proches**, quelle que soit l'hydratation considérée. Rappelons que dans le Nafion, le signal observé à grand  $Q$  a été identifié comme provenant *exclusivement* de la dynamique lente des protons de l'hydronium. La largeur de ce signal est constante et vaut typiquement entre  $1.5 \mu\text{eV}$  (RH 11%) et  $4 \mu\text{eV}$  (RH 100%). La question de l'existence d'une composante lente dans le PIs se pose alors.

- **A petits  $Q$ , la forme des spectres diffère** notablement dans le PIs et dans le Nafion, dans le cas de la plus forte hydratation. Dans les membranes peu hydratées cette forme est comparable. Dans cette zone de valeurs  $Q$ , l'élargissement quasi-élastique dans le Nafion correspond à un mécanisme de diffusion à longue distance caractérisé par une largeur  $D_{LD}Q^2$ , où  $D_{LD}$  est le coefficient de diffusion à longue distance. On pourrait donc supposer ici que (i) on observe la diffusion à longue distance dans les polyimides (ii) le coefficient de diffusion dans le polyimide hydraté est inférieur à celui du Nafion et (iii) les coefficients de diffusion dans l'état peu hydraté sont du même ordre de grandeur.

Afin de vérifier ces hypothèses, l'idéal serait d'ajuster les données du polyimide avec un modèle équivalent au celui utilisé pour le Nafion. On se heurte néanmoins à plusieurs limitations pénalisantes :

- Le spectre de l'échantillon sec n'a pas été enregistré.
- Les données sont bruitées, les signaux sont faibles : l'erreur d'un ajustement sur la largeur peut être importante.
- Nous ne connaissons pas la composante élastique due à la diffusion cohérente de la matrice polymère. Les erreurs sur la détermination des intensités quasi-élastiques peuvent être considérables.
- Nous ne pouvons pas injecter les paramètres précis de la diffusion locale déterminés par temps de vol. Cette dynamique contribue au signal IN16 sous la forme d'un bruit de fond. Or les ajustements sont particulièrement sensibles au niveau de bruit de fond d'une manière générale.

#### (4) Analyse préliminaire à une Lorentzienne.

Une analyse à une Lorentzienne montre qu'il est *possible* d'ajuster correctement tous les spectres, sur toute la gamme de  $Q$  et aux deux hydratations, avec une Lorentzienne de largeur constante et égale à  $2 \mu\text{eV}$  (Figure 2.48). Notons que les ajustements prennent en compte un bruit de fond qui peut être assez élevé, qui varie en  $Q$ , et dont la nature est inconnue.

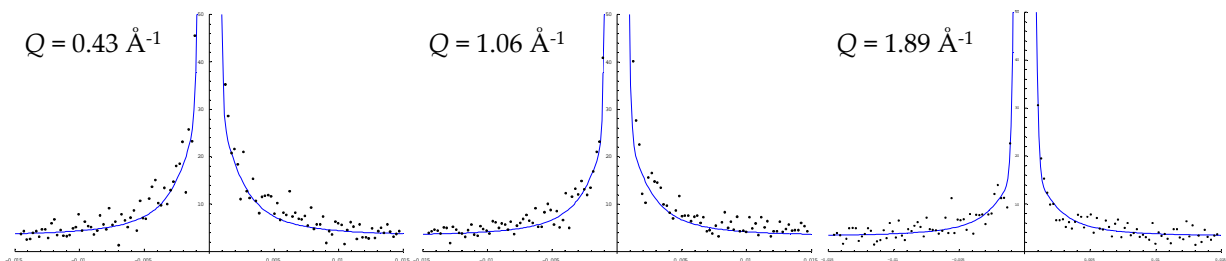


Figure 2.48 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur IN16 à  $Q=0.43, 1.06$  et  $1.89 \text{ \AA}^{-1}$  pour la membrane PI1 complètement hydratée (98%,  $\lambda=9.5$ ). Les données sont ajustées en trait continu avec une Lorentzienne de largeur constante et égale à  $2 \mu\text{eV}$ .

Par ailleurs, la variation en fonction de  $Q$  de l'intensité quasi-élastique intégrée sur la gamme d'énergie  $[-0.014 \text{ meV}, -0.0011 \text{ meV}]$  et  $[0.0011 \text{ meV}, 0.014 \text{ meV}]$  (c'est-à-dire en excluant le pic élastique) (Figure 2.49) est relativement plate et donc incompatible avec l'existence d'une diffusion localisée par sauts. Cette dépendance est également incompatible avec un signal de diffusion à longue distance, pour lequel, à cause de l'élargissement conséquent en fonction de  $Q$ , l'intensité mesurée dans la fenêtre en énergie du spectromètre décroît très rapidement pour s'annuler pratiquement aux grands  $Q$ . Par conséquent, la valeur moyenne de  $2 \mu\text{eV}$  ainsi que le profil « plat » de l'intensité pourraient correspondre à une pondération des effets de deux processus dynamiques différents.

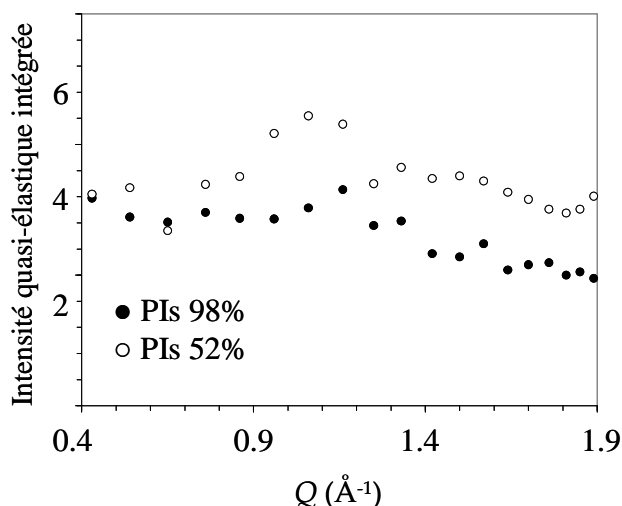


Figure 2.49: Variation en fonction de  $Q$  de l'intensité quasi-élastique intégrée pour la membrane PI1 équilibrée à RH=52% et RH=98%.

#### (5) Analyse semi-quantitative.

En se basant sur l'exemple du Nafion, nous entreprenons d'ajuster les données avec la combinaison d'une composante Lorentzienne dont la largeur varie comme  $D_{LD}Q^2$  et d'une seconde Lorentzienne de largeur constante.

Il est alors possible de reproduire correctement les données de la membrane polyimide hydratée (98%) en considérant un coefficient de diffusion  $D_{LD} = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  et une composante de largeur constante  $\Gamma = 1.2 \mu\text{eV}$  correspondant à un mouvement de saut local avec  $2\sigma = 3 \text{ \AA}$ . Quelques exemples d'ajustement sont reportés sur la Figure 2.50.

Ces valeurs sont réalistes. Elles indiquent que la diffusion à longue distance est un peu plus lente dans le polyimide hydraté que dans le Nafion, et qu'il existe un mouvement similaire à celui attribué à l'ion hydronium dans le Nafion, se développant dans le même espace de confinement.

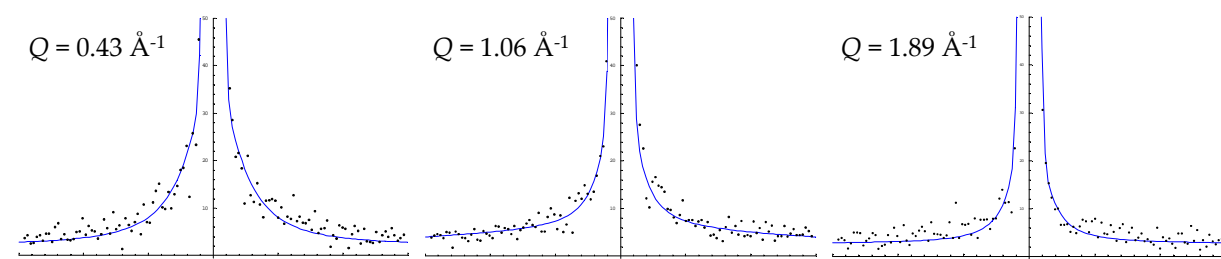


Figure 2.50 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur IN16 à  $Q=0.43, 1.06$  et  $1.89 \text{ \AA}^{-1}$  pour la membrane PI1 complètement hydratée (RH=98%,  $\lambda=9.5$ ). Les données sont ajustées avec une Lorentzienne de largeur constante  $1.2 \mu\text{eV}$  et une Lorentzienne de largeur  $D_{LD}Q^2$ , avec  $D_{LD} = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ .

De la même manière, il est possible d’ajuster les spectres de la membrane partiellement hydratée (52%) en considérant un coefficient de diffusion  $D_{LD} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  et une composante de largeur constante  $\Gamma = 1.2 \text{ } \mu\text{eV}$ .

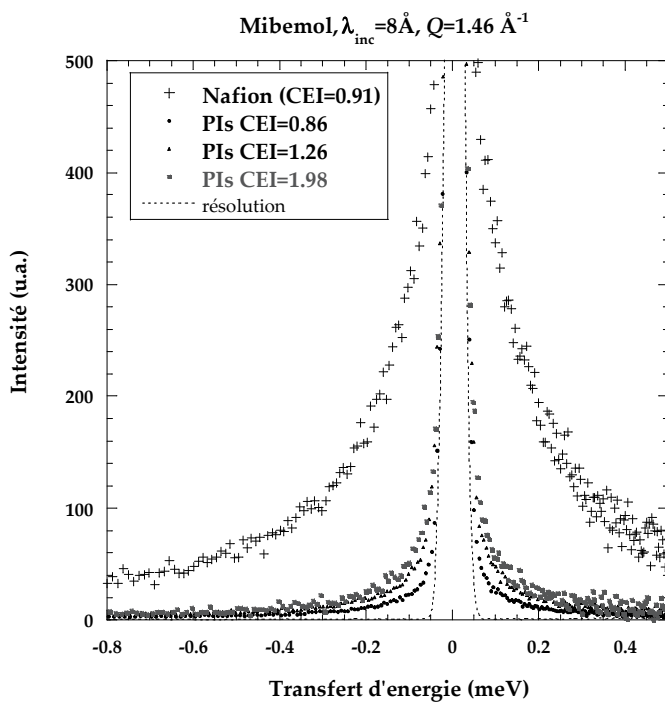
**(6) Conclusion.**

Notons que cette analyse est beaucoup moins fiable que celle effectuée sur le Nafion. En particulier, le jeu de paramètres ( $D_{LD}$ ,  $\Gamma = \text{constante}$ ) n’est pas déterminé de manière unique. Seuls les ordres de grandeur sont donc significatifs.

On retiendra que, qualitativement, les données expérimentales sont compatibles avec un scénario dans lequel il existe une diffusion à longue distance, plus lente que dans le Nafion.

**5.4. Effet de la CEI**

Des expériences tests ont été faites sur des membranes de capacité d’échange ionique (CEI) différentes (différents taux de répétition des blocs X et Y), dans l’état complètement hydraté. Pour les échantillons considérés,  $X=5$  et les CEI valent 0.86, 1.26 et 1.98 *még/g*. Les spectres quasi-élastiques bruts (Mibemol,  $\lambda_{inc} = 8 \text{ } \text{Å}$ ,  $Q=1.46 \text{ } \text{Å}^{-1}$ ) sont tracés sur la Figure 2.51.



**Figure 2.51 :** Spectres quasi-élastiques enregistrés sur Mibemol à  $Q=1.46 \text{ } \text{Å}^{-1}$  pour différentes membranes PIs complètement hydratées. (PIs1, CEI=0.86 *még/g*, PIs2 CEI=1.98 *még/g* et PIs3 CEI=1.26 *még/g*). Les spectres sont comparés à celui du Nafion 112 (CEI=0.91 *még/g*) enregistré dans les mêmes conditions. Les données sont normalisées en intensité.

Les spectres des membranes Nafion de différentes CEI sont tracés sur la Figure 2.52. Les spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions que précédemment (membranes saturées,  $\lambda_{inc} = 8 \text{ } \text{Å}$ ,  $Q=1.46 \text{ } \text{Å}^{-1}$ ) et sont normalisés en intensité.

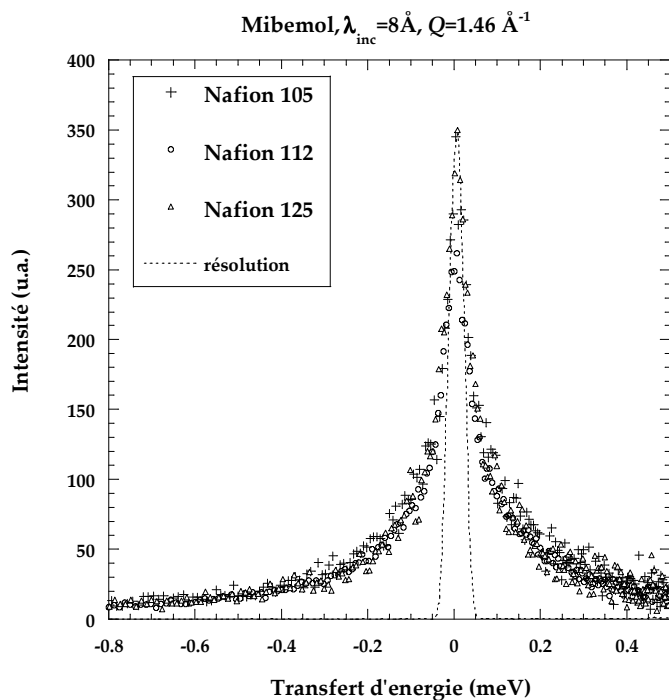


Figure 2.52 : Spectres quasi-élastiques enregistrés sur Mibemol à  $Q = 1.46 \text{ \AA}^{-1}$  pour différents Nafion de taux de charge différents.

Nafion 105 : CEI=1 méq/g  
 Nafion 112 : CEI=0.91 méq/g  
 Nafion 125 : CEI=0.83 méq/g.

Les conclusions suivantes peuvent être déduites de l'observation de ces spectres :

- Concernant les polyimides sulfonés : la fraction de protons mobiles augmente en fonction de la CEI. On ne peut cependant pas en conclure que le nombre de protons mobiles appartenant à l'eau augmente puisque le rapport protons de l'eau / protons structuraux augmente lui aussi avec la CEI, à hydratation constante.

- Concernant les Nafion : quelle que soit la CEI, la quasi-totalité des protons de l'eau d'hydratation est mobile à l'échelle de quelques picosecondes. De plus, les largeurs quasi-élastiques sont similaires, ce qui signifie que le temps caractéristique de la dynamique moléculaire ne varie pas (ou peu) avec la CEI.



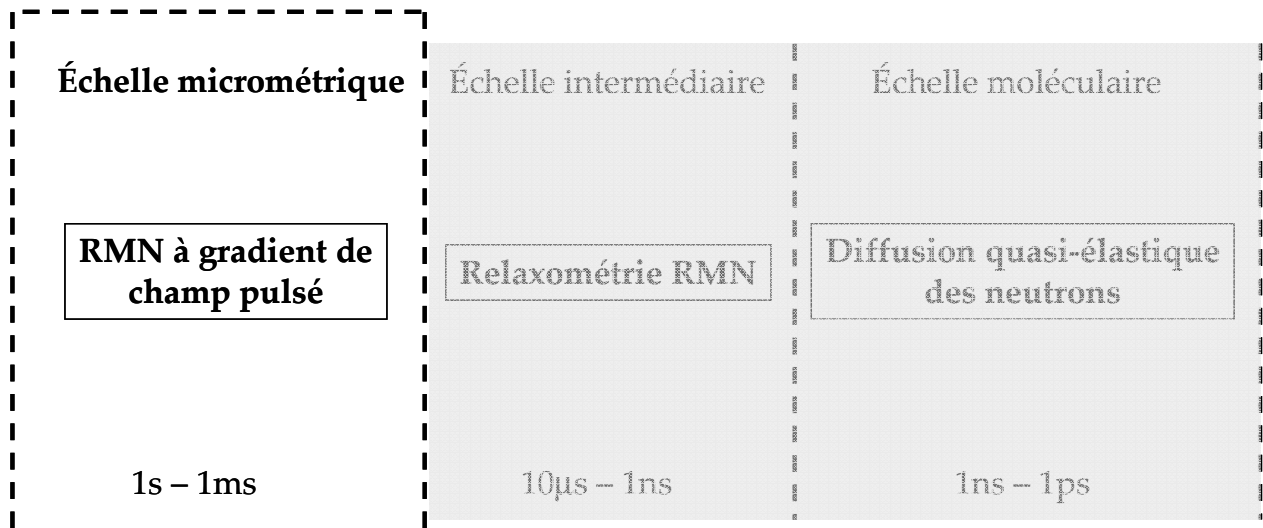
Dans le Nafion, une analyse quantitative des expériences de QENS a permis l'identification des mécanismes de diffusion à **l'échelle locale**. Une forte accélération de la dynamique est suivie d'un régime quasi-bulk. Dans le polyimide, une analyse qualitative montre qu'il existe deux régimes d'hydratation : les protons sont d'abord sujet à un mouvement de saut local, puis une diffusion translationnelle confinée apparaît, similaire en terme de géométrie et de temps caractéristique à celle du Nafion, et accompagnée d'une diffusion nanométrique plus lente que dans le Nafion (environ un facteur deux à  $\lambda$  identique).

Les faibles différences observées au niveau moléculaire dans les deux matériaux ne peuvent pas expliquer à elles seules l'écart de performance en terme de conductivité. Il est donc nécessaire de caractériser la dynamique à **plus grande échelle de temps**, ce qui fait l'objet des études menées par RMN à gradient de champ pulsé et par relaxométrie.

# Chapitre 3

## Diffusion de l'eau à l'échelle micrométrique

La technique de RMN à gradient de champ pulsé permet de mesurer le coefficient d'autodiffusion des ions ou des molécules à l'échelle micrométrique. Les effets d'un confinement (et l'anisotropie éventuelle de la diffusion) peuvent notamment être sondés à l'échelle de quelques microns. Nous avons mesuré les valeurs du coefficient d'autodiffusion de l'eau ( $D_s$ ) dans le Nafion et les polyimides sulfonés, en fonction de différents paramètres : le degré d'hydratation des membranes, la température et le taux de charge. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus à l'échelle moléculaire par diffusion de neutrons.



<b>1. Principe de la mesure du coefficient d'autodiffusion .....</b>	<b>- 127 -</b>
1.1. Acquisition d'un signal RMN .....	- 127 -
1.2. Mesure de $D_s$ .....	- 129 -
<b>2. Instrumentation .....</b>	<b>- 132 -</b>
<b>3. Diffusion de l'eau dans le Nafion et les polyimides sulfonés.....</b>	<b>- 134 -</b>
3.1. Populations d'eau.....	- 134 -
3.2. Diffusion dans le Nafion .....	- 135 -
3.3. Comparaison Nafion vs PIs : effet de l'hydratation et de la température.....	- 142 -
3.4. Diffusion et conductivité ionique.....	- 144 -
3.5. Conclusions.....	- 145 -

## 1. Principe de la mesure du coefficient d'autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion de l'eau ( $D_s$ ) est mesuré dans les membranes ionomères par la technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé. Cette technique, développée dans les années 60<sup>1</sup>, constitue sous sa forme la plus simple une expérience de « routine » pour l'étude de la diffusion de liquides à l'échelle du micromètre. Un grand nombre de séquences RMN plus ou moins sophistiquées a été développé autour de la séquence classique PGSE<sup>\*,2</sup>. Pour la mesure de  $D_s$  dans le Nafion et les polyimides sulfonés, les séquences PGSE et PGSTE<sup>\*\*</sup> ont été appliquées.

Le premier paragraphe de ce chapitre présente le principe de l'acquisition d'un signal RMN et de la mesure de  $D_s$  par RMN à gradient de champ pulsé. Les spins sont traités de manière classique et seules les notions nécessaires à la compréhension du principe de la mesure sont discutées ici. De plus amples détails sur la RMN sont disponibles dans les ouvrages généraux<sup>3,4</sup>. Des articles spécifiques à l'étude par RMN de la diffusion moléculaire peuvent également être consultés<sup>2,5,6</sup>.

### 1.1. Acquisition d'un signal RMN

- **Aimantation nucléaire**

Un système de spins nucléaires  $I$ , placé dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , acquiert une aimantation macroscopique  $M_0$  dépendante de l'intensité du champ magnétique  $B_0$  et de la température absolue  $T$  selon la loi de Curie :

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 h^2 B_0 I(I+1)}{3kT}$$

où  $N$  est le nombre de spins par unité de volume,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique des noyaux considérés,  $h$  la constante de Planck et  $k$  la constante de Boltzmann.

- **Précession des spins**

Dans le champ statique  $\vec{B}_0$ , le mouvement des spins est décrit par l'équation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0.$$

---

(1) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.

\* Pulsed Gradient Spin Echo

(2) Stilbs, P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 1.

\*\* Pulsed Gradient Stimulated Echo

(3) Canet, D. *La RMN. Concepts et méthodes*; InterEditions: Paris, 1991.

(4) Callaghan, P. T. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*; Clarendon Press: Oxford, 1991.

(5) Jonhson Jr., C. S. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203.

(6) Antalek, B. *Concepts in Magn. Res.* **2002**, *14*, 225.

Si on appelle  $z$  la direction d'application du champ  $\vec{B}_0$ , l'équation vectorielle précédente peut être projetée en coordonnées cartésiennes selon les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y ; \frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x ; \frac{dM_z}{dt} = 0$$

En l'absence de perturbation extérieure, l'aimantation nucléaire est invariante, avec  $M_x(t) = M_y(t) = 0$  et  $M_z(t) = M_0$ . Si l'on écarte d'un angle  $\alpha$  l'aimantation nucléaire de sa position d'équilibre au moyen d'une impulsion radiofréquence, l'évolution des trois composantes de l'aimantation est donnée par :

$$M_x(t) = M_0 \sin \alpha \sin(\omega_0 t) ; M_y(t) = M_0 \sin \alpha \cos(\omega_0 t) \text{ et } M_z(t) = M_0 \cos \alpha , \text{ avec } \omega_0 = \gamma B_0 \quad (3-1)$$

Le vecteur aimantation  $\vec{M}$  est alors animé d'un mouvement de précession, autour de la direction  $z$ , à la fréquence  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  appelée **fréquence de Larmor**.

- **Signal de précession libre**

Sous l'effet d'une induction radiofréquence  $\vec{B}_1$  dirigée perpendiculairement à  $\vec{B}_0$ , par exemple selon la direction  $x$ , il est possible d'amener l'aimantation selon la direction  $y$ . On dit que l'on a appliqué une impulsion  $(\pi/2)_x$ . L'angle duquel « tourne » l'aimantation par rapport à la direction initiale  $z$  est proportionnel au produit  $\gamma \times B_1$  et vaut  $\gamma B_1 t_{\pi/2}$  où  $t_{\pi/2}$  est la durée d'application du champ radiofréquence dans le cas de l'impulsion  $(\pi/2)_x$ . Si  $t = 2t_{\pi/2}$ , on aura alors appliqué une impulsion  $(\pi)_x$ , l'aimantation aura tourné d'un angle  $\pi$  et sera alignée selon la direction  $-z$ .

Le signal RMN enregistré dans le plan transversal à la direction de  $\vec{B}_0$  après l'application d'une impulsion  $(\pi/2)$  est appelé signal de précession libre (FID\*). Pendant la durée de précession libre, l'aimantation effectue un retour à l'équilibre thermodynamique. Ce phénomène n'est pas pris en compte par les équations (3-1) qui décrivent un mouvement perpétuel de l'aimantation après un écart à la position d'équilibre. Afin de tenir compte du retour vers l'équilibre thermodynamique, on introduit de manière phénoménologique des termes d'amortissement : ce sont deux temps de relaxation, appelés  $T_1$  et  $T_2$  et qui concernent respectivement la composante longitudinale  $M_z$  et les composantes transversales  $M_x$  et  $M_y$  de l'aimantation. Les relaxations  $T_1$  et  $T_2$  sont dues aux fluctuations temporelles des interactions entre spins nucléaires dont les causes peuvent être assez variées. (Le Chapitre 4 traite ces phénomènes en détail.) Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont introduits à travers les équations de Bloch. La résolution de ces équations pour  $\vec{B}_1 = 2B_1 \cos(\omega_1 t) \vec{x}$  donne l'évolution de l'aimantation longitudinale  $M_z(t)$  et transversale  $M_t(t) = M_x(t) + iM_y(t)$  :

---

\* Free Induction Decay

$$M_x(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \exp(2i\pi\nu' t)$$

et

$$M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

avec  $\nu' = \nu_r - \nu_0 = (\omega_r - \gamma B_0) / 2\pi$ .

Lorsque  $t \rightarrow \infty$ ,  $M_z$  retrouve sa valeur d'équilibre  $M_0$ . En réalité, au bout d'un temps égal à  $5 \times T_1$ ,  $M_z = 0.993 M_0$  et l'aimantation transversale a disparu. La relaxation  $T_1$  est appelée relaxation longitudinale ou relaxation spin-réseau. La relaxation  $T_2$  traduit la perte de cohérence du signal RMN dans le plan transversal à la direction de  $\vec{B}_0$  et est appelée relaxation transversale ou relaxation spin-spin. Il faut ajouter à la relaxation  $T_2$  une perte de cohérence due à l'inhomogénéité spatiale du champ magnétique  $B_0$  : on écrit alors  $T_2$  sous la forme d'un temps effectif  $T_2^*$  tel que  $1/T_2^* = 1/T_2 + \text{inhomogénéités}$ . Le temps de relaxation effectif  $T_2^*$  est toujours plus court que  $T_2$ .

Le signal de précession libre  $M_x(t)$  que l'on enregistre après une impulsion  $\pi/2$  (FID) est composé d'une sinusoïde amortie. Le spectre RMN associé est obtenu, dans le domaine des fréquences, par transformée de Fourier temporelle du signal de FID. La largeur à mi-hauteur de la raie de nature Lorentzienne obtenue est donnée par  $1/(\pi T_2)$ .

## 1.2. Mesure de $D_s$

- Echo de spin

Le principe de l'écho de spin est le suivant (Figure 3.1) : après avoir basculé l'aimantation dans le plan transversal par une impulsion  $\pi/2$  (1), les spins soumis à un champ local inhomogène  $B_0 + \delta B_0$  ont acquis au temps  $\tau$  une phase additionnelle (2). En appliquant à l'instant  $\tau$  une impulsion  $\pi$ , les phases des spins s'orientent en sens inverse (3) et une refocalisation est obtenue à l'instant  $2\tau$  (4). Un écho de spin permet donc de compenser le déphasage dû aux inhomogénéités du champ  $B_0$ . Une séquence pour laquelle on acquiert cet écho est appelée séquence d'écho de spin ou séquence spin-écho. L'amplitude à  $t=0$  (juste après l'impulsion  $\pi/2$ ) vaut  $M_0$ , elle est réduite au temps  $2\tau$  du facteur  $\exp(-2\tau/T_2)$ .

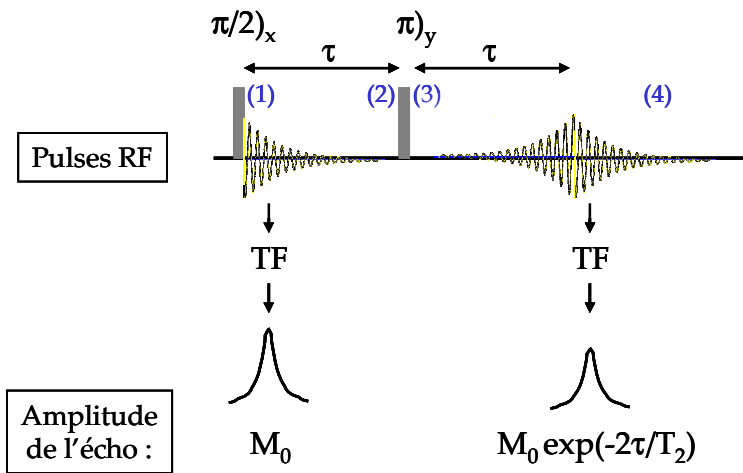
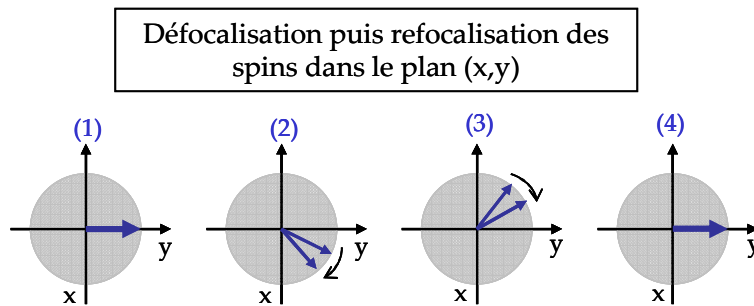


Figure 3.1 : Séquence d'écho de spin permettant la refocalisation de l'aimantation transverse.

L'écho de spin permet de s'affranchir de la perte de cohérence de phase dans le plan transverse causée par les inhomogénéités du champ  $B_0$ .



• Mesure du coefficient de diffusion

Lors de l'expérience de RMN à gradient de champ, un gradient de champ linéaire est introduit volontairement selon l'axe z. Grâce à un écho de spin, la défocalisation de l'aimantation dans le plan transverse résultant de cette inhomogénéité de champ est compensée. Si les molécules portant les spins nucléaires diffusent pendant le processus de refocalisation, une atténuation du signal due à une défocalisation supplémentaire est observée. En effet, grâce à l'introduction du gradient de champ, les spins portés par les molécules diffusantes précessent à des fréquences différentes en fonctions du temps : elles sont en quelque sorte marquées par leur fréquence de résonance et il existe une correspondance entre la position d'un spin et sa fréquence de résonance. Cette défocalisation due à la diffusion (tout comme celle due à la relaxation  $T_2$ ) est irréversible et ne peut être compensée par un écho de spin, dont le seul objet est de compenser les inhomogénéités du champ magnétique  $B_0$ . Lors d'une mesure d'un écho de spin, l'atténuation de l'écho est donc liée à deux phénomènes :

- la relaxation transversale  $T_2$  ;
- *la diffusion des molécules portant les spins.*

En pratique, pour mesurer le coefficient de diffusion par la séquence PGSE, on applique deux pulses de gradient de champ magnétique dans la direction de  $\vec{B}_0$  à l'intérieur d'une séquence d'écho de spin (Figure 3.2). Le premier pulse de gradient, d'intensité  $G$  et de durée  $\delta$

est appliqué 50  $\mu\text{s}$  après l'impulsion  $\pi/2$ ). Le second pulse de gradient, identique au premier, est appliqué après un temps  $\Delta$ .

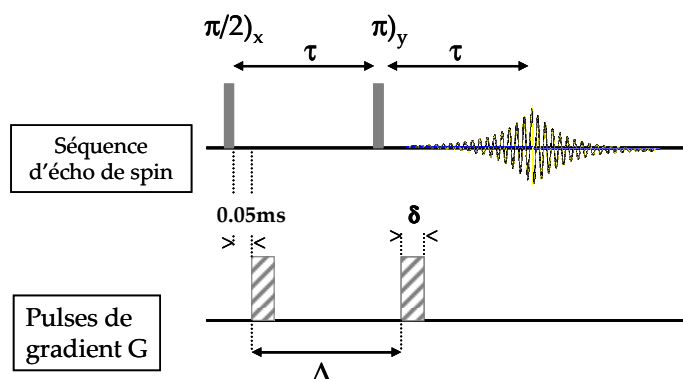


Figure 3.2 : Séquence PGSE. Deux impulsions de gradient  $G$ , séparées par un temps  $\Delta$ , sont insérées dans la séquence de pulses constituant l'écho de spin.

L'atténuation de l'écho à  $t = 2\tau$  s'écrit dans ce cas de manière simple en fonction du temps de relaxation  $T_2$ , du coefficient de diffusion  $D_s$  et des différents temps intervenant dans la séquence de mesure :

$$M_t(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left[-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D_s\right] \quad (3-2)$$

En pratique, on mesure l'amplitude de l'écho en fonction de l'intensité du gradient de champ magnétique. L'amplitude de l'écho pour chaque valeur de  $G$  est ensuite divisée par l'amplitude de l'écho en l'absence de gradient de champ. On s'affranchit ainsi de tout effet de  $T_2$  :

$$\frac{M_t(G)}{M_t(0)} = \exp\left[-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D_s\right] \quad (3-3)$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Stejskal-Tanner<sup>1</sup>.

Le tracé de  $-\ln\left[\frac{M_t(G)}{M_t(0)}\right]$  en fonction de  $G^2$  permet d'accéder à  $D_s$  (Figure 3.3).

Remarque :

La séquence PGSTE se différencie de la séquence PGSE par l'utilisation de trois impulsions de radiofréquence  $\pi/2$ . Cette séquence est utilisée pour augmenter  $\Delta$  tout en gardant  $\tau$  petit. L'amplitude du signal à gradient nul donnée par l'expression (3-2) est alors affectée par la relaxation longitudinale.

(1) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.



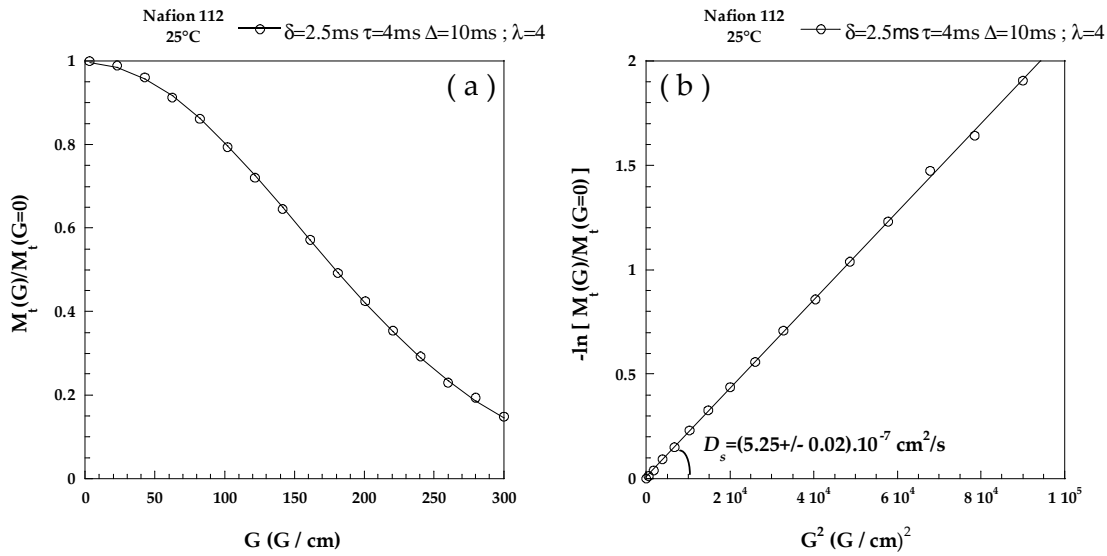


Figure 3.3 (a) : Amplitude normalisée de l'écho de spin en fonction de l'intensité du gradient  $G$ . (b) : La pente de  $-\ln M_t(G)/M_t(0)$  en fonction de  $G^2$  permet d'accéder à la valeur de  $D_s$ . Exemple du Nafion 112 hydraté à  $\lambda=4$  à 25°C.

- Contraintes sur les délais  $\delta$ ,  $\tau$  et  $\Delta$

Les délais de la séquence sont limités par les propriétés de relaxation de la molécule. En pratique,  $\tau$  ne peut pas être plus court que 1 ou 2 *ms*, ce qui limite les expériences aux molécules dont le  $T_2$  est supérieur à quelques *ms*.

Pour la séquence PGSTE, le temps de diffusion  $\Delta$  est limité par le temps de relaxation  $T_1$ , ce qui limite  $\Delta$  à quelques centaines de *ms* compte tenu des valeurs typiques de  $T_1$ .

Le temps  $\delta$  correspond à la durée d'application du gradient de champ  $G$ . L'échauffement de la bobine de gradient limite la durée de  $\delta$  à quelques *ms*. La durée maximale de  $\delta$  est d'autant plus courte que  $G$  est grand.

De manière générale, un compromis est à trouver afin de déterminer les valeurs des différents délais dans la séquence de mesure, compter tenu des propriétés de relaxation et de diffusion. Les valeurs de l'amplitude du gradient  $G$  sont choisies pour mesurer une atténuation d'écho d'un facteur compris entre 10 et 100.

## 2. Instrumentation

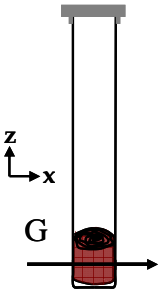
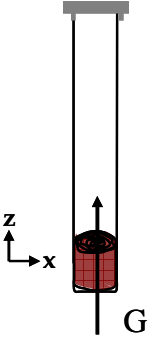
- Spectromètres

Deux spectromètres ont été utilisés. Le premier, un Bruker Minispec mq20, est équipé d'un champ magnétique permanent horizontal (selon X) de 0.47 T. La fréquence de Larmor associée

au proton est  $\nu_0 = 20 \text{ MHz}^*$ . Le gradient de champ magnétique est colinéaire au champ magnétique et son intensité maximale est de  $400 \text{ G/cm}$ .

Le second spectromètre est un Bruker Avance DSX 200 équipé d'un aimant supraconducteur de  $4.7 \text{ T}$  ( $\nu_0 = 200 \text{ MHz}$ ). La sonde de diffusion utilisée est une sonde « diff30 » (Bruker), fournissant un gradient de champ vertical (selon Z) d'intensité maximale  $1200 \text{ G/cm}$ .

Un échantillon est constitué d'un rouleau de membrane de  $0.7 \text{ cm}$  de hauteur et d'environ  $0.8 \text{ cm}$  de diamètre. Les membranes sont préparées à différents taux d'hydratation selon la procédure décrite dans le Chapitre 4. Le rouleau de membrane est placé dans le tube RMN de diamètre  $10 \text{ mm}$  et avec l'axe du cylindre selon l'axe du tube (axe Z). Chaque échantillon pèse environ  $500$  à  $600 \text{ mg}$  pour les membranes Nafion et le taux d'hydratation varie de  $4$  à  $22\%$  en masse, ce qui correspond à des valeurs de  $\lambda$  comprises entre  $1.8$  et  $17$ . Pour les membranes polyimide sulfoné (PIs), le cylindre de membrane pèse environ  $300 \text{ mg}$  et l'hydratation varie de  $5$  à  $23\%$  en masse ( $3 < \lambda < 19$ ).

 <p style="text-align: center;">Gradient transverse</p> <p>Mesure de la diffusion dans l'épaisseur de la membrane</p>	<p>Bruker Minispec mq20</p> <p style="text-align: center;"><math>20 \text{ MHz}</math></p> <p style="text-align: center;"><math>0 &lt; G &lt; 400 \text{ G/cm}</math></p>
 <p style="text-align: center;">Gradient longitudinal</p> <p>Mesure de la diffusion dans le plan de la membrane</p>	<p>Bruker Avance DSX 200</p> <p style="text-align: center;"><math>200 \text{ MHz}</math></p> <p style="text-align: center;">sonde DIFF 30</p> <p style="text-align: center;"><math>0 &lt; G &lt; 1200 \text{ G/cm}</math></p>

Les deux configurations disponibles permettent de mesurer la diffusion de l'eau dans deux directions orthogonales X et Z et avec une variation d'un facteur dix du champ magnétique. Ceci permet d'avoir accès au coefficient d'autodiffusion de l'eau dans le plan et dans l'épaisseur de la membrane pour tester l'anisotropie de diffusion à l'échelle spatiale de la mesure et de prendre en compte l'effet éventuel de gradients de champ permanents induits par la structure hétérogène du milieu.

\* Pour un proton,  $\gamma(^1H) = 2.6752 \cdot 10^8 \text{ rad.s}^{-1} \cdot T^{-1}$  et l'intensité du champ magnétique est de  $0.47 \text{ Tesla}$  à la fréquence de précession de  $20 \text{ MHz}$ . Pour le spin du proton, on pourra retenir la conversion :  $1 \text{ T} \rightarrow 42.6 \text{ MHz}$  ;  $100 \text{ MHz} \rightarrow 2.347 \text{ T}$  .

- **Echelle spatiale et temporelle de la mesure**

L'échelle de temps durant laquelle le processus d'autodiffusion est observé lors des expériences PGSE/PGSTE est fixée par  $\Delta - \delta/3$ .  $\Delta$  étant beaucoup plus long que  $\delta$ , l'échelle temporelle est directement évaluée par le temps de diffusion  $\Delta$ . Les valeurs de  $\Delta$  choisies pour les expériences dans les membranes Nafion et PIs sont comprises entre 2.5 et 150 ms.

L'échelle d'espace est fixée par l'intégrale de l'impulsion de gradient  $Q = \gamma G \delta / 2\pi$ . Ce nombre est homogène à un vecteur d'onde. Dans nos expériences, le gradient de champ varie typiquement entre 10 G/cm et 1000 G/cm (0.1 T/m - 10 T/m). Pour une valeur moyenne  $\delta = 2$  ms, la gamme de  $Q$  explorée est donc comprise entre  $0.01 \mu\text{m}^{-1}$  et  $1 \mu\text{m}^{-1}$ .

Pour fixer les idées, le déplacement carré moyen  $\langle r^2 \rangle$  d'une molécule d'eau diffusant pendant 10 ms avec un coefficient de diffusion  $D_s = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  est  $\langle r^2 \rangle = 6D_s\Delta = 60 \mu\text{m}^2$ , soit un déplacement moyen d'environ  $8 \mu\text{m}$ .

### ***3. Diffusion de l'eau dans le Nafion et les polyimides sulfonés***

Pour la membrane Nafion 112 et différents types de PIs, nous avons mesuré le coefficient de diffusion de l'eau en fonction de la quantité d'eau contenue dans le système ( $\lambda$ ) et de la température. De plus, dans le Nafion, la diffusion de l'eau a été mesurée dans le plan et dans l'épaisseur de la membrane.

#### ***3.1. Populations d'eau***

Dans les expériences, nous avons pris soin de choisir une valeur de  $\tau$  petite devant le temps de relaxation  $T_2$ , de façon à minimiser les effets de relaxation transverse et à mesurer le coefficient de diffusion sur un écho de spin représentatif de l'ensemble des molécules d'eau.

Dans les deux polymères, et quelles que soient les conditions, l'amplitude de l'écho évolue avec l'amplitude du gradient  $G$  selon l'équation (3-3), ce qui indique **qu'il existe un unique coefficient de diffusion pour l'eau d'hydratation** (Figure 3.4). L'eau est donc soit dans un environnement unique au sein du matériau, soit dans des environnements différents en échange « rapide » les uns avec les autres. Le terme « rapide » signifie ici que temps d'échange entre différentes populations éventuelles est beaucoup plus court que le temps caractéristique de la mesure. Il n'est pas possible de distinguer plusieurs populations d'eau à l'échelle de la milliseconde typiquement, et ce quel que soit l'état d'hydratation de la membrane, dans le Nafion ou dans les PIs.

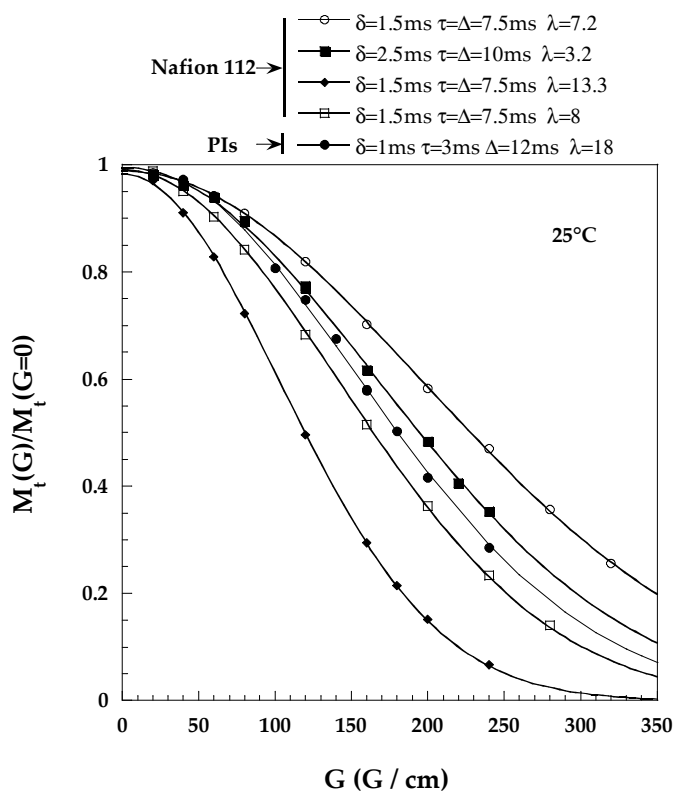


Figure 3.4 : Exemples de décroissances de l'écho de spin en fonction de  $G$  dans le Nafion et un PIs. L'ajustement par l'équation (3-3) est très bon pour chacune des hydratations et pour chaque type de membrane, ce qui indique que toute l'eau participant au signal diffuse avec le même coefficient de diffusion.

### 3.2. Diffusion dans le Nafion

- Diffusion dans le plan et dans l'épaisseur de la membrane

Le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion est **le même**, à l'erreur expérimentale près, selon que la mesure est faite dans le plan (gradient longitudinal) ou dans l'épaisseur de la membrane (gradient transverse) (Tableau 3.1).

$\lambda$	Diffusion dans le plan $10^6 \times D_s$ ( $cm^2/s$ )	$D_s$ dans l'épaisseur $10^6 \times D_s$ ( $cm^2/s$ )
3.70	$0.421 \pm 0.05$	$0.446 \pm 0.07$
4.55	$0.760 \pm 0.04$	$0.761 \pm 0.06$
5.70	$1.175 \pm 0.008$	$1.160 \pm 0.01$
10.40	$3.180 \pm 0.02$	$3.130 \pm 0.05$

Tableau 3.1 : Coefficients d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion, dans les deux configurations de gradient : longitudinal (diffusion dans le plan) et transverse (diffusion dans l'épaisseur).

Les mesures dans l'épaisseur sont faites avec un temps de diffusion  $\Delta$  compris, selon l'échantillon, entre 7.5 et 11.5 ms. Pour celles dans le plan,  $\Delta=10ms$ . En considérant les valeurs extrêmes de  $D_s$  (à  $\lambda=3.7$  et 10.4) et  $\Delta=10ms$ , le déplacement moyen, dans la direction de la mesure vaut :

$$0.9\mu m < \sqrt{2D_s\Delta} < 2.5\mu m$$

Le calcul est fait ici en considérant une diffusion isotrope pour laquelle :

$$\langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle = 2D_s\Delta.$$

$D_s$  ne dépendant pas de la configuration, le Nafion apparaît alors isotrope à l'échelle du micromètre, ce qui est en accord avec les modèles structuraux.

• **Evolution en fonction du temps de diffusion  $\Delta$**

L'un des intérêts de la RMN à gradient de champ pulsé est de pouvoir mettre en évidence un éventuel effet de confinement. En effet, lorsque la diffusion des espèces sondées est restreinte à l'échelle spatiale de la mesure, on observe une variation du coefficient de diffusion  $D_s$  en fonction du temps de diffusion  $\Delta$  :

- En présence de confinement micrométrique,  $D_s$  décroît lorsque  $\Delta$  augmente car, à temps court, la molécule n'a pas le temps d'atteindre les parois des « porosités ».
- Lorsque  $\Delta$  est suffisamment grand, les effets de la structure sont moyennés et  $D_s$  tend vers une valeur limite.

Dans la membrane Nafion, la valeur du **coefficient de diffusion de l'eau ne dépend pas du temps de diffusion** (Figure 3.5 et Tableau 3.2).

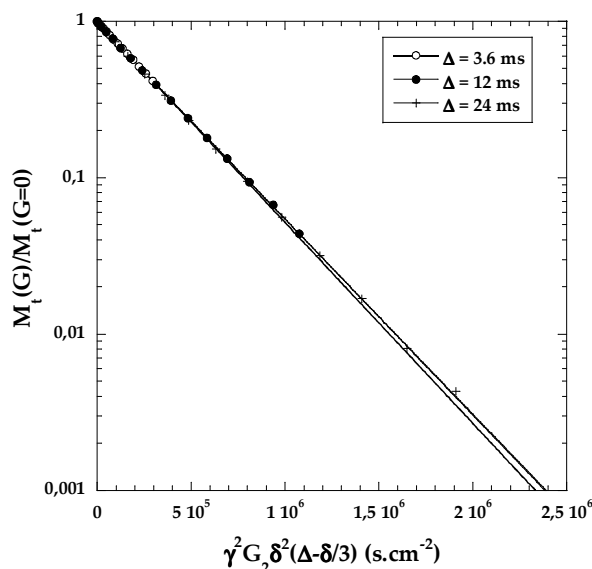


Figure 3.5: Tracé de la décroissance de l'écho de spin lors de séquences PGSTE dans le Nafion hydraté à  $\lambda=10.5$  pour  $\Delta = 3.6, 12$  et  $24 ms$ .

L'abscisse des points est  $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ .

Les trois courbes sont identiques, ce qui signifie, d'après l'équation (3-3), que le coefficient d'autodiffusion de l'eau ne dépend pas de  $\Delta$ .

Le déplacement de la molécule d'eau pendant l'expérience est de l'ordre du micromètre. Dans la gamme des temps de diffusion  $\Delta$  utilisés, le déplacement moyen  $\langle Z^2 \rangle^{1/2}$  varie en effet :

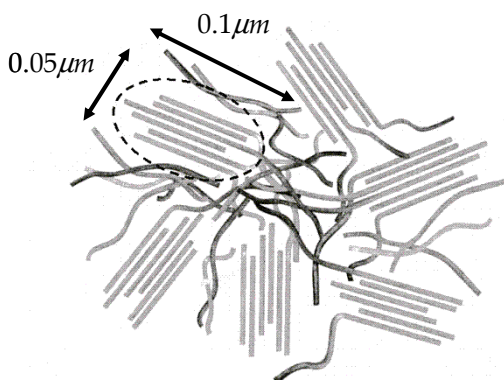
(7) Mitra, P. P.; N., S. P.; Schwartz, L. M.; Le Doussal, P. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3555.

- entre  $0.58 \mu\text{m}$  au minimum ( $\Delta=14.4 \text{ ms}$ ), jusqu'à  $1.85 \mu\text{m}$  au maximum ( $\Delta=150 \text{ ms}$ ) pour une membrane faiblement hydratée ( $\lambda=3.25$ ) ;
- jusqu'à environ  $4 \mu\text{m}$  pour  $\lambda=10.5$  à  $\Delta=24 \text{ ms}$  lorsque le Nafion est fortement gonflé.

$\lambda$	$\Delta \text{ (ms)}$	$10^6 \times D_s \text{ (cm}^2/\text{s)}$	Déplacement moyen $\langle Z^2 \rangle^{1/2} \text{ (}\mu\text{m)}$
3.25	14.4	$0.1175 \pm 0.0005$	0.58
	24	$0.1135 \pm 0.0005$	0.74
	150	$0.1145 \pm 0.0005$	1.85
10.5	3.6	$3.235 \pm 0.035$	1.53
	12	$3.195 \pm 0.025$	2.77
	24	$3.18 \pm 0.06$	3.91
10.4	2.7	$3.25 \pm 0.1$	1.32
	7.5	$3.20 \pm 0.06$	2.19

**Tableau 3.2 :** Coefficient d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion à différentes hydratations et déplacement moyen associé, en fonction du temps de diffusion  $\Delta$ .

Dans le cadre de ces expériences, où le déplacement moyen de la molécule d'eau est compris entre  $0.6$  et  $4 \mu\text{m}$ , le coefficient de diffusion a atteint sa valeur limite. Sur cette gamme de déplacement, il n'y a donc **pas de restriction de diffusion** mise en évidence. Ce résultat révèle l'homogénéité de la structure du Nafion à l'échelle micrométrique, ce qui est en accord avec les résultats de Zawodzinski *et al.*<sup>8</sup> et confirmé par les caractérisations structurales. Dans le cadre du modèle de Rubatat *et al.*, les agrégats allongés de polymère s'assemblent en faisceaux dont la taille caractéristique est de l'ordre de  $0.05 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ <sup>9</sup> (Figure 3.6). Il s'agit de la plus large échelle d'organisation identifiée dans ce modèle. Au-delà, le milieu est isotrope et homogène car ces faisceaux s'orientent de manière aléatoire.



**Figure 3.6 :** Organisation à grande échelle de plusieurs faisceaux de cylindres décrits dans le modèle de Rubatat *et al.* Ce dessin met en évidence de façon schématique des zones organisées de taille caractéristique  $0.05 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$  (ovale en traits pointillés) et des zones complètement désordonnées.

Figure issue de la référence 9.

Une éventuelle diffusion restreinte de l'eau pourrait donc être observée à l'intérieur d'un faisceau d'agrégats. D'un point de vue expérimental, il faudrait donc pouvoir ralentir la diffusion de l'eau (abaissement de la température ou du taux d'hydratation) et diminuer le temps de diffusion pour obtenir des déplacements bien inférieurs au micron. Obtenir une

(8) Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.

(9) Rubatat, L. Thèse de doctorat. Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003.

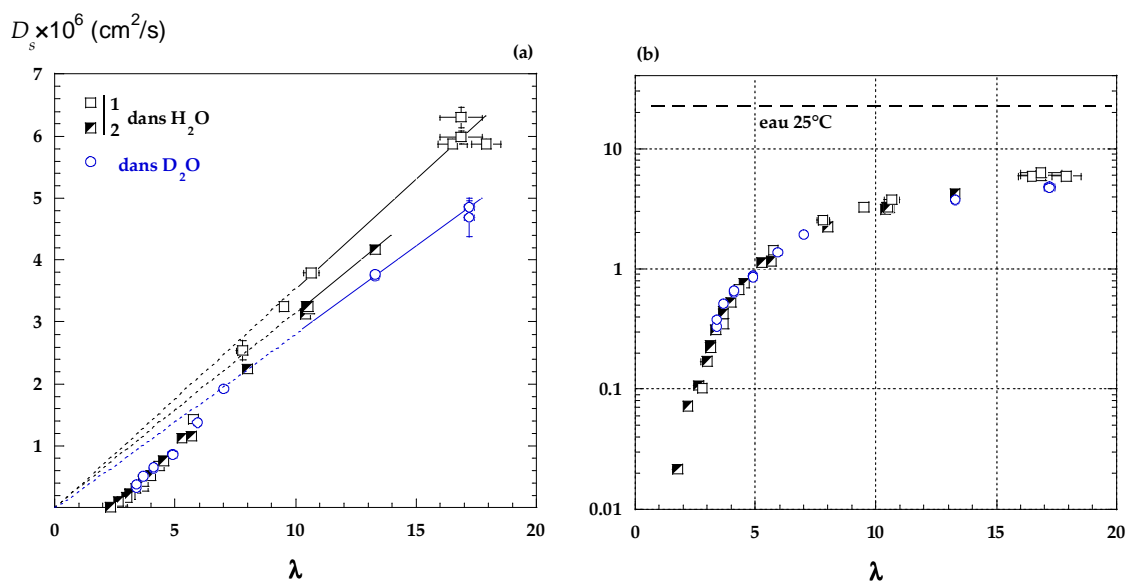
atténuation du signal dans ces conditions suppose l'utilisation de gradients beaucoup plus intenses avec des délais de séquence courts, ce qui représente à l'heure actuelle une difficulté technologique.

- **Evolution en fonction de  $\lambda$**

L'évolution de  $D_s$  en fonction de la quantité d'eau dans la membrane Nafion est représentée sur la Figure 3.7. Les mesures sont faites à 25°C.

Les carrés représentent  $D_s(\lambda)$  pour deux séries d'échantillons hydratés avec  $H_2O$ . Ces deux séries d'échantillons, dénommées dans la suite 1 et 2, ont été préparées de manière différente : la série 1 n'a pas subi de traitement visant à complexer les impuretés paramagnétiques (gênantes pour les mesures de relaxation, voir Chapitre 4), contrairement à la série 2. L'effet des impuretés paramagnétiques sur les expériences présentes étant nul, les mesures dans les deux séries sont directement comparables.

Les cercles représentent  $D_s(\lambda)$  pour une série d'échantillons hydratés avec  $D_2O$ . Dans ce dernier cas, la mesure est faite sur les résidus de protons restant dans les échantillons (de 0.5 à 1% en masse).



**Figure 3.7 : Evolution du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane Nafion 112 en fonction de la quantité d'eau introduite dans le système. Les carrés et les cercles représentent le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane hydratée respectivement avec  $H_2O$  et  $D_2O$ . Tracé linéaire (a) et semi-logarithmique (b). La valeur du coefficient de diffusion de l'eau libre à 25°C est indiquée par un trait en pointillés sur la figure (b).**

Les valeurs de  $D_s$  sont conformes à celles reportées dans la littérature <sup>8,10</sup>. La valeur de  $D_s$  dans le Nafion saturé ( $6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) est inférieure d'un facteur 4 environ à celle mesurée pour

(8) Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.

(10) Gong, X.; Bandis, A.; Tao, A.; Meresi, G.; Wang, Y.; Inglefield, P. T.; Jones, A. A.; Wen, W.-Y. *Polymer* **2001**, *42*, 6485.

de l'eau liquide à la même température ( $23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), facteur pouvant être lié à la tortuosité du milieu comme l'ont suggéré Zawodzinski *et al.*<sup>8</sup>

L'évolution de  $D_s$  avec  $\lambda$  est très importante (plus de deux ordres de grandeur sur toute la gamme de  $\lambda$ ) – ce qui justifie à nouveau l'utilisation de la quantité d'eau comme paramètre central de l'étude.

On note **deux régimes** :

- dans la gamme des fortes hydratations ( $\lambda > 10$ ),  $D_s$  varie proportionnellement avec  $\lambda$  (Figure 3.7(a)), comportement déjà observé par Um *et al.*<sup>11</sup> à grande teneur en eau ;
- pour  $\lambda < 7$  ou 10 (suivant les séries d'échantillons), cette proportionnalité n'est plus vérifiée et  $D_s$  décroît alors beaucoup plus vite que  $\lambda$ .

De façon empirique, nous pouvons écrire :

$$D_s(\lambda) = A\lambda \times f(\lambda) \tag{3-4}$$

où  $f(\lambda)$  est une fonction tendant vers 1 lorsque  $\lambda$  est grand.  $A$  est une constante correspondant au facteur de proportionnalité entre  $D_s$  et  $\lambda$  pour les grands  $\lambda$ .

La fonction :

$$f(\lambda) = 1 - \exp[-B(\lambda - \lambda_0)] \tag{3-5}$$

permet de bien reproduire les données (Figure 3.8).

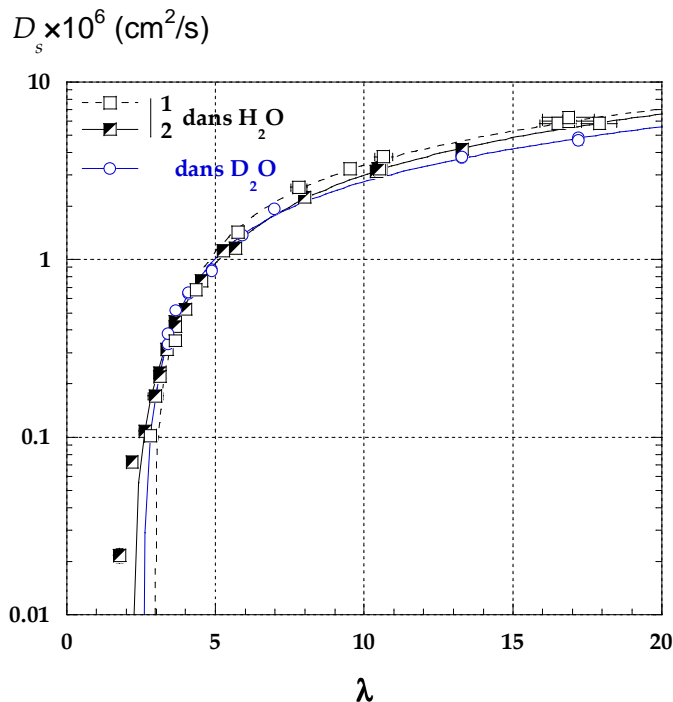


Figure 3.8: Ajustements des courbes  $D_s(\lambda)$  par l'équation (3-5). L'ajustement est bon, sauf dans la zone des très petites valeurs de  $\lambda$ , typiquement en dessous de  $\lambda=3$ .

(11) Um, S.; Wang, C.-Y. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 211.



Les paramètres des ajustements sont les suivants :

échantillons	A	B	$\lambda_0$
série 1 dans H <sub>2</sub> O	0.354 ± 0.006	0.453 ± 0.107	2.83 ± 0.37
série 2 dans H <sub>2</sub> O	0.330 ± 0.005	0.304 ± 0.023	2.19 ± 0.10
dans D <sub>2</sub> O	0.280 ± 0.003	0.523 ± 0.080	2.55 ± 0.25

L’ajustement est bon pour chacune des trois séries d’échantillons pour  $\lambda > 3$ . Cette équation empirique simple peut donc être utilisée pour une évaluation *a priori* du coefficient de diffusion de l’eau dans ce type de Nafion (pour  $\lambda > 3$ ).

Les valeurs de  $D_s$  des protons résiduels dans la série hydratée avec D<sub>2</sub>O sont comparables aux valeurs dans les séries 1 et 2 pour lesquelles les échantillons sont hydratés avec H<sub>2</sub>O. Cependant, un écart significatif est mesurable à  $\lambda=13$  et à  $\lambda=17$ . A ces hydratations, le comportement de l’eau est proche de celui de l’eau libre et l’écart correspond qualitativement au rapport des viscosités de l’eau lourde et de l’eau légère, soit environ 20%. Cet écart entre la diffusion des deux isotopes disparaît pour les mesures à  $\lambda < 7$  ce qui indique que l’effet du confinement prend alors le pas sur l’effet de viscosité.

- Existence d’un seuil ?

L’analyse QENS de la dynamique de l’eau à l’échelle moléculaire a montré qu’il existe un processus de diffusion à longue distance (à l’échelle nanométrique), et ce dès les très petites valeurs de  $\lambda$ . Grâce aux expériences sur Mibemol, le seuil d’apparition de la diffusion à longue distance est repéré entre  $\lambda=1.4$  et  $\lambda=3.3$  ; sur IN16 il est déterminé entre  $\lambda=1.95$  et 2.85.

Les mesures du coefficient de diffusion à l’échelle micrométrique par RMN donnent des résultats similaires et  $\lambda_0$  est dans la fourchette obtenue par la technique QENS. La valeur de  $\lambda_0$  déterminée ici est cependant surestimée, l’ajustement ne pouvant rendre compte parfaitement des données pour  $\lambda < 3$ . La Figure 3.9 montre l’évolution de  $D_s / \lambda$  en fonction de  $\lambda$  dans la gamme  $\lambda < 4$  pour la série d’échantillons 2 hydratés avec H<sub>2</sub>O. En dessous de  $\lambda=3$ , la progression de  $D_s$  est moins rapide que ne le prévoit l’équation (3-5). La tendance est linéaire en  $\lambda$  et le seuil  $\lambda_0$  est plus vraisemblablement  $\lambda_0 \sim 1.5$ .

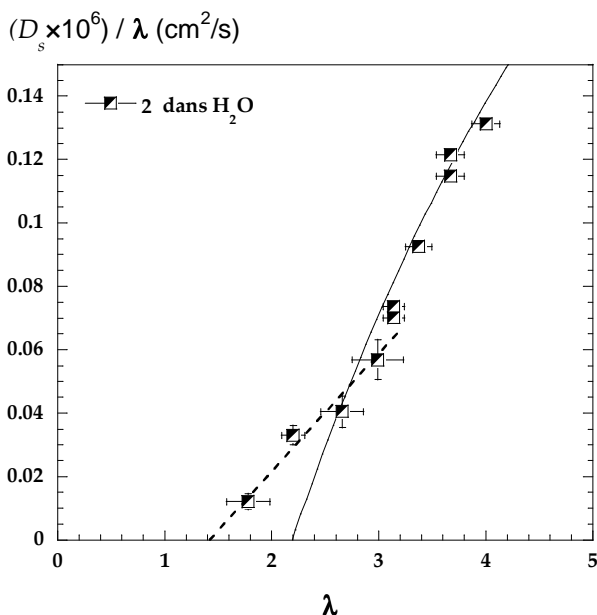


Figure 3.9 : Tracé de  $D_s / \lambda$  pour  $\lambda < 4$ . La courbe en trait plein correspond à l’ajustement des points par l’équation (3-5). L’ajustement n’est plus bon pour  $\lambda < 3$ . Le seuil  $\lambda_0$  se situe à  $\lambda \sim 1.5$  environ.

Remarque :

La technique de RMN à gradient de champ pulsé atteint ses limites pour l'échantillon hydraté  $\lambda=1.78 \pm 0.2$ . Le temps de relaxation transversal  $T_2$  devient en effet très court et vaut 2.5 ms. La mesure n'est plus possible expérimentalement pour des valeurs de  $T_2$  inférieures à 1 ou 2 ms. A cette mesure correspond un déplacement moyen compris entre 0.25 et 0.3  $\mu m$ .

- Evolution en température

Le coefficient de diffusion de l'eau est mesuré dans le Nafion aux températures  $T = 25^\circ C$ ,  $40^\circ C$  et  $70^\circ C$  pour quatre hydratations différentes ( $\lambda=3.1, 4.0, 8.0$  et  $13.3$ ). Les mesures sont tracées sur la (Figure 3.10), dans la représentation  $D_s / \lambda$  en fonction de  $\lambda$ . De façon générale, la diffusion est **activée par la température**, le coefficient d'autodiffusion augmentant avec  $T$ . Les courbes sont bien d'écrites par l'équation  $D_s / \lambda = A \times f(\lambda)$  pour les trois températures, ce qui confirme que l'équation (3-4) est prédictive pour décrire l'évolution de  $D_s$  en fonction de l'hydratation, pour des teneurs en eau  $\lambda > 3$ .

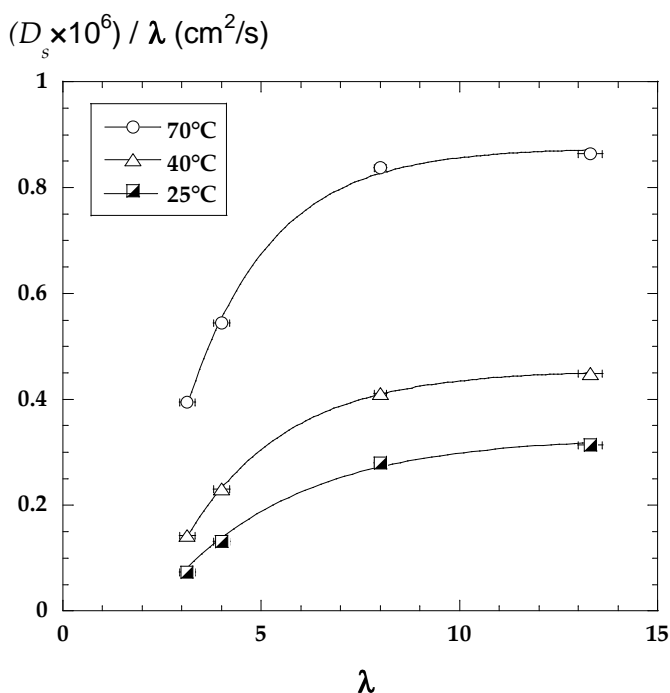


Figure 3.10: Coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion à 3 températures et 4 hydratations différentes. La courbe continue correspond à l'ajustement des points par  $A \times f(\lambda)$  où  $f(\lambda)$  est définie par l'équation (3-5).

Les paramètres des ajustements sont les suivants :

Température	A	B	$\lambda_0$
25°C	$0.326 \pm 0.005$	$0.339 \pm 0.020$	$2.39 \pm 0.06$
40°C	$0.455 \pm 0.003$	$0.395 \pm 0.016$	$2.19 \pm 0.05$
70°C	$0.875 \pm 0.013$	$0.474 \pm 0.065$	$1.89 \pm 0.19$

L'augmentation du paramètre A traduit l'augmentation de  $D_s$  avec  $T$  pour les hauts taux d'hydratation. Concernant  $\lambda_0$ , la tendance est à une faible diminution (de 2.4 à 1.9) lorsque  $T$  augmente. Des mesures à plus faibles taux d'hydratation ( $\lambda < 3$ ) seraient nécessaires pour déterminer l'évolution de la propriété de seuil discutée Figure 3.9.

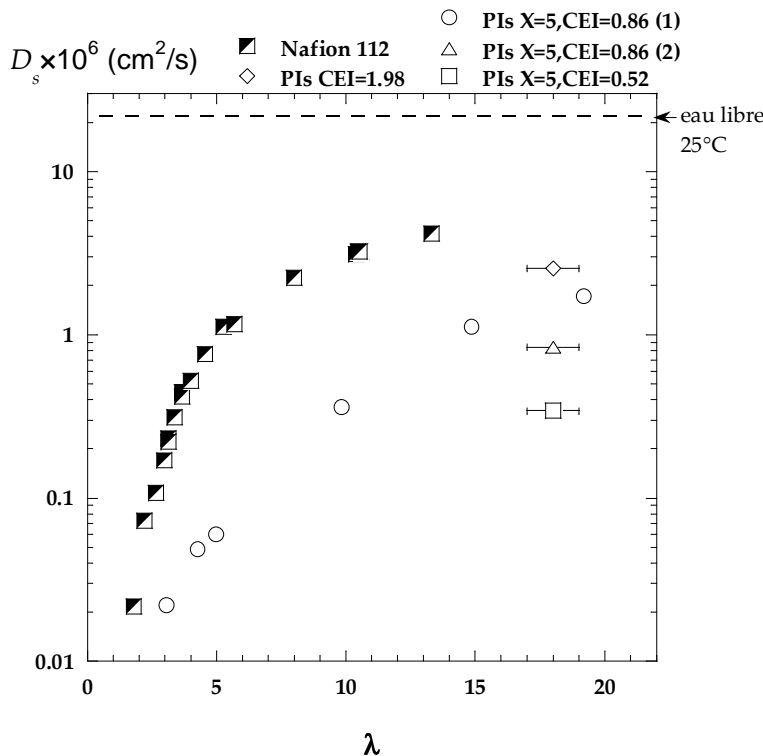
### 3.3. Comparaison Nafion vs PIs : effet de l'hydratation et de la température

- **Effet de l'hydratation**

Le coefficient de diffusion est mesuré dans la membrane PIs  $X=5, CEI=0.86 \text{ méq/g}$  (1) en fonction de  $\lambda$  (Figure 3.11). La CEI est comparable à celle du Nafion 112 ( $0.91 \text{ méq/g}$ ). Les autres données correspondent aux membranes PIs  $X=5, CEI=1.98 \text{ méq/g}$ ;  $X=5, CEI=0.86 \text{ méq/g}$  (2) et  $X=5, CEI=0.52 \text{ méq/g}$ . Ces trois membranes sont complètement saturées en eau ( $17 < \lambda < 19$ ). Les membranes (1) et (2) ont des taux de répétition des blocs X et Y identiques, mais proviennent de deux lots différents. La membrane (1) a une épaisseur moyenne de  $85 \pm 5 \mu\text{m}$ , la membrane (2) une épaisseur de  $65 \pm 5 \mu\text{m}$ .

On observe que :

- le coefficient de diffusion de l'eau dans les polyimides sulfonés est toujours plus faible que dans le Nafion, et ce pour des valeurs de CEI encadrant celle du Nafion 112.
- à CEI comparable, l'évolution en fonction de  $\lambda$  n'obéit pas à la loi empirique appliquée au Nafion : l'augmentation de  $D_s$  à faible hydratation est beaucoup plus lente dans le cas des polyimides (qualitativement en  $\lambda^2$ ), mais sa valeur maximale n'est que 4 fois plus faible lorsque la membrane est saturée, alors qu'il y a un facteur 10 pour les  $\lambda$  les plus petits. En terme de propriétés de diffusion de l'eau, les deux systèmes se distinguent donc nettement à faible hydratation.
- lorsque la membrane PIs est complètement hydratée, la diffusion est d'autant plus rapide que la CEI est élevée, ce qui est conforme aux mesures de Hickner<sup>12</sup>.
- les membranes (1) et (2) n'ont pas le même coefficient de diffusion, ce qui peut être dû à la méthode de fabrication ou à leur épaisseur différente.



**Figure 3.11 :** Coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les PIs, en fonction de lambda, pour différents taux de charge. Les données sont comparées au coefficient d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion 112.

(12) Hickner, M. A. Thèse de doctorat. Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

### • Effet de la température

En supposant que les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius en fonction de la température, on peut extraire les énergies d'activation correspondantes (Figure 3.12) d'après l'équation :

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-6)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation exprimée ici en  $J/mol$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R=8.3143 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue en *Kelvin*.

L'énergie d'activation varie dans le Nafion entre 31.6 et 19.2  $kJ/mol$  lorsque  $\lambda$  augmente de 3.1 à 13.3. La valeur située à  $1/\lambda=0$  sur la Figure 3.12(b) correspond à l'énergie d'activation extraite du tracé d'Arrhenius de  $D_s$  de l'eau liquide dans la gamme 287-352°K (16.7  $kJ/mol \sim 4 kcal/mol$ ). Les valeurs de  $D_s$  dans ce dernier cas sont extraites de la référence 13. La continuité entre l'énergie d'activation dans le Nafion et la valeur dans l'eau liquide est bonne ; la diffusion dans l'eau liquide apparaît alors comme la limite à hydratation infinie de la diffusion de l'eau dans le Nafion. L'eau dans le Nafion acquiert donc le même comportement diffusif que l'eau libre lorsque l'hydratation est maximale. Par contre, lorsque l'hydratation baisse, le coût énergétique devient beaucoup plus important.

Par comparaison, l'énergie d'activation dans le PIs X=5, CEI=0.86  $még/g$  (1) hydraté à  $\lambda=10.5$  est de 28.6  $kJ/mol$ , valeur beaucoup plus élevée que dans le Nafion à  $\lambda$  identique (19.9  $kJ/mol$ ). **A CEI identique, le comportement diffusif de l'eau dans la membrane PIs hydraté à  $\lambda=10.4$  est comparable à celui de l'eau dans le Nafion à  $\lambda=3-3.5$ , tant au niveau de la valeur du coefficient de diffusion que de l'énergie d'activation (Figure 3.12(a)).**

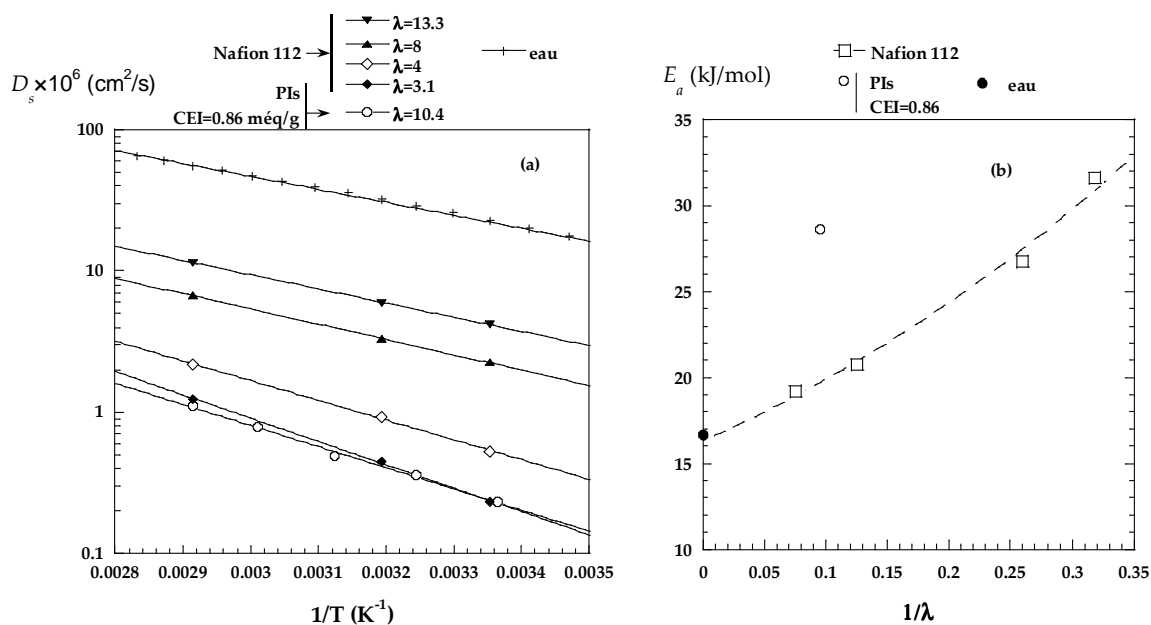


Figure 3.12

(a) : Tracé d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion 112 à différentes hydratations et du PIs X=5, CEI=0.86  $még/g$  (1) à  $\lambda=10.5$ . Les ajustements correspondent à l'équation (3-6).

(b) : Energies d'activation tracées en fonction de  $1/\lambda$  pour le Nafion et le PIs, comparées à la valeur obtenue dans l'eau.

### 3.4. Diffusion et conductivité ionique

Il est intéressant à ce stade de comparer l'évolution du coefficient d'autodiffusion de l'eau ( $D_s$ ) avec celle de la conductivité protonique ( $\sigma$ ). Les valeurs des deux grandeurs sont reportées sur la Figure 3.13. Les données de conductivité protonique dans le Nafion et dans le polyimide sont extraites respectivement des références 14 et 15.

On observe que **la forme de l'évolution de la conductivité protonique est très similaire à celle du coefficient de diffusion de l'eau, et ce, pour les deux types de membranes.**

Dans le Nafion, la conductivité protonique est proportionnelle à  $\lambda$  dès  $\lambda > 5$ . La même proportionnalité à  $\lambda$  est observée dans le cas de  $D_s$  pour une valeur de l'ordre de  $\lambda = 7$  (Figure 3.13(a)). Pour les faibles  $\lambda$ , l'évolution des deux grandeurs est très forte entre  $\lambda = 5$  et  $\lambda = 3$ , puis moins marquée pour  $\lambda < 3$ . Un seuil dans la conductivité protonique semble également être présent vers  $\lambda = 1.5$ .

Dans le cas de la membrane PIs, la progression de la conductivité ionique est proche d'une fonction quadratique en  $\lambda$ , ce qui est également le cas de l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau (Figure 3.13(b)). Un seuil de « percolation » autour de  $\lambda = 2$  semble exister dans les deux cas, mais il ne semble pas qu'il y ait deux régimes comme dans le Nafion.

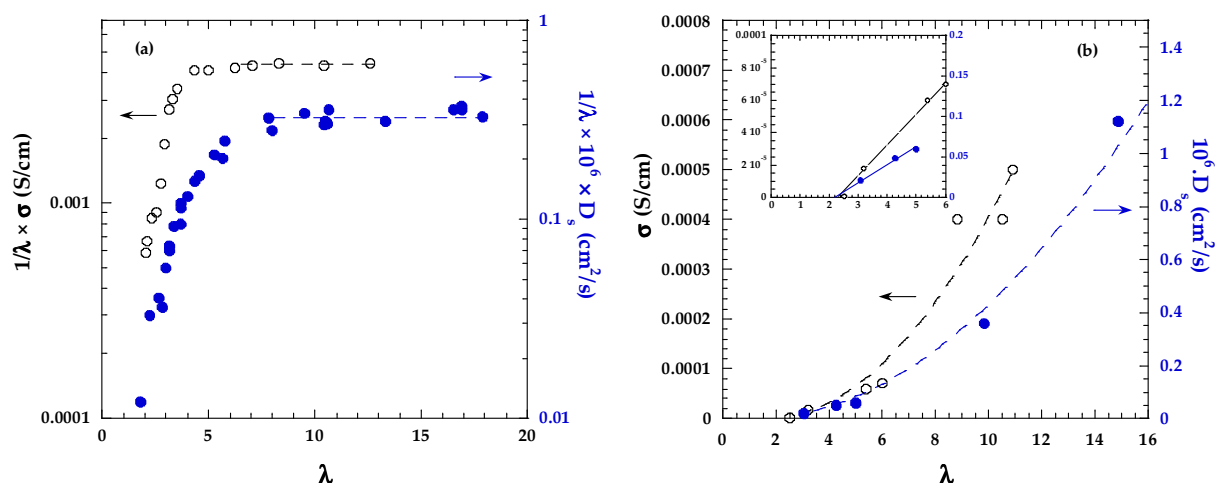


Figure 3.13

(a) : Comparaison des évolutions de la conductivité protonique et du coefficient d'autodiffusion de l'eau divisés par  $\lambda$ , en fonction de  $\lambda$  dans le Nafion 112. Les données de conductivité sont extraites de la référence 14. Les plateaux en traits pointillés indiquent la proportionnalité entre  $D_s$  et  $\lambda$  et  $\sigma$  et  $\lambda$ , respectivement pour  $\lambda > 5-7$ .

(b) : Comparaison des évolutions de la conductivité protonique et du coefficient d'autodiffusion de l'eau en fonction de  $\lambda$  dans la membrane polyimide sulfoné X=5,CEI=0.86 mg/g. Les données de conductivité sont extraites de la référence 15. Les courbes pointillées correspondent à un ajustement quadratique des données de  $D_s$  et de  $\sigma$ . L'encart présente les données aux faibles taux d'hydratation.

(14) Sone, Y.; Ekdunge, P.; Simonsson, D. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.

(15) Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33.

### 3.5. Conclusions

- **Le Nafion : lien entre échelle moléculaire et échelle micrométrique**

L'étude par la technique de RMN à gradient de champ pulsé nous a permis de mesurer le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane Nafion à l'échelle micrométrique et de comparer les résultats avec ceux obtenus par QENS (Figure 3.14), afin de discuter les effets du confinement sur la mobilité de l'eau en fonction de l'hydratation. Trois échelles spatiales sont sondées : la taille caractéristique d'un cluster d'hydratation (coefficient de diffusion local  $D_{local}$ , QENS), la distance entre clusters (coefficient de diffusion longue distance  $D_{longue\ distance}$ , QENS) et l'arrangement des faisceaux d'agrégats hydrophobes (coefficient de diffusion  $D_s$ , RMN).

La confrontation des valeurs absolues  $D_{longue\ distance}$  et  $D_s$  et des profils associés  $D = f(\lambda)$  est la plus pertinente, puisque elle traduit un même processus, la diffusion à longue distance des molécules d'eau (rappelons que  $D_{local}$  et  $D_{longue\ distance}$  sont effectivement associés à la population des protons « rapides », c'est-à-dire les protons qui composent l'eau d'hydratation). La RMN n'a mis en évidence qu'une seule population de protons, ce qui signifie que les protons « lents » à l'échelle des neutrons, et que nous avons interprétés comme pouvant appartenir à l'espèce hydronium, s'échangent avec ceux de l'eau. La durée de vie d'un hydronium serait donc supérieure à la nanoseconde, mais inférieure à la milliseconde.

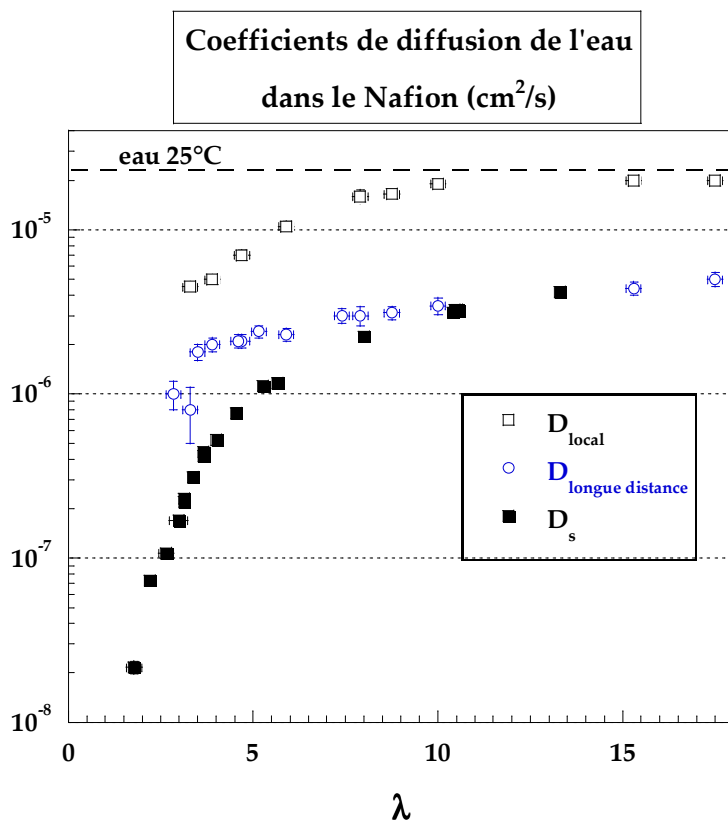


Figure 3.14: Coefficients de diffusion obtenus dans la membrane Nafion en fonction du degré d'hydratation  $\lambda$ . Les coefficients  $D_{local}$  et  $D_{longue\ distance}$  sont tirés des ajustements des spectres quasi-élastiques, le coefficient  $D_s$  des mesures par RMN à gradient de champ pulsé.

A partir de la Figure 3.14, nous pouvons conclure que :

(i) A l'échelle micrométrique, à laquelle sont effectives toutes les contraintes à la diffusion, le coefficient d'autodiffusion  $D_s$  est le plus faible. Cependant, le ralentissement observé entre les différentes échelles spatiales n'est pas uniforme sur toute la gamme d'hydratation étudiée.

(ii) Il existe **deux régimes différents, avec une limite autour de  $\lambda=7-10$** .

- Dans la zone des fortes hydratations, à partir de  $\lambda=10$ , la capacité de sorption du Nafion augmente fortement (voir Chapitres 1 et 2) et les propriétés dynamiques locales de l'eau dans les clusters ioniques sont celles de l'eau bulk ( $D_{local}$ ). Le coefficient de diffusion à l'échelle nanométrique ( $D_{longue\ distance}$ ) reste du même ordre de grandeur de celui de l'eau bulk (réduction d'un facteur 5). De plus, dans cette zone d'hydratation,  $D_s$  et  $D_{longue\ distance}$  sont égaux et suivent la même loi de variation en fonction du gonflement. **Pour les membranes très hydratées, il n'y a donc pas de ralentissement de la diffusion entre l'échelle nanométrique (échelle à laquelle est déterminé  $D_{longue\ distance}$ ) et l'échelle micrométrique (échelle de la mesure de  $D_s$ ).** L'eau ne rencontre pas d'obstacle à sa diffusion entre ces deux échelles spatiales très éloignées : la molécule, une fois qu'elle diffuse d'un cluster ionique à un autre sur une distance typique de quelques nanomètres, diffuse aussi vite d'un agrégat à un autre, d'un faisceau d'agrégat à un autre, ce qui est tout à fait remarquable. La très bonne efficacité de la membrane Nafion gonflée, en termes de conduction protonique, est sans doute due à cette propriété du matériau. Pour  $\lambda>10$ , il existe une proportionnalité entre la conductivité protonique et le coefficient de diffusion des molécules d'eau à longue distance.

- Dans la zone des faibles hydratations, pour  $\lambda<10$ , la situation est radicalement différente. Les valeurs relatives de  $D_s$  et  $D_{longue\ distance}$  s'écartent l'une de l'autre à mesure que l'on sèche la membrane. Le contraste est saisissant à  $\lambda=3$ , où le rapport  $D_{longue\ distance}/D_s$  est maximal et vaut 10. **Un fort ralentissement de la diffusion de l'eau est donc observé entre le nanomètre et le micromètre.** Cette perte de mobilité est associée à une diminution notable de la mobilité locale de l'eau dans un cluster ionique ( $D_{local}$ ) et à une diminution importante de la conductivité protonique.

La mise en évidence expérimentale d'un seuil d'hydratation en dessous duquel l'eau ne diffuse pas à l'échelle micrométrique est très difficile puisqu'elle demanderait des intensités de gradient de champ magnétique beaucoup plus importantes que celles dont on dispose actuellement. Cependant, la progression de  $D_s$  pour les faibles  $\lambda$  est quasi-linéaire et la courbe expérimentale est extrapolable à  $D_s = 0$  pour  $\lambda \sim 1.5$ . Rappelons que la valeur  $\lambda=1.5$  correspond à 3 protons. L'existence d'un seuil dans la diffusion observée par RMN est cohérente avec plusieurs conclusions tirées des expériences de neutrons : d'une part, la diffusion à longue distance des molécules d'eau à l'échelle nanométrique apparaît dans le Nafion au dessus de  $\lambda \sim 1.5-2$ . La première molécule d'eau adsorbée dans la matrice est nécessaire à la formation de l'ion hydronium, aucune diffusion à longue distance de cet ion n'est mesurée et la conductivité protonique n'est pas mesurable à  $\lambda=1.5$ . En revanche, il suffit de deux molécules d'eau adsorbées par site ionique pour que soit mesurable à la fois un coefficient de diffusion macroscopique et une conductivité ionique.

L'ensemble de ces observations soulève plusieurs questions :

- Quelle est la signification de la valeur clé  $\lambda=10$  où les propriétés diffusives de l'eau ne sont pilotées que par des processus locaux rapides comparables à ceux de l'état bulk ? Nous remarquons que les propriétés de mobilité (diffusion locale vue par QENS, coefficients de diffusion à longue distance QENS et RMN, proportionnalité de  $D_s$  avec  $\lambda$ ) particulières des états d'hydratation supérieurs à  $\lambda=10$  sont observés à plus basse hydratation (à  $\lambda=6$ ) en ce qui

concerne la proportionnalité entre la conductivité et  $\lambda$  et le changement de régime dans la capacité de sorption en fonction de l'humidité relative.

- Quelles sont les causes du ralentissement observé à faible hydratation ? Interactions avec la matrice polymère, avec les chaînes pendantes, effet du confinement nanométrique ?

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de sonder les interactions eau-matrice dans une gamme de temps intermédiaire, ce qui peut être réalisé par la technique de relaxométrie RMN. C'est l'objet de l'étude effectuée dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

- **Comparaison Nafion/Polyimide**

Les mesures conjointes du coefficient  $D_s$  dans le Nafion et dans les polyimides sulfonés nous permettent de comparer dans les deux matériaux la diffusion de l'eau à l'échelle du micromètre.

(i) La diffusion de l'eau dans le Nafion est beaucoup plus rapide que dans les polyimides, quel que soit le taux d'hydratation et la valeur de la CEI. Le Nafion est plus performant en terme de diffusion de l'eau que les PIs.

(ii) L'accroissement de  $D_s$  avec le taux d'hydratation est beaucoup plus marqué dans le Nafion à faibles teneurs en eau : les propriétés de mobilité de l'eau, tant au niveau de la valeur du coefficient de diffusion que de son énergie d'activation sont équivalentes dans le Nafion faiblement hydraté ( $\lambda \sim 3$ ) et un polyimide de même CEI, hydraté à  $\lambda = 10$ . Ce résultat sera analysé dans le chapitre suivant dans le contexte des interactions eau - matrice.

(iii) Existence d'un seuil d'hydratation pour la diffusion ? Dans les polyimides, du fait de la relaxation transverse très rapide des protons de l'eau, il n'est pas possible de mesurer le coefficient de diffusion à très faibles taux d'hydratation ( $\lambda < 3$ ). Cependant, les données à faible taux d'hydratation ( $\lambda < 6$ ) reportées Figure 3.13(b) s'extrapolent linéairement à zéro pour une valeur de  $\lambda$  de l'ordre de 2.

(iv) Dans les membranes hydratées à  $\lambda \sim 10$ , on observe que :

- $D_s(\text{Nafion}) / D_s(\text{PIs}) \approx 10$  (Figure 3.11) ;
- $D_{LD}(\text{Nafion}) / D_{LD}(\text{PIs}) \approx 2-3$  (Chapitre 2) ;
- $\tau_{mi}(\text{PIs}) / \tau_{mi}(\text{Nafion}) \approx 1$  (Chapitre 2) ;

Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous constatons que le faible ralentissement relatif de la mobilité de l'eau dans les PIs vis-à-vis du Nafion déterminé au niveau local ( $\tau_{mi}$ ,  $D_{LD}$ ) est accru d'environ un ordre de grandeur à l'échelle micrométrique ( $D_s$ ), pour l'hydratation intermédiaire  $\lambda = 10$ .

Dans le Nafion complètement hydraté, nous avons vu que les propriétés structurales à grande échelle n'induisent pas de ralentissement supplémentaire et que le ralentissement est essentiellement effectif à l'échelle locale. Pour les PIs, le manque de données issues de l'analyse QENS pour les taux d'hydratation maximums ne nous permet pas de conclure à ce niveau.



En résumé, on peut donc dire que la mobilité de l'eau à l'échelle du micron dans une membrane polyimide est moins rapide que dans une membrane Nafion, ce qui permet de comprendre pourquoi les performances globales des membranes en terme de conductivité sont si différentes. A ce stade, toutefois, nous n'avons pas de réponse quant à la corrélation entre les propriétés de mobilité et les **natures chimiques et structurales** très différentes des deux matériaux. L'apport de la relaxométrie RMN, la dernière des techniques expérimentales que nous avons mise en place dans cette étude, apparaît donc comme fondamental pour aller plus loin.

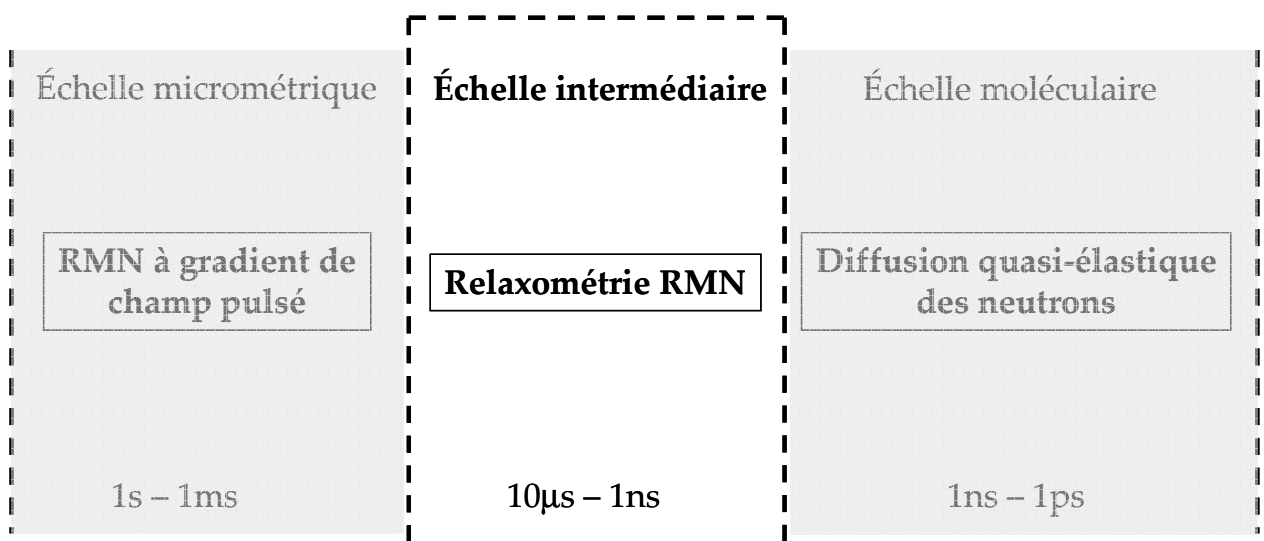
# Chapitre 4

## Dynamique de l'eau à l'échelle intermédiaire

---

La relaxométrie RMN est une technique adaptée à l'étude de dynamiques lentes de solvants dans des matériaux poreux ou des matrices polymères comme les membranes ionomères, où le confinement et les interactions de surface sont importants. Nous avons entrepris la mesure des profils de dispersion du temps de relaxation longitudinal du proton et du deutéron en fonction de la fréquence du champ magnétique de relaxation dans les membranes Nafion et polyimides sulfonés (PIs). L'étude est faite en fonction du degré d'hydratation des membranes, de la température et du taux de charge dans les PIs. Ces mesures couvrent la gamme de temps dite intermédiaire, entre l'échelle sondée par la technique QENS et celle étudiée par RMN à gradient de champ pulsé. Elles nous permettent de comparer les deux familles de matériaux et de comprendre le rôle des surfaces (nature chimique) et de la morphologie du matériau sur la structuration et la dynamique de l'eau dans chacune des membranes.

---



<i>Introduction</i> .....	- 151 -
<b>1. Principes de la relaxation nucléaire</b> .....	<b>- 151 -</b>
1.1. Le phénomène de relaxation .....	- 151 -
1.2. Interactions nucléaires .....	- 153 -
1.3. Fonction de corrélation, densité spectrale et taux de relaxation .....	- 155 -
<b>2. La relaxométrie RMN, technique d'étude de dynamiques lentes</b> .....	<b>- 157 -</b>
2.1. Echelle temporelle de la mesure .....	- 157 -
2.2. Dynamique de l'eau libre .....	- 157 -
2.3. Dynamique de l'eau en confinement .....	- 160 -
2.4. Résumé .....	- 160 -
<b>3. Expériences de relaxation RMN dans les membranes ionomères</b> .....	<b>- 161 -</b>
3.1. Préparation des échantillons .....	- 161 -
3.2. Détermination de la quantité d'eau .....	- 164 -
3.3. Instrumentation .....	- 164 -
<b>4. Relaxation RMN de l'eau dans les PIs</b> .....	<b>- 165 -</b>
4.1. Caractéristiques des spectres RMN des membranes hydratées avec H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O .....	- 165 -
4.2. Relaxation du proton et du deutéron .....	- 169 -
4.3. Evolution des profils lors de l'hydratation .....	- 171 -
4.4. Modèle d'échange rapide .....	- 172 -
4.5. Mécanisme de relaxation .....	- 176 -
4.6. Evolution en température .....	- 179 -
4.7. Evolution en fonction du taux de charge (CEI) .....	- 180 -
4.8. Résumé .....	- 182 -
<b>5. Relaxation RMN de l'eau dans le Nafion</b> .....	<b>- 183 -</b>
5.1. Spectres RMN des membranes hydratées avec H <sub>2</sub> O et D <sub>2</sub> O .....	- 183 -
5.2. Relaxation dans les membranes contenant des impuretés paramagnétiques .....	- 184 -
5.3. Relaxation des protons et évolution en fonction de l'hydratation .....	- 185 -
5.4. Relaxation des deutérons dans les membranes hydratées avec D <sub>2</sub> O .....	- 188 -
5.5. Relaxation des protons dans les membranes hydratées avec D <sub>2</sub> O .....	- 194 -
5.6. Relaxation due à l'interaction dipolaire intermoléculaire H-H .....	- 196 -
5.7. Evolution en température .....	- 201 -
5.8. Résumé .....	- 204 -
<b>6. Nafion vs PIs</b> .....	<b>- 205 -</b>

## Introduction

La relaxométrie RMN est la troisième technique expérimentale utilisée durant cette thèse. Après l'acquisition par le DRFMC d'un relaxomètre RMN en janvier 2004, des campagnes de mesures se sont déroulées continuellement, entre les différentes phases d'« upgrading » de l'appareil et les quelques périodes d'arrêt pour cause de pannes. Les mesures ont concerné les membranes polyimides sulfonés (PIs) et le Nafion. L'étude est menée en fonction de la teneur en eau des échantillons, de la température et du taux de charge dans les PIs. Les dispersions des taux de relaxation en fonction du champ magnétique ont été complétées à plus hautes fréquences par des mesures sur des spectromètres opérant à champ fixe, jusqu'à 400 MHz.

L'articulation de ce chapitre est la suivante :

- Quelques principes de base sur le phénomène de relaxation nucléaire introduisent les différentes interactions nucléaires responsables de la relaxation. Le lien entre relaxation et dynamique moléculaire est ensuite fait et les expressions théoriques générales des taux de relaxation en fonction des fonctions de corrélation sont données pour chaque type d'interactions auquel nous sommes confrontés dans cette étude.

- L'apport de la technique de relaxométrie RMN est ensuite discuté et nous montrons, à travers l'exemple de l'eau libre, que la technique est adaptée à l'étude de dynamiques « lentes ».

- Après avoir défini le protocole de préparation des échantillons de membranes et le principe de la détermination de la teneur en eau, les résultats des mesures dans les membranes ionomères sont discutés. Nous abordons dans un premier temps le cas des PIs. Le cas du Nafion est ensuite traité de façon linéaire et presque chronologique et une attention particulière est portée à la méthodologie adoptée.

## 1. Principes de la relaxation nucléaire

### 1.1. Le phénomène de relaxation

Nous avons vu au Chapitre 3 qu'une aimantation macroscopique apparaît lorsque l'on soumet un système de spins  $I$  à un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . La valeur de cette aimantation est donnée par la loi de Curie. Les spins précessent autour de  $\vec{B}_0$  à la pulsation de Larmor  $\omega_0 = -\gamma B_0 = 2\pi\nu_0$ , de façon parallèle ou antiparallèle à  $\vec{B}_0$ . Les niveaux d'énergie de sont alors quantifiés selon :

$$E_{\pm} = \mp \frac{\gamma \hbar B_0}{2} \text{ pour un système de noyaux de spin } 1/2.$$

Soit un système de spins  $1/2$ , supposés sans interaction entre eux et placés dans un champ  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ . On suppose que le système peut être décrit par un système à deux niveaux,  $|1/2\rangle$  et  $|-1/2\rangle$ , d'énergie respective  $E_+$  et  $E_-$  et de populations respectives  $N^+$  et  $N^-$ . Le rapport des deux populations est donné à la température  $T$  par la statistique de Boltzmann:

$$\frac{N^-}{N^+} = \exp\left(-\frac{E_- - E_+}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)$$

Selon le traitement classique, on considère qu'il y a plus de spins précessant de façon parallèle que de façon antiparallèle à  $\vec{B}_0$  (pour  $\gamma > 0$ ). L'aimantation totale résultante est donc parallèle à  $\vec{B}_0$ , et la différence de population à l'équilibre entre les deux niveaux,  $n = N^+ - N^-$ , est non nulle.

Si l'on soumet cet ensemble de noyaux à un champ radiofréquence d'amplitude  $\vec{B}_1$ , de fréquence  $\omega/2\pi$ , et de direction perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ , des transitions peuvent être induites entre les deux états énergétiques (émission et absorption stimulées, on néglige l'émission spontanée). Chaque transition est caractérisée par une probabilité de transition,  $W_{+-}$  et  $W_{-+}$ .

L'équation d'évolution des populations au cours du temps s'écrit :

$$\frac{dN^+}{dt} = N^-W_{-+} - N^+W_{+-} \quad \text{et} \quad \frac{dN^-}{dt} = N^+W_{+-} - N^-W_{-+}$$

Dans le cas d'un système *de spins isolés*, les probabilités  $W_{+-}$  et  $W_{-+}$  sont égales. Leur expression est obtenue à partir de la règle d'or de Fermi :

$$W_{+-} = W_{-+} = \frac{2\pi}{\hbar} (\gamma\hbar B_1)^2 \left| \langle 1/2 | I_x | -1/2 \rangle \right|^2 \delta(E_+ - E_- - \hbar\omega) = W$$

On constate qu'une transition ne peut se produire qu'à la résonance, lorsque  $\hbar\omega = E_+ - E_-$ . Le retour à l'équilibre du système est décrit par une loi simple :

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn, \text{ qui a pour solution : } n(t) = n(0)e^{-2Wt}.$$

Si au départ il existe une différence de population, celle-ci va tendre vers zéro. L'absorption du champ radiofréquence mène donc à l'égalisation des populations.

*L'hypothèse du système isolé n'est cependant jamais valide dans un système réel.* Il existe toujours un couplage entre les spins nucléaires et d'autres degrés de liberté du matériau (réseau\*). Des échanges d'énergie peuvent ainsi avoir lieu avec le réseau et, dès lors, les probabilités de transition  $W_{+-}$  et  $W_{-+}$  ne sont plus égales entre elles. Ces échanges d'énergie prennent leur origine dans les fluctuations du champ magnétique local à proximité des spins. Parmi les fréquences présentes dans la fluctuation du champ magnétique local, certaines correspondent à la fréquence de résonance du noyau et induisent les transitions responsables de la relaxation.

L'évolution des populations s'écrit alors :

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{-+} - W_{+-}) - n(W_{-+} + W_{+-}) \text{ avec } N = N^+ + N^- \text{ le nombre total de spins.}$$

En posant  $n_0 = \frac{W_{-+} - W_{+-}}{W_{-+} + W_{+-}}$  et  $\frac{1}{T_1} = W_{-+} + W_{+-}$ , on obtient une équation simple :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \text{ de solution: } n(t) = n_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right).$$

---

\* Le réseau comprend tous les degrés de liberté, sous la forme d'un bain, supposé en équilibre thermique permanent.

$T_1$  est le temps de relaxation spin-réseau : c'est la constante de temps caractéristique du retour à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire le retour des populations des deux états vers l'équilibre de Boltzmann.

D'autre part, lorsque sous l'effet d'un mécanisme de relaxation, un spin passe d'un état à un autre, il quitte l'état de cohérence qu'il avait avec les autres spins. On observe que la composante de l'aimantation dans le plan (xy) diminue. C'est ce qu'on appelle la relaxation transversale ou relaxation spin-spin. Le temps caractéristique de perte de cohérence est noté  $T_2$ .

De manière générale, la relaxation est due aux *fluctuations des interactions entre spins*. Les fluctuations temporelles de ces interactions sont la conséquence de la dynamique moléculaire.

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

## 1.2. Interactions nucléaires

La modulation du couplage *dipolaire* entre moments magnétiques est un processus de relaxation efficace. Il est prédominant lorsque l'interaction dipolaire est la seule interaction à prendre en compte. Dans le cas de spin  $I=1$  (ou plus généralement  $I > 1/2$ ), l'interaction *quadrupolaire* prend le plus souvent le dessus. Le moment quadrupolaire nucléaire interagit avec le gradient de champ électrique produit par le nuage d'électron à la position du noyau. Le moment quadrupolaire n'existe que pour des noyaux portant un spin  $I > 1/2$  et n'est donc pas effectif dans l'eau légère  $H_2O$ . L'interaction dipolaire peut également exister entre un spin nucléaire  $I$  et un spin électronique  $S$ . Les électrons des éléments paramagnétiques augmentent alors considérablement la relaxation des spins nucléaires et ce mécanisme de relaxation, lorsqu'il existe, est majoritaire. C'est pour cette raison que les composés paramagnétiques sont utilisés comme agents relaxants pour créer du contraste dans l'imagerie médicale IRM.

Lorsque aucune des interactions précédentes n'existe, la relaxation à haut champ magnétique peut être due à l'anisotropie de déplacement chimique. On peut également citer l'interaction de « spin rotation », l'interaction indirecte ou encore l'interaction d'échange chimique. Nous n'aborderons pas ces derniers points, décrits dans les ouvrages spécialisés <sup>1,2</sup>.

- **Interaction Zeeman :**

Un spin nucléaire  $I$  possède un moment magnétique  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ . Lorsqu'un champ magnétique  $\vec{B}_0$  est appliqué (selon la direction  $z$ ), le moment magnétique interagit avec le champ extérieur à travers l'interaction Zeeman. L'Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma B_0 \hbar I_z \quad (4-1)$$

---

(1) Abragam, A. *Principles of nuclear magnetism*; Clarendon Press: Oxford.

(2) Callaghan, P. T. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*; Oxford University Press, 2003.

• **Interaction dipolaire :**

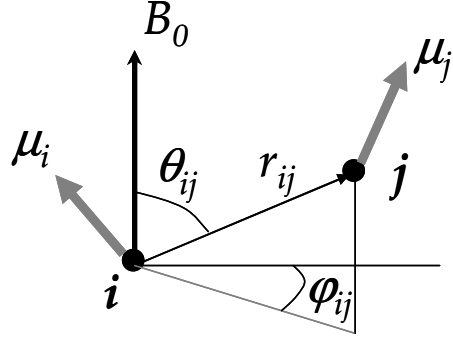
Le moment magnétique associé à chaque spin exerce une influence sur les dipôles voisins, à travers le champ magnétique créé par le dipôle. L'Hamiltonien d'un ensemble de paires de spins en interaction dipolaire s'écrit :

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i < j} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar^2}{r_{ij}^3} \left[ \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - \frac{3(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (4-2)$$

où  $r_{ij}$  est la distance séparant chaque paire de spins,  $\vec{I} = I_x \vec{i} + I_y \vec{j} + I_z \vec{k}$  est l'opérateur de spin et  $\gamma_i$  est le rapport gyromagnétique du spin  $i$ . Pour une unique paire  $(i, j)$ , l'interaction peut s'écrire sous la forme

$$H_{Dij} = \vec{I}_i \cdot \overline{\overline{D}} \cdot \vec{I}_j$$

où la matrice  $\overline{\overline{D}}$  est un tenseur de rang 2.



Dans le formalisme des tenseurs sphériques, l'expression de  $H_{Dij}$  se réécrit :

$$H_{Dij} = -\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi r_{ij}^3} \sqrt{\frac{24\pi}{5}} \sum_m (-1)^m Y_2^m(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) T_2^{-m} \quad (4-3)$$

où les  $Y_2^m(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$  sont les harmoniques sphériques de rang 2 et les  $T_2^{-m}$  sont les combinaisons d'opérateurs donnés dans le Tableau 4.1. ( $r_{ij}$ ,  $\theta_{ij}$  et  $\varphi_{ij}$ ) sont les coordonnées du vecteur internucléaire.

Valeur de m	$Y_2^m(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$	$T_2^{-m}$
0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (3I_{iz} I_{jz} - \vec{I} \cdot \vec{J})$
$\pm 1$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \exp(\pm i \varphi_{ij})$	$\pm \frac{1}{2} (I_{iz} I_{j\mp} + I_{i\mp} I_{jz})$
$\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{1}{4} \sin^2 \theta_{ij} \exp(\pm 2i \varphi_{ij})$	$\frac{1}{2} I_{i\mp} I_{j\mp}$

Tableau 4.1

L'interaction dipolaire est donnée par  $\mu_0 \gamma^2 \hbar / 4\pi r_{ij}^3$ , soit environ  $2.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (35 kHz), pour les protons de la molécule d'eau ( $r_{ij} = 1.5 \text{ \AA}$ ). Par rapport à l'interaction Zeeman, elle reste cependant de second ordre, de manière à ce que seuls les termes diagonaux de l'équation (4-3) peuvent influencer les niveaux d'énergie. L'Hamiltonien à prendre en compte s'écrit alors :

$$H_{D_0} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi} \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) [3I_{iz} I_{jz} - \vec{I}_i \cdot \vec{J}_j] \quad (4-4)$$

• **Interaction quadrupolaire**

L'Hamiltonien quadrupolaire contient des termes quadratiques en  $I_i (i = x, y, z)$  à cause de l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et le gradient de champ électrique environnant. Il s'écrit :

$$H_Q = \vec{I}_i \cdot \overline{\overline{Q}} \cdot \vec{I}_i$$

où  $\overline{\overline{Q}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \overline{\overline{V}}$ .

$\overline{\overline{V}}$  est le tenseur de gradient de champ électrique,  $e$  la charge de l'électron et  $Q$  le moment quadrupolaire nucléaire. Dans le formalisme des tenseurs sphériques, l'Hamiltonien quadrupolaire s'écrit :

$$H_Q = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_m (-1)^m A_2^{-m} T_2^m \quad (4-5)$$

où les  $A_2^{-m}$  et les  $T_2^m$  sont donnés dans le Tableau 4.2.  $V_{zz} = \partial^2 \overline{\overline{V}} / \partial z \partial z$  et  $\eta$  est le paramètre d'asymétrie, défini par  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ .

Valeur de m	$A_2^{-m}$	$T_2^m$
0	$\frac{V_{zz}}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3I_z^2 - I(I+1)]$
$\pm 1$	0	$\mp \frac{1}{2} [I_z I^\pm + I^\pm I_z]$
$\pm 2$	$\eta \frac{V_{zz}}{2\sqrt{6}}$	$\frac{(I_\pm)^2}{2}$

**Tableau 4.2**

Dans le cas où l'Hamiltonien Zeeman domine par rapport à l'Hamiltonien quadrupolaire, ce dernier peut se simplifier sous la forme :

$$H_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - \vec{I}^2 + \frac{\eta}{2} [(I_+)^2 + (I_-)^2] \right] \quad (4-6)$$

L'interaction quadrupolaire est beaucoup plus intense que l'interaction dipolaire et peut atteindre plusieurs MHz sur certains noyaux. Pour le deutérium ( $I=1$ ) dans la molécule d'eau,  $eV_{zz}Q/\hbar = 1.64 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  (263 kHz)<sup>3</sup>.

**1.3. Fonction de corrélation, densité spectrale et taux de relaxation**

La nature stochastique des fluctuations des interactions entre spins est reflétée par les fonction de corrélation des termes  $Y_2^m(\theta_{ij}, \phi_{ij})$  et  $A_2^{-m}$ . On montre que les temps de relaxation

---

(3) Hardy, E. H.; Muller, M. G.; Vogt, P. S.; Bratschi, C.; Kirchner, B.; Huber, H.; Searles, D. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6184.



longitudinaux  $T_1$  peuvent être exprimés en terme des *fonctions de corrélation*  $G(t)$ , définies par :

$$G_m(t) \propto \frac{\langle X_2^m(0)X_2^{-m}(t) \rangle}{\langle |X_2^m|^2 \rangle} \text{ où } X = Y \text{ ou } A, \text{ selon l'interaction considérée.}$$

Les crochets indiquent une moyenne d'ensemble. La *densité spectrale* est définie par la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation :

$$I_m(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_m(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4-7)$$

C'est une fonction réelle, vérifiant la condition de normalisation :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_m(\omega) d\omega = G_m(0) = 1$$

Les temps de relaxation  $T_1$  s'écrivent alors en fonction des densités spectrales, selon l'interaction considérée :

- **Interaction dipolaire**

- entre deux spins  $I$ , séparés par une distance  $r$  fixe (composante *intramoléculaire*):

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{5r^6} I(I+1) [I_1(\omega) + 4I_2(2\omega)] \quad (4-8)$$

où  $\omega = \gamma B_0$

- entre deux spins  $I$  et  $S$ , séparés par une distance  $\bar{r}$  variable (composante *intermoléculaire*) :

$$\text{pour } I = S : \frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{5} I(I+1) [I_1(\omega) + 4I_2(2\omega)] \quad (4-9)$$

La dépendance en  $\bar{r}$  est alors incluse dans la densité spectrale.

$$\text{pour } I \neq S : \frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{15} S(S+1) [I_0(\omega_I - \omega_S) + 3I_1(\omega_I) + 6I_2(\omega_I + \omega_S)] \quad (4-10)$$

où  $\omega_I = \gamma_I B_0$  et  $\omega_S = \gamma_S B_0$ .

Lorsque le spin  $S$  est un spin électronique d'un élément paramagnétique et le spin  $I$  le spin nucléaire d'un proton, l'influence de  $S$  sur  $I$  est énorme en raison du rapport  $\gamma_S / \gamma_I = 658$ . Lorsque la quantité de spins  $S$  est suffisante, ce mécanisme domine largement tous les autres mécanismes de relaxation\*.

---

\* Ceci est vrai tant que le spin électronique  $S$  relaxe lentement par rapport à la vitesse des mouvements moléculaires.

- **Interaction quadrupolaire (I=1)**

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80} \left( \frac{eV_{zz}Q}{\hbar} \right)^2 \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) [I_0(\omega) + 4I_2(2\omega)]} \quad (4-11)$$

De manière générale,  $1/T_1 = R_1$  est appelé *taux ou vitesse de relaxation*. Si, par une méthode appropriée, on mesure la dépendance de  $R_1$  en fonction de  $\omega$ , on peut alors avoir accès, connaissant la nature des interactions entre spins, aux fonctions de corrélation  $G(t)$ .

*La relaxométrie RMN est la technique qui permet de mesurer  $R_1(\omega)$ .*

## 2. La relaxométrie RMN, technique d'étude de dynamiques lentes

### 2.1. Echelle temporelle de la mesure

La relaxométrie RMN permet de mesurer  $R_1(\omega)$  sur une gamme de fréquence de Larmor  $\omega = \gamma B_0$  très étendue\*. La valeur supérieure de la gamme de  $\omega$  dépend du champ magnétique maximal à disposition, soit actuellement de l'ordre de 800 MHz pour le proton. Les fréquences entre 10 et 800 MHz sont accessibles sur des spectromètres standards à champ permanent (voir Annexe 3). Dans ce chapitre, la fréquence maximale utilisée est 400 MHz. Pour aller vers les plus basses fréquences, on a recours à l'utilisation d'un relaxomètre. Cet appareil permet, grâce à un *cyclage très rapide du champ magnétique*, d'accéder aux valeurs de  $R_1(\omega)$  entre 40 MHz et 10 kHz (voir Annexe 3 pour le principe de la mesure de  $T_1$  sur un relaxomètre).

La gamme de temps caractéristique des mouvements moléculaires observés correspondant aux fréquences  $10 \text{ kHz} < \omega < 400 \text{ MHz}$  est  $0.4 \text{ ns} < \tau < 10 \text{ } \mu\text{s}$ .

Remarque : le rapport gyromagnétique du noyau du deutérium  $^2\text{H}$  est plus petit que celui du proton  $^1\text{H}$ ,  $\gamma(^1\text{H}) = 6.514 \times \gamma(^2\text{H})$ , de sorte que la gamme de fréquences de Larmor accessibles est décalée entre 1.5 kHz et 61.4 MHz. La gamme de temps est décalée du même facteur.

### 2.2. Dynamique de l'eau libre

Dans l'eau liquide libre, suite aux collisions moléculaires, il existe des mouvements de nature aléatoire de grande amplitude. Ces mouvements comprennent la réorientation par

---

\* On parlera sans distinction de fréquence  $\omega$ , bien qu'il s'agisse d'une pulsation. La fréquence est  $\nu = \omega / 2\pi$ .

rotation des molécules individuelles et la translation relative des molécules les unes par rapport aux autres. Les interactions entre les spins nucléaires des protons ( $I=1/2$ ) des molécules d'eau sont réduites par ces mouvements. La seule interaction à prendre en compte dans le cas de l'eau est l'interaction dipolaire. Elle possède deux composantes, intramoléculaire et intermoléculaire.

La variation du couplage dipolaire intramoléculaire (entre deux protons de la même molécule) provient uniquement de la rotation de la molécule car les mouvements de vibration ne donnent que des effets négligeables sur la relaxation. Le second processus de relaxation provient de la contribution intermoléculaire des autres molécules d'eau en diffusion translationnelle par rapport au spin étudié.

- **Relaxation par rotation (interaction dipolaire intramoléculaire) :**

Le modèle de rotation est celui d'un proton effectuant des mouvements aléatoires à la surface d'une sphère de centre O et de rayon  $r$ . Le second proton est au situé au centre de la sphère. La fonction de corrélation correspondante est exponentielle et la densité spectrale est donnée par :

$$I(\omega) = TF(G(t)) = \frac{2\tau_r}{1 + \omega^2\tau_r^2} \quad (4-12)$$

$\tau_r$  est le temps de corrélation rotationnel défini par  $\tau_c = \frac{1}{6D_r} = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}$  où  $D_r$  est le coefficient de diffusion rotationnel sur la sphère,  $\eta$  est la viscosité de l'eau et  $k$  la constante de Boltzmann.

Le taux de relaxation  $R_1^r$  dû à ce mouvement de rotation s'écrit :

$$R_1^r(\omega) = \frac{3}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} [I(\omega) + 4I(2\omega)]$$

Dans la limite  $\omega\tau_r \ll 1$  (limite dit de rétrécissement extrême),  $R_1^r$  se réduit à :

$$R_1^r = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_r$$

Prenant  $\tau_r = 2.5ps$  et  $r = 1.5 \text{ \AA}$ ,  $R_1^r = 0.16s^{-1}$  et  $T_1 = 6.1s$ . La mesure expérimentale du temps de relaxation dans l'eau est typiquement  $T_1 = 3.3s$  ( $R_1 = 0.3s^{-1}$ ), ce qui est loin de la valeur calculée. Il manque en effet à ce calcul la contribution du second mécanisme de relaxation dû aux mouvements translationnels.

- **Relaxation par diffusion translationnelle (interaction dipolaire intermoléculaire)**

Le calcul est ici beaucoup plus compliqué et l'on ne donnera que le résultat :

$$R_1^t = \frac{4\pi}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 N \frac{\gamma^4 \hbar^2}{(2a)^3} \tau_t$$

où  $N$  est la densité de spins par unité de volume,  $a$  est le rayon de la molécule d'eau supposée sphérique et  $\tau_t$  est un temps caractéristique du processus de diffusion défini par :

$$\tau_t = \frac{(2a)^2}{2D_t}$$

$D_t$  est le coefficient d'autodiffusion de la molécule d'eau.

Dans le cas de l'eau libre, où  $N = 6.75 \cdot 10^{28}$  spins/ $m^3$ ,  $a = 1.5 \text{ \AA}$  et  $D_t = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ,  $R_1^t = 0.07 \text{ s}^{-1}$  ( $T_1 = 14 \text{ s}$ ).

La contribution translationnelle au taux de relaxation total est donc d'environ 1/4.

Si on considère que les processus de diffusion, rotationnels et translationnels, sont indépendants, les vitesses de relaxation s'ajoutent :

$$R_1^{total} = R_1^r + R_1^t = 0.23 \text{ s}^{-1}$$

ce qui est plus proche des  $0.3 \text{ s}^{-1}$  de l'expérience.

La mesure de la *dépendance* du temps de relaxation de l'eau, dans la gamme de fréquence accessible, c'est-à-dire  $\omega \leq 400 \text{ MHz}$  n'apporte pas d'information puisque dans cette gamme la condition de rétrécissement extrême  $\omega\tau \ll 1$  est toujours vérifiée et la courbe  $R_1(\omega)$  ne présente pas de dispersion dans la fenêtre de mesure.

L'accès au temps de corrélation de l'eau n'est possible qu'à travers la *valeur absolue* de  $R_1$ . De façon similaire, le temps de corrélation de tout mouvement rapide n'est pas accessible directement par la technique de relaxométrie.

Par exemple, un mouvement rapide de temps de corrélation  $\tau = 2.5 \text{ ps}$ , décrit par une fonction de corrélation exponentielle  $G(t) = \exp(-t/\tau)$ , donnera une densité spectrale  $I(\omega)$  de forme Lorentzienne donnée par (4-12), avec une coupure à la fréquence  $\nu_0 = 1/(2\pi\tau) = 6 \times 10^{10} \text{ Hz}$  ! (Figure 4.1)

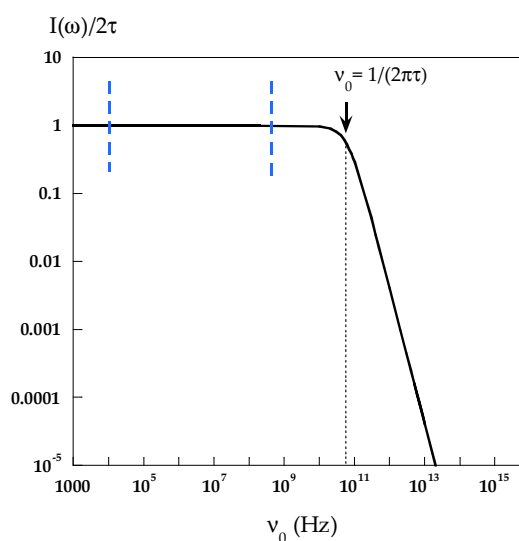


Figure 4.1 : Dépendance en fréquence de la densité spectrale Lorentzienne (expression (4-12)) avec  $\tau = 2.5 \text{ ps}$ . Les traits pointillés encadrent la gamme de fréquence accessible par l'expérience.

*La technique n'est donc pas adaptée à l'étude de mouvements très rapides comme ceux présents dans l'eau libre.*

### 2.3. Dynamique de l'eau en confinement

Les mouvements de l'eau confinée sont *ralentis* par les interactions avec les surfaces du matériau. Des processus beaucoup plus lents que les mouvements moléculaires dans le « bulk » apparaissent. Plusieurs étapes élémentaires sont en effet nécessaires pour qu'une molécule perde la corrélation de son orientation ou de sa position initiale. Les paramètres de la dynamique lente peuvent alors être étudiés par relaxométrie RMN.

Les fonctions de corrélation n'ont pas en général de formes simples. Par exemple, les fonctions de corrélation dipolaires peuvent être décrites par des lois de puissance quand le mouvement s'effectue dans des espaces de basse dimensionnalité. On peut aussi retrouver de tels comportements dans des cristaux liquides, des systèmes lamellaires ou des matériaux poreux.

Dans tous les cas, l'analyse des profils de relaxation (courbes  $R_1(\omega)$ ) doit faire l'objet d'une modélisation, et un modèle propre à chaque système doit être élaboré. De façon générale, le modèle doit prendre en compte les paramètres morphologiques du système dans lequel est confinée l'eau, autrement dit, une « bonne » connaissance structurale du système est requise. La raison principale de cette difficulté est *qu'aucune échelle spatiale n'est associée à la technique de relaxométrie RMN*. En effet, on ne peut pas définir de vecteur  $\vec{Q}$  fixant l'échelle à laquelle s'effectue la mesure comme on le fait dans les techniques de diffusion de rayonnement. Seule l'échelle temporelle peut être définie par la fréquence de Larmor  $\omega$ . Les informations spatiales sont indirectes et doivent être introduites comme paramètres des modèles.

### 2.4. Résumé

D'un point de vue pratique, voici ce que l'on peut retenir sur la technique de relaxométrie RMN et qui nous sera utile pour la suite de la lecture du chapitre :

- La relaxométrie RMN est un outil adapté à l'étude de la dynamique lente d'un fluide en confinement, car elle est sensible aux interactions solvant-matrice.
- La grandeur mesurée est la dispersion du taux de relaxation en fonction de la fréquence  $R_1(\omega)$ .
- La forme et l'amplitude des dispersions sont significatives des modulations par la dynamique des porteurs de spin des interactions responsables de la relaxation.
- Un profil plat signifie que les mouvements moléculaires sont trop rapides pour être visualisés dans la gamme des fréquences explorées. C'est le cas de l'eau liquide.
- Un profil dispersé, au contraire, signifie qu'il existe des mouvements lents dont les temps caractéristiques  $\tau$  appartiennent à la fenêtre de mesure de la technique ( $0.4 \text{ ns} < \tau < 10 \text{ } \mu\text{s}$ ).
- La relaxation due aux interactions intramoléculaires peut être mesurée par la relaxation du deutéron, laquelle provient de l'interaction quadrupolaire modulée uniquement par les mouvements rotationnels de la molécule.
- La composante intermoléculaire traduit les effets de diffusion mutuelle entre molécules.
- En milieu confiné, un modèle de relaxation prenant en compte les contraintes de la matrice sur les mouvements moléculaires est toujours nécessaire pour interpréter les mesures de relaxométrie.

### 3. Expériences de relaxation RMN dans les membranes ionomères

L'étude de la dynamique de l'eau dans les membranes Nafion et polyimide sulfoné est faite en fonction de la quantité d'eau introduite dans le matériau. Comme lors des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons, des précautions expérimentales doivent être prises :

- la relaxation RMN, on l'a vu, est très sensible aux éléments paramagnétiques. On sait par ailleurs que le Nafion contient certaines impuretés, introduites lors du procédé de fabrication de la membrane<sup>4</sup>. Une **procédure de complexation** de ces éléments est utilisée.

- la quantité d'eau adsorbée par les membranes doit être **connue** et **contrôlée**. Une attention particulière est donc portée au suivi de la teneur en eau.

#### 3.1. Préparation des échantillons

- **Acidification**

Les membranes Nafion et polyimide sulfoné (PIs) sont coupées en bandelettes de largeur 7mm et de longueur variable (de 15 à 30 cm). La masse des échantillons est environ constante pour chaque série. Les échantillons sont ensuite acidifiés, c'est-à-dire trempés dans un bain acide afin de neutraliser tous les sites  $SO_3^-$  par le contre ion  $H^+$ .

- pour le Nafion, deux bains différents sont utilisés. Les membranes sont d'abord plongées dans un bain de solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L à 80°C pendant 2 heures. Elles sont ensuite rincées sous un jet d'eau distillée, puis dans un bain d'eau distillée à 80°C pendant 2 heures. Le second bain d'acide est une solution concentrée à 1 mol/L d'acide nitrique à 80°C. Les membranes y sont plongées pendant 2 heures. Finalement, les échantillons sont rincés dans deux bains consécutifs d'eau distillée à 80°C.

- les membranes PIs sont plongées dans un bain d'acide sulfurique concentré à 0.5 mol/L, à température ambiante, pendant 4 heures. Elles sont ensuite rincées abondamment puis trempées dans deux bains consécutifs d'eau distillée à 50°C pendant 2 heures.

- **Complexation des ions paramagnétiques**

Les impuretés paramagnétiques sont complexées en suivant le protocole de Mac Millan *et al.*<sup>4</sup>. Le procédé utilisé est la chélation des ions paramagnétiques par l'EDTA (acide éthylènediaminotétraacétique). Les membranes, une fois acidifiées, sont plongées dans un large bain d'une solution d'EDTA concentrée à 0.015 mol/L pendant plusieurs jours. Elles sont ensuite largement rincées sous un jet d'eau distillée, puis dans deux bains consécutifs d'eau distillée, à 80°C pour le Nafion, à 50°C pour les PIs.

- **Contrôle de l'efficacité de la complexation**

L'efficacité de complexation des impuretés paramagnétiques est testée par résonance paramagnétique électronique (RPE) à basse température. Des morceaux de membranes sont prélevés et insérés dans un tube en quartz de diamètre 4 mm. La masse typique d'un échantillon est de 30 mg.

---

(4) MacMillan, B.; Sharp, A. R.; Armstrong, R. L. *Polymer* **1999**, *40*, 2471.

Les spectres RPE des échantillons lavés sont comparés à ceux des échantillons non lavés et à des spectres témoins obtenus à partir de solutions de sels paramagnétiques ( $MnCl_2$  et  $CuCl_2$  dans du méthanol) de concentration connue. Avant la complexation, le spectre du Nafion révèle la présence d'impuretés de cuivre et de manganèse en quantité importante, ainsi que des traces de fer en quantité insignifiante (Figure 4.2).

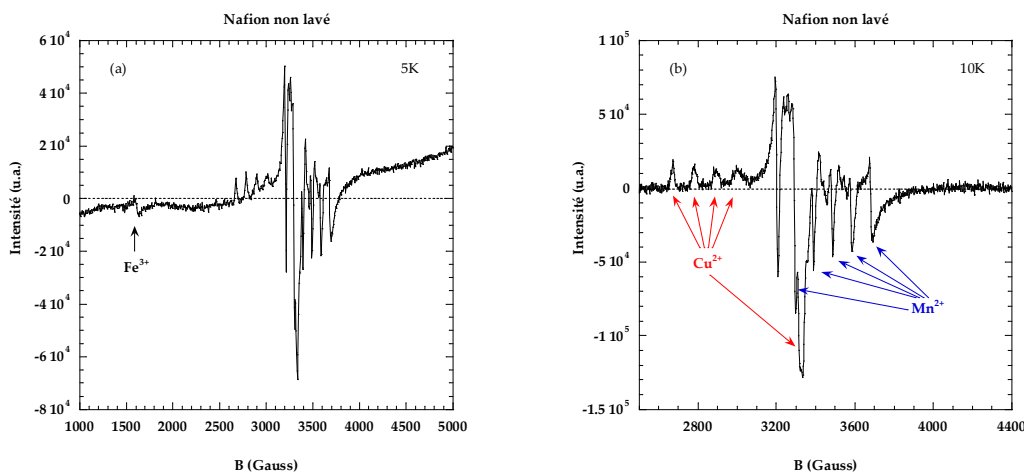


Figure 4.2

(a) : Spectre RPE à 5K du Nafion 112, avant la procédure de complexation. La flèche indique la signature de la résonance de  $Fe^{3+}$ , dont la quantité est négligeable. Le massif de pics à plus haut champ est attribué à  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  (voir (b)).

(b) : Spectre RPE à 10K du Nafion 112, avant la procédure de complexation, centré sur les pics de résonance de  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ .

Le dosage de la quantité d'ions paramagnétiques est fait à partir de l'intensité des pics de résonance des spectres témoins (Figure 4.3).

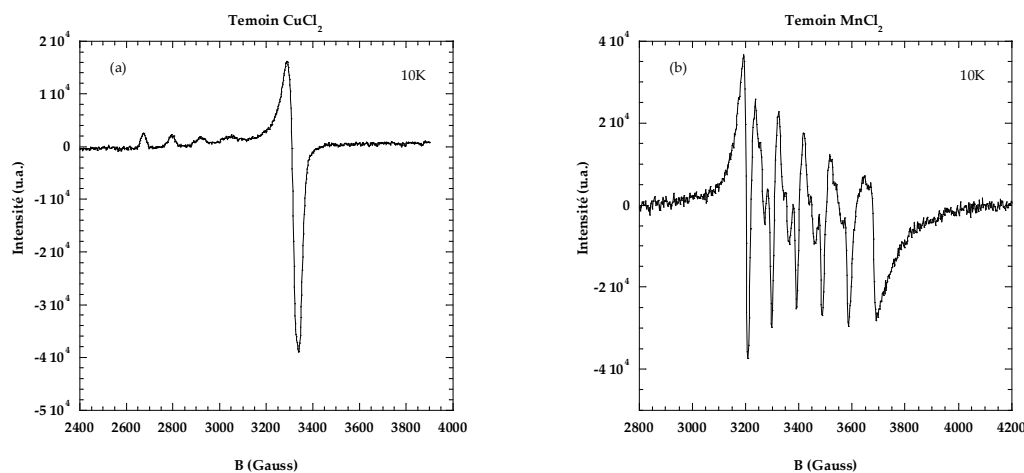


Figure 4.3

(a) : Spectre RPE de la solution témoin de  $CuCl_2$ +méthanol à 10K. Les raies correspondent à la résonance paramagnétique de l'ion  $Cu^{2+}$ .

(b) : Spectre RPE de la solution témoin de  $MnCl_2$ +méthanol à 10K. Les raies correspondent à la résonance paramagnétique de l'ion  $Mn^{2+}$ .

En tenant compte de la molarité des solutions témoins ( $114 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  pour  $\text{MnCl}_2$  et  $47 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  pour  $\text{CuCl}_2$ ), la comparaison permet de déterminer le nombre de centres paramagnétiques présents dans l'échantillon de Nafion non complexé. Pour une masse de  $29.6 \text{ mg}$ ,  $2.17 \times 10^{15}$  centres  $\text{Cu}^{2+}$  sont présents et  $9.92 \times 10^{14}$  centres  $\text{Mn}^{2+}$ . La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  n'est pas dosable dans la précision de la mesure.

Après la procédure de complexation par l'EDTA, il reste  $2.5 \times 10^{14}$  centres  $\text{Mn}^{2+}$  dans un échantillon de masse  $28 \text{ mg}$ , alors que tout le cuivre a disparu. Le lavage a donc éliminé la totalité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (Figure 4.4), alors qu'il reste encore environ 25% de la quantité d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  initialement présente dans le Nafion. En considérant la densité théorique du Nafion 112 ( $2.1 \text{ g/cm}^3$ ) et sa surface spécifique ( $210 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  <sup>5</sup>), la densité surfacique d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  est évaluée à  $8.7 \times 10^{13} \text{ ions/m}^2$  et la surface occupée par un site sulfonique  $\text{SO}_3^-$  à environ  $20 \text{ \AA}^2$ . La membrane lavée contient donc  $2 \times 10^{-5}$  ion  $\text{Mn}^{2+}$  par groupe  $\text{SO}_3^-$ .

Dans la membrane polyimide sulfoné, la faible quantité de cuivre présente dans l'échantillon non complexé (Figure 4.5) est éliminée par le lavage. Le spectre du polyimide présente un pic de résonance vers 3440 Gauss, insensible au traitement par l'EDTA et attribuable à la présence de radicaux organiques. Leur nature n'est pas déterminée.

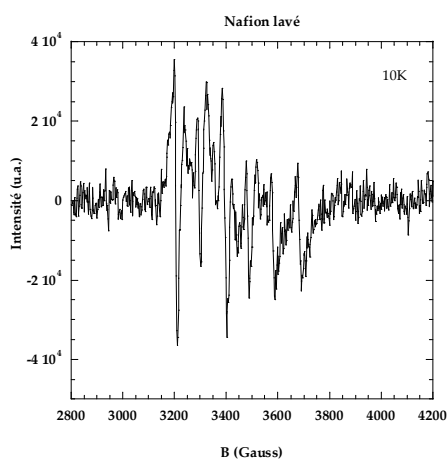


Figure 4.4 : Spectre RPE à 10K du Nafion après la procédure de complexation : le cuivre a disparu, il reste du manganèse.

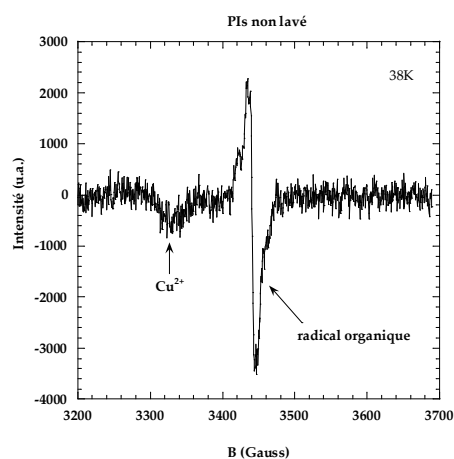


Figure 4.5 : Spectre RPE à 38K du polyimide (X=5, CEI=1.98 méq/g), avant la complexation. Le lavage élimine toute trace de cuivre présente initialement.

- Conditionnement des échantillons

Les lamelles de membrane, une fois lavées et nettoyées de la majorité des éléments paramagnétiques, sont roulées dans le sens de la longueur, de manière à former un cylindre. Chaque cylindre de membrane est ensuite introduit dans un tube RMN de diamètre  $10 \text{ mm}$ . Ce conditionnement (tube de  $10 \text{ mm}$ ), a été choisi pour optimiser le rapport signal / bruit des expériences sur le relaxomètre fonctionnant à champ faible.

(5) Divisek, J.; Eikerling, M.; Mazin, V.; Schmitz, H.; Stimming, U.; Volkovich, Y. M. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2677.



### 3.2. Détermination de la quantité d'eau

Les échantillons de membrane sont tout d'abord séchés. Les tubes contenant les échantillons sont placés dans une étuve à 50°C pendant 10 à 14 heures sous vide primaire. La masse de membrane « sèche »,  $m_{\text{sec}}$ , est ainsi connue. L'eau est ensuite déposée sur les parois du tube à l'aide d'une micropipette et le tube est bouché. Au bout de plusieurs jours, la membrane a adsorbé une grande quantité d'eau et l'excès restant sur les parois du tube est essuyé. Le tube est alors pesé et la masse d'eau adsorbée,  $m_{\text{eau}}$ , est connue. Afin de préparer différents échantillons, équilibrés à des teneurs en eau plus faibles que la quantité initiale, le tube RMN est trempé dans un bécher contenant de l'eau chaude. L'eau désorbe peu à peu et on peut suivre par pesées successives la quantité d'eau restant dans la membrane, laquelle est ajustée selon le degré d'hydratation final visé. Le paramètre  $\lambda$  est calculé par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{ME}{m} \frac{c}{1-c}$$

où  $ME$  est la masse équivalente de la membrane, en  $\text{méq/g}$  ;  $m$  est la masse molaire de l'eau légère ( $H_2O$ ,  $m = 18 \text{ g/mol}$ ) ou de l'eau lourde ( $D_2O$ ,  $m = 20 \text{ g/mol}$ ) et  $c$  est la fraction massique d'eau contenue par la membrane :

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

Connaître la masse de la membrane « sèche »,  $m_{\text{sec}}$  et la masse d'eau introduite,  $m_{\text{eau}}$ , nous permet d'avoir une *première* estimation de  $\lambda$ . Cependant, cette estimation, même si les pesées sont fiables et reproductibles, ne nous donne que la quantité d'eau *minimale* contenue dans la membrane : en effet, la membrane séchée à 50°C sous vide primaire contient encore un peu d'eau résiduelle.

Pour la mesure et le contrôle de la quantité d'eau, une autre méthode complémentaire a donc été utilisée. Elle consiste à mesurer le signal RMN des protons contenus dans l'échantillon. La quantité de signal est en effet directement proportionnelle au nombre de spins. Un calibrage est tout d'abord nécessaire afin de connaître la correspondance entre signal et nombre de protons (ou de deutérons). Le calibrage est fait en plaçant une quantité connue d'eau dans le tube RMN et en mesurant l'intensité du signal RMN (intensité de la raie de résonance ou aire intégrée de la raie). Cette deuxième méthode renseigne sur la valeur *maximale* du nombre de protons contenus dans la membrane. En effet, *tous* les spins sont ici comptés, y compris les contre ions  $H^+$  de la matrice.

La valeur réelle de  $\lambda$  pour chaque échantillon dans son tube RMN est alors encadrée par les deux méthodes. L'erreur sur  $\lambda$  est estimée entre 3 et 7 %, selon la quantité d'eau et de membrane.

### 3.3. Instrumentation

Les expériences RMN ont été réalisées à l'aide de plusieurs spectromètres complémentaires. Le relaxomètre nous a permis de mesurer le temps de relaxation longitudinal de l'eau dans la gamme de fréquence de Larmor comprise entre 10 kHz et 40 MHz ( $2.35 \times 10^{-4} T < B_0 < 1T$ ). Pour compléter les profils de relaxation, d'autres spectromètres, opérant à champ fixe, ont été

utilisés (Tableau 4.3). La quantité d'eau dans les échantillons a été mesurée à l'aide des spectromètres opérant à 20.83 MHz et 200 MHz.

Le protocole de mesure des temps  $T_1$  et  $T_2$  est différent, selon que l'on travaille sur un relaxomètre ou sur un spectromètre « standard » à champ fixe. Les principes de base de la mesure des temps de relaxation sont décrits dans l'Annexe 3.

Spectromètre	Fréquence de travail ( $^1H$ )	Utilisation
Bruker Minispec	20.83 MHz	mesures de $T_1$ , $T_2$ et de la quantité de protons
Bruker Minispec	60 MHz	mesures de $T_1$ , $T_2$
Bruker DSX200	200 MHz	mesures de $T_1$ et de la quantité de proton
Bruker DSX400	400 MHz	mesures de $T_1$
Relaxomètre Stellar Spinmaster FFC2000 1T	variable, de 0.01 MHz à 40 MHz	mesures de $T_1$

**Tableau 4.3 : Les différents spectromètres utilisés pour les mesures des temps de relaxation et des quantités d'eau dans les membranes.**

## 4. Relaxation RMN de l'eau dans les PIs

Cette section traite de l'étude par relaxométrie RMN des propriétés de relaxation des protons de l'eau d'hydratation dans les membranes PIs. L'état de l'eau est tout d'abord discuté à partir des spectres RMN des membranes hydratées avec  $H_2O$  et  $D_2O$  (paragraphe 4.1). Puis, les profils de relaxation  $R_1(\omega)$  du proton et du deutéron sont analysés dans le cadre d'un modèle d'échange rapide entre deux phases aqueuses dans le milieu poreux (paragraphe 4.3 et 4.4). Une discussion est ensuite menée concernant la nature des mécanismes de relaxation (paragraphe 4.5). L'évolution des profils en température et en fonction du taux de charge des membranes est enfin discutée (paragraphe 4.6 et 4.7).

### 4.1. Caractéristiques des spectres RMN des membranes hydratées avec $H_2O$ et $D_2O$

- **Signal RMN des protons du système matrice-eau**

La matrice des polyimides sulfonés est protonée. Le signal de précession libre (FID) contient alors deux composantes facilement reconnaissables :

- Une décroissance très rapide de la FID apparaît aux temps très courts  $t < 0.1ms$ . Cette première composante est due aux protons de la matrice. Le temps de relaxation transverse apparent est de l'ordre de 50  $\mu s$ , correspondant à une raie de résonance de largeur supérieure à 3 kHz.

- La seconde composante décline beaucoup moins rapidement et correspond au signal de l'eau d'hydratation.

Les FID enregistrées à 20.83 MHz dans le PIs ( $X=5, Y=5, CEI=1.98 \text{ méq/g}$ ) à différents taux d'hydratation sont montrées sur la Figure 4.6.

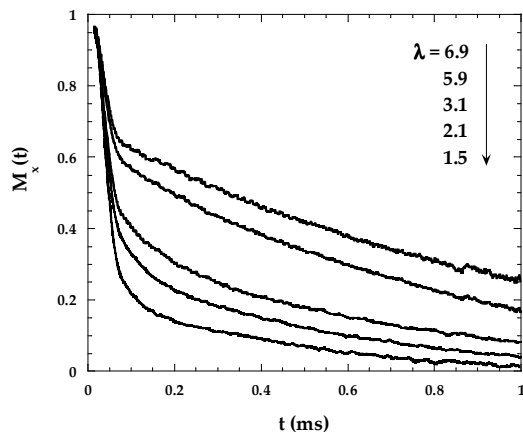


Figure 4.6: FID du polyimide ( $X=5, Y=5, CEI=1.98 \text{ méq/g}$ ) enregistrées à 20.83 MHz pour différents taux d'hydratation. Les composantes courtes et longues correspondent respectivement au signal de la matrice protonée et de l'eau d'hydratation.

De manière générale, et puisque seul le signal de l'eau nous intéresse, la composante due au signal de la matrice est filtré lors des mesures des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  et lors de l'acquisition des spectres à haut champ.

- Résolution des spectromètres

Sur les spectromètres à haut champ, la résolution de l'aimant est mesurée en réalisant le spectre RMN d'une solution d'éthylèneglycol. Le tube RMN de diamètre 10 mm est alors rempli sur une hauteur d'environ 7 mm, de manière à se placer dans des conditions expérimentales proches de celles adoptées lorsque le tube contient les membranes. Si la résolution était excellente (champ magnétique parfaitement homogène, tube RMN fin et rempli sur plusieurs centimètres), la raie de résonance des protons de la solution serait extrêmement fine, de l'ordre de quelques Hz. En effet, la raie de résonance d'un liquide est affinée par les mouvements moléculaires rapides. Dans les conditions expérimentales que l'on a choisies (tube de 10 mm, faible remplissage du tube), la raie de résonance est élargie par les inhomogénéités de champ et par le faible coefficient de remplissage du tube. Par exemple, sur le spectromètre DSX200 MHz, la largeur de raie à mi-hauteur de l'éthylèneglycol est d'environ 100 Hz. La configuration n'est donc pas appropriée à des études à très haute résolution et, en particulier, la détermination **absolue** de la largeur de raie de résonance de l'eau dans les membranes n'est pas possible. De même les études de forme de raie sont exclues.

Cependant, les spectres présentent certaines caractéristiques qui nous permettent d'obtenir des informations importantes.

- Spectres proton et deuteron de l'eau

Le spectre RMN des protons ( $^1H$ ) dans la membrane PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86$  *még/g*) hydratée avec  $D_2O$  comporte une raie de résonance unique, de largeur à mi-hauteur  $\Gamma \sim 360$  Hz (Figure 4.7(a), exemple à  $\lambda=15$ ). Cette raie, filtrée du signal de la matrice, correspond à la résonance des protons résiduels dans l'eau d'hydratation.

Sur le même échantillon, la raie du noyau du deuteron ( $^2H$ ) est éclatée, avec un espacement entre raies  $\Delta \sim 1020$  Hz et une largeur de raie  $\Gamma \sim 400$  Hz (Figure 4.7(b)) : on parle d'un doublet de résonance. Dans le cas de l'isotope  $^2H$ , ce doublet résulte de l'interaction quadrupolaire résiduelle, non moyennée par le mouvement moléculaire sur l'échelle de temps de la mesure. L'apparition d'un doublet est donc la signature de l'existence d'une direction privilégiée dans l'échantillon, autrement dit d'un *ordre local*. Le paramètre d'ordre correspondant peut être évalué grossièrement en comparant  $\Delta$  à l'intensité de l'interaction quadrupolaire ( $\sim 260$  kHz). Pour un doublet avec  $\Delta=1000$  Hz, le paramètre d'ordre est faible, de l'ordre de  $1/260 \sim 0.4$  %. Un ordre local *structural* a déjà été mis en évidence dans les PIs par l'étude de la forme de raie quadrupolaire des contre ions  $Cs^+$  et  $Na^+$ <sup>6</sup>. Le spectre présentait alors également un doublet, avec un espacement entre raies qui variait en fonction de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique. Ici, **le doublet est observé, non pas sur le spectre du contre ion, mais sur celui du solvant**. L'ordre local structural est donc « ressenti » par l'eau d'hydratation, qui est globalement orientée selon une direction privilégiée, fixée par la structure de la matrice.

La raie de résonance du proton ne présente pas d'éclatement. Théoriquement, si un ordre local existe, il doit également apparaître dans le spectre proton sous la forme d'un doublet. Cependant, l'espacement entre les raies dans le cas de l'interaction dipolaire est environ 14.5 fois plus faible que dans le cas des noyaux de deuteron en interaction quadrupolaire\*. Pour un espacement entre raies de 1000 Hz sur le noyau  $^2H$ , l'espacement correspondant pour le noyau de  $^1H$  est donc théoriquement d'environ 70 Hz. Avec la résolution du spectromètre, le doublet est caché dans la résolution et l'observation d'une raie unique n'est pas contradictoire avec l'existence d'un ordre local. De plus, le paramètre  $\Delta$  ne dépend pas de la fréquence de résonance (30.7 ou 61.4 MHz) ce qui indique que le doublet résulte bien d'une propriété intrinsèque au matériau.

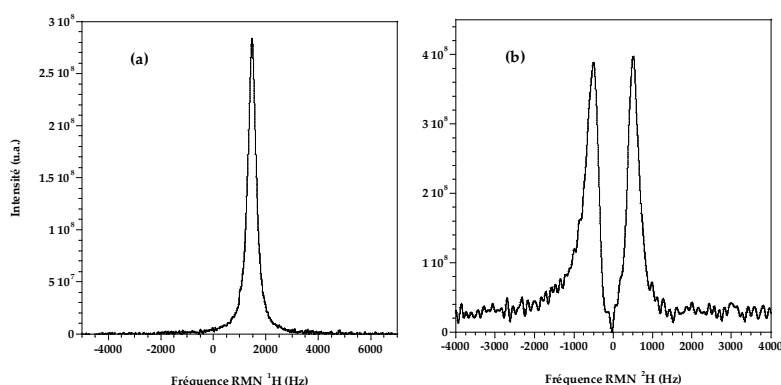


Figure 4.7 : Spectre du proton (a) et du deuteron (b) dans la membrane PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86$  *még/g*) hydratée à  $\lambda=15$ . Les spectres sont enregistrés à 200 MHz ( $^1H$ )=30.7 MHz ( $^2H$ ).

(6) Rollet, A.-L.; Porion, P.; Delville, A.; Diat, O.; Gebel, G. *Magnetic Resonance Imaging* **2005**, *23*, 367.

\* Le rapport 14.5 correspond au rapport des interactions quadrupolaire et dipolaire.

- Evolution lors de l'hydratation

Les raies de résonance du proton et du deutéron présentent les mêmes caractéristiques, quelle que soit l'hydratation de la membrane. La largeur de la raie de résonance des protons augmente légèrement lorsque la quantité d'eau diminue. De même, la largeur de raie ( $\Gamma$ ) et l'espacement entre les deux raies du doublet ( $\Delta$ ) augmentent au fur et à mesure que la quantité d'eau baisse dans la membrane hydratée avec  $D_2O$  (Figure 4.8 et Figure 4.9).

L'évolution de  $\Delta$  indique que *le paramètre d'ordre augmente lorsque la quantité d'eau diminue dans la membrane*. L'existence d'un ordre local ressenti par les molécules d'eau quelle que soit la valeur de  $\lambda$  montre la forte affinité de l'eau pour la matrice, quelle que soit l'hydratation de la membrane. Le paramètre d'ordre est cependant très faible, et diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau. L'augmentation de la largeur de raie  $\Gamma$  traduit quant à elle un ralentissement de la dynamique quand  $\lambda$  diminue.

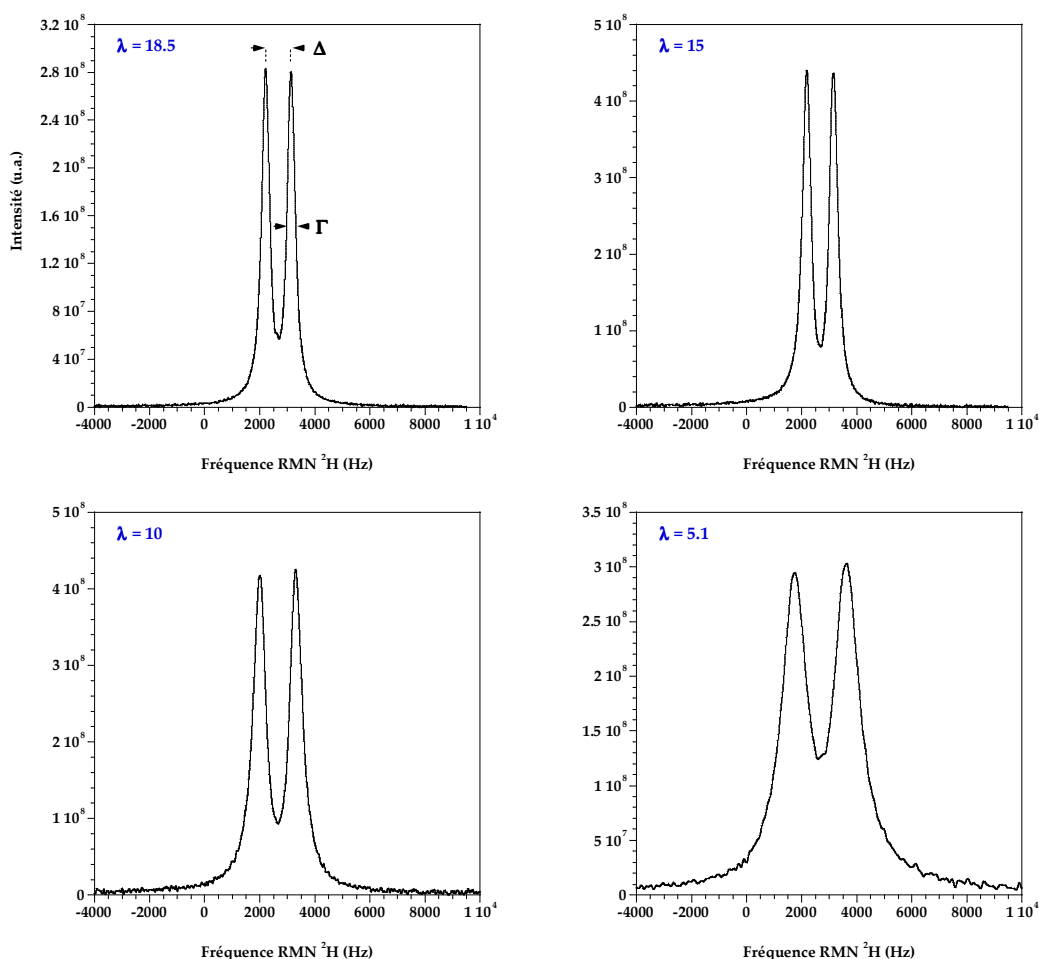


Figure 4.8 : Doublet de résonance du noyau de deutéron dans la membrane PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86$  *még/g*), à différentes hydratations. L'espacement entre les raies du doublet ( $\Delta$ ) et la largeur de raie ( $\Gamma$ ) augmentent au fur et à mesure que la quantité d'eau baisse dans le système (voir Figure 4.9). Les spectres sont enregistrés sur le spectromètre DSX400 (61.4 MHz  $^2H$ ).

Remarque :

La détermination de la direction privilégiée dans l'échantillon n'a pas été faite. Cette étude nécessiterait :

- de mesurer l'espacement  $\Delta$  en fonction de l'angle entre la direction du champ magnétique et l'axe du tube RMN à l'aide d'un goniomètre ;
- de repérer la direction de laminage de la membrane par rapport aux rubans de membranes découpés et roulés dans le tube RMN.

Il serait alors intéressant de regarder, par exemple, si le laminage a une influence sur l'anisotropie de la membrane.

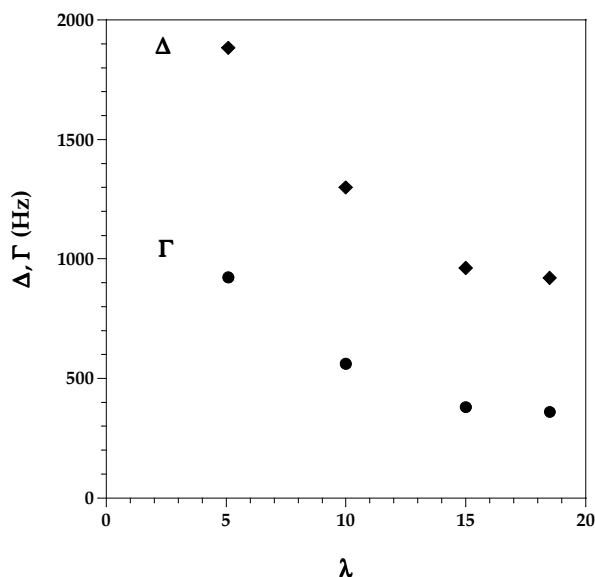


Figure 4.9 : Espacement  $\Delta$  (en Hz) entre les deux raies du doublet de résonance du deutéron dans la membrane PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86$  méq/g) en fonction de la quantité d'eau  $\lambda$  introduite dans l'échantillon.  $\Gamma$  correspond à la largeur à mi-hauteur de chacune des raies.

#### 4.2. Relaxation du proton et du deutéron

La relaxation du proton ( $^1H$ ) est gouvernée par l'interaction dipolaire. Dans l'eau, un proton est en interaction dipolaire avec le second proton de la même molécule et avec les autres protons voisins, appartenant à des molécules différentes. La modulation de l'interaction dipolaire intramoléculaire (entre protons de la même molécule) est la conséquence des *réorientations moléculaires* tandis que les interactions dipolaires intermoléculaires sont modulées par la variation du rayon vecteur joignant les protons, c'est-à-dire par la *diffusion translationnelle*. La mesure du temps de relaxation  $T_1(^1H)$  ne nous permet donc pas d'évaluer directement la part respective de la relaxation due aux composantes intra- et intermoléculaire de l'interaction dipolaire.

Dans le cas de l'isotope ( $^2H$ ), par contre, la relaxation est très majoritairement due à la modulation *rotationnelle* du couplage intramoléculaire entre le moment quadrupolaire du deutéron et le gradient de champ électrique porté par la liaison  $O-^2H$ . Cette interaction est forte et l'interaction dipole-dipole est négligeable. La mesure de  $T_1(^2H)$  est donc directement interprétable en terme de mouvement rotationnel.

Les deux contributions, rotationnelle et translationnelle, peuvent donc être distinguées et séparées par la mesure des deux temps de relaxation  $T_1(^1H)$  et  $T_1(^2H)$ .

Les profils de relaxation du proton et du deutéron dans la membrane PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86$  méq/g) complètement hydratée sont montrés sur la Figure 4.10. Les profils sont normalisés aux valeurs du taux de relaxation de l'eau libre liquide, mesurés à  $25^\circ C$  (à  $\omega = 200 MHz$  pour le

noyau  $^1H$ ,  $\omega = 30.67\text{MHz}$  pour  $^2H$ ) :  $R_1^0(^1H) = 0.33\text{s}^{-1}$  et  $R_1^0(^2H) = 2.27\text{s}^{-1}$ . Le taux d'hydratation de la membrane est quasiment identique dans les deux cas ( $\lambda=18.5$  pour la membrane hydratée avec  $D_2O$  et  $\lambda=19.2$  pour la membrane hydratée avec  $H_2O$ ).

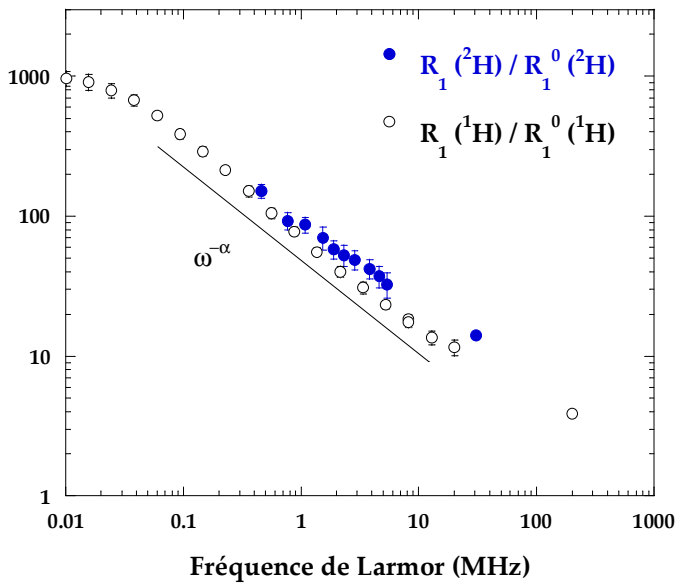


Figure 4.10: Profils de dispersion du taux de relaxation du proton et du deuteron en fonction de la fréquence de Larmor à 25°C. Les mesures sont faites dans la membrane PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86\text{ méq/g}$ ) hydratée à  $\lambda=18.5$  avec  $D_2O$  pour la mesure ( $^2H$ ) et à  $\lambda=19.2$  avec  $H_2O$  pour la mesure ( $^1H$ ).

Les profils sont normalisés aux valeurs  $R_1^0(^2H) = 2.27\text{s}^{-1}$  et  $R_1^0(^1H) = 0.33\text{s}^{-1}$ .

- Les profils normalisés sont quasiment superposables ce qui fournit des informations importantes :

- dans le mécanisme de relaxation, c'est la réorientation moléculaire qui domine ;

- les impuretés paramagnétiques électroniques ne contribuent pas à la relaxation proton. En effet la relaxation du deutérium est peu sensible à la présence d'éléments paramagnétiques, du fait de l'intensité du couplage quadrupolaire et de la faible valeur de son rapport gyromagnétique. La propriété de superposition observée montre par conséquent que la relaxation du proton n'est pas affectée par un mécanisme induit par la présence de spins électroniques.

- D'autres observations importantes peuvent d'ores et déjà être faites à la vue de ces profils :

- la dispersion est très marquée, ce qui est caractéristique de la grande influence de la surface poreuse sur la relaxation<sup>7</sup>, autrement dit, dans notre cas, d'une forte interaction entre l'eau et la matrice polymère. Le polyimide apparaît comme un matériau mouillant pour l'eau d'hydratation ;

- les taux de relaxation sont très grands par rapport à ceux mesurés dans l'eau libre. Le rapport varie entre 3 à haute fréquence et 1000 à la plus basse fréquence. Les temps de relaxation sont donc très faibles, ce qui est là aussi révélateur de fortes interactions entre l'eau d'hydratation et la matrice polymère ;

- le profil de relaxation suit une loi de puissance  $R_1(\omega) \propto \omega^{-\alpha}$  ( $\alpha = 0.69$ ) dans la gamme de fréquence intermédiaire  $10^{-1} < \omega < 10\text{MHz}$ . En dessous de  $10^{-1}\text{MHz}$ , la dispersion est moins importante et semble tendre vers une valeur plateau. Ce comportement en loi de puissance est, de manière frappante, très similaire à celui observée dans des milieux poreux rigides à surface polaire comme le Vycor<sup>8-11</sup>, le Bioran B30<sup>7,10</sup>, le VitraPOR#5<sup>9</sup> ou des céramiques poreuses<sup>12</sup>.

(7) Stapf, S.; Kimmich, R.; Seitter, R.-O. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2855.

(8) Levitz, P. *Magn. Res. Imag.* **2003**, *21*, 177.

### 4.3. Evolution des profils lors de l'hydratation

Les Figure 4.11 et Figure 4.12 correspondent respectivement aux profils mesurés sur les membranes PIs ( $X=5$ ,  $CEI=0.86 \text{ méq/g}$ )=PIs1 et PIs ( $X=5$ ,  $CEI=1.98 \text{ méq/g}$ )=PIs2 pour des membranes de l'état peu hydraté ( $\lambda=1, 3$ ) à complètement hydraté ( $\lambda=18, 19$ ).

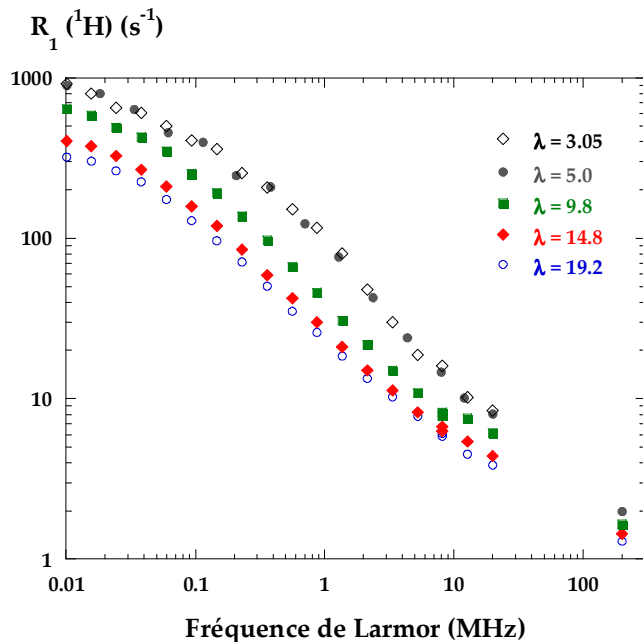


Figure 4.11 : Profils de relaxation mesurés à 25°C sur la membrane PIs1 ( $X=5$ ,  $CEI=0.86 \text{ méq/g}$ ) à différents taux d'hydratation.

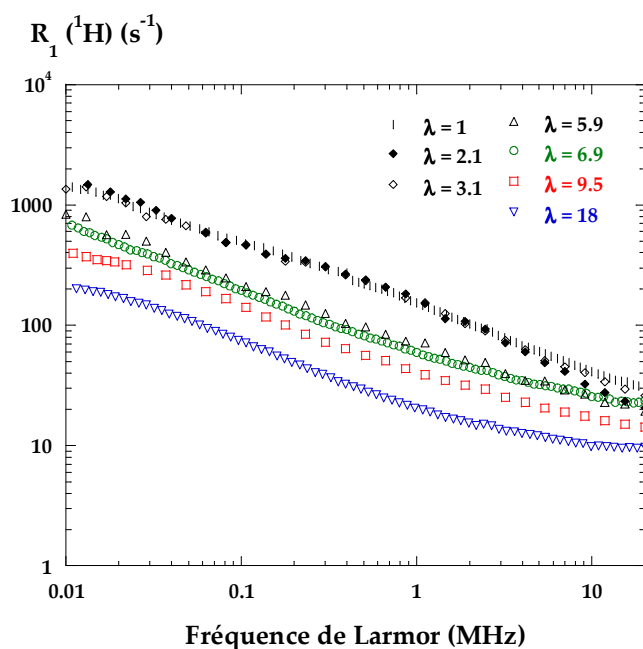


Figure 4.12 : Profils de relaxation mesurés à 25°C sur la membrane PIs2 ( $X=5$ ,  $CEI=1.98 \text{ méq/g}$ ) à différents taux d'hydratation.

Lorsque l'on introduit de l'eau dans le système, les profils se décalent globalement vers les plus faibles taux de relaxation. La forme des dispersions n'est quant à elle pas (peu) altérée et

- 
- (9) Mattea, C.; Kimmich, R.; Ardelean, I.; Wonorahardjo, S.; Farrher, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10648.
  - (10) Stapf, S.; Kimmich, R. *Ibid.* **1995**, *103*, 2247.
  - (11) Levitz, P.; Korb, J.-P.; Petit, D. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 29.
  - (12) Stapf, S. *J. Appl. Phys.* **1993**, *75*, 529.



la dépendance en loi de puissance en  $\omega$  est conservée. Notons que la puissance de la dispersion du polyimide PIs2 ( $\alpha = 0.55$ ) est différente de celle du PIs1 ( $\alpha = 0.69$ ).

• Pour chacune des deux membranes, on peut distinguer deux phases d'hydratation :

-lors de la première phase, les profils de relaxation sont superposés les uns aux autres. Cette phase correspond à  $\lambda=3.05$  et 5 pour le PIs1 et à  $\lambda=1, 2.1$  et 3.1 pour le PIs2 ;

-lors de la seconde phase, les profils se décalent en intensité à mesure que la quantité d'eau augmente.

Ce comportement en hydratation est en accord avec les mécanismes de sorption observés par spectroscopie infrarouge<sup>13</sup>. Deux mécanismes distincts sont en effet identifiés :

-la solvation des contre ions et l'hydratation des autres groupes polaires (groupes carboxyles et carbonyles) pour  $0 < RH < 65\%$ , soit environ  $0 < \lambda < 3.5-4.5$  ;

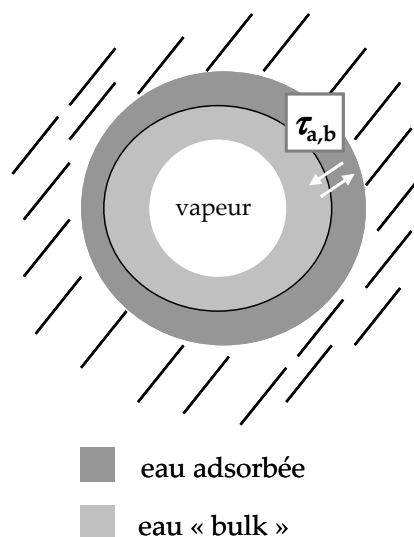
-la condensation de l'eau sur d'autres molécules d'eau pour  $RH > 70\%$ , soit  $\lambda > 4-5$ .

A l'hydratation des groupes ioniques et polaires de la matrice du polyimide correspond ici une même courbe de dispersion. Le nombre de petits clusters d'eau *disconnectés* augmente et génère des processus de relaxation identiques, ce qui conduit aux mêmes profils de relaxation. Ce résultat est également à mettre en parallèle avec la valeur du coefficient d'autodiffusion de l'eau qui devient inférieure à  $10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$  lorsque  $\lambda < 3$  (Chapitre 3) et à celle de la conductivité ionique, extrêmement faible dans cette zone d'hydratation<sup>14</sup>.

Une fois ce premier processus terminé ( $\lambda > 3-5$ ), l'eau supplémentaire adsorbée forme un réseau continu et la diffusion de l'eau et des ions devient importante. La deuxième phase d'hydratation, à laquelle correspond le glissement des profils de relaxation vers les faibles taux de relaxation, peut être interprétée dans le cadre d'un échange rapide entre molécules d'eau adsorbées sur les groupes polaires et l'eau supplémentaire, à caractère « bulk ».

#### 4.4. Modèle d'échange rapide

Le modèle d'échange rapide<sup>9</sup> décrit la dynamique d'échange entre trois populations d'eau, à l'intérieur d'un pore (voir schéma). On négligera la phase vapeur, dont la population est trop faible pour donner un signal RMN appréciable. A l'échelle de temps de la RMN, la dynamique d'échange entre les deux phases liquides est gouvernée par le temps d'échange  $\tau_{a,b}$  entre la phase d'eau adsorbée à la surface du pore (indice  $a$ ) et la phase d'eau « bulk » (indice  $b$ ). Le modèle d'échange rapide prend comme hypothèse que le temps de relaxation  $T_1$  mesuré est beaucoup plus long que le temps d'échange  $\tau_{a,b}$  :  $T_1 \gg \tau_{a,b}$ . La conséquence première de cette hypothèse est que les courbes de relaxation  $M_z(t)$  sont *mono exponentielles*, ce qui est vérifié par l'expérience.



(13) Jamróz, D.; Maréchal, Y. *J. Phys. Chem B* **2005**, *109*, 19664.

(14) Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33.

Supposons un pore de volume  $V$ , partiellement rempli d'eau. L'eau dans le pore coexiste sous deux formes : l'eau adsorbée à la surface du pore, qui occupe un volume  $V_a$  et l'eau « bulk », qui occupe un volume  $V_b$ . La fraction  $f$  définit le degré de remplissage du pore :

$$f = \frac{V_a + V_b}{V}$$

La fraction d'eau adsorbée à la surface est notée  $p_a$  :

$$p_a = \frac{V_a}{V_a + V_b} = \frac{V_a}{V} \frac{1}{f}$$

Dans le cadre du modèle d'échange rapide, on montre que le taux de relaxation  $R_1$  mesuré dépend de la fraction d'eau adsorbée  $p_a$  et des taux de relaxation de l'eau adsorbée  $R_{1,a}$  et bulk  $R_{1,b}$  selon :

$$R_1(\omega, f) = p_a R_{1,a}(\omega) + (1 - p_a) R_{1,b}(\omega) = R_{1,b}(\omega) + p_a [R_{1,a}(\omega) - R_{1,b}(\omega)] \quad (4-13)$$

Dans les polyimides le nombre total de sites polaires de la matrice,  $n_p$ , comprend les groupes ioniques  $SO_3^-$  et les groupes (carboxyles + carbonyles). Appelons  $N$  le nombre total de molécules d'eau,  $N_a$  le nombre de molécules d'eau adsorbées sur les groupes ioniques ET les groupes (carboxyles + carbonyles) et  $N_H$  le nombre de molécules d'eau par site.

A partir de la fin de la première phase d'hydratation,  $N_a$  a atteint sa valeur limite et  $N_H$  est constant.  $\lambda$  est comme d'habitude défini comme le nombre de molécules d'eau par site ionique  $SO_3^-$ . Soient  $p_a$  et  $p_b$  les fractions d'eau respectivement adsorbées sur la surface et bulk et  $f_s$  la fraction de sites  $SO_3^-$  parmi tous les groupes polaires. Nous pouvons alors écrire les relations suivantes :

$$p_a = \frac{N_a}{N} ; p_b = \frac{N - N_a}{N} = 1 - p_a ; N_H = \frac{N_a}{n_p} ; \frac{N}{n_p} = \lambda f_s$$

et l'équation

(4-13) se réécrit :

$$R_1(\omega, \lambda) = R_{1,b}(\omega) + \frac{N_H}{\lambda f_s} [R_{1,a}(\omega) - R_{1,b}(\omega)] \quad (4-14)$$

Les profils de dispersion multipliés par  $\lambda$  sont représentés sur la Figure 4.13(a), (b) pour les polyimides PIs1 et PIs2 respectivement.

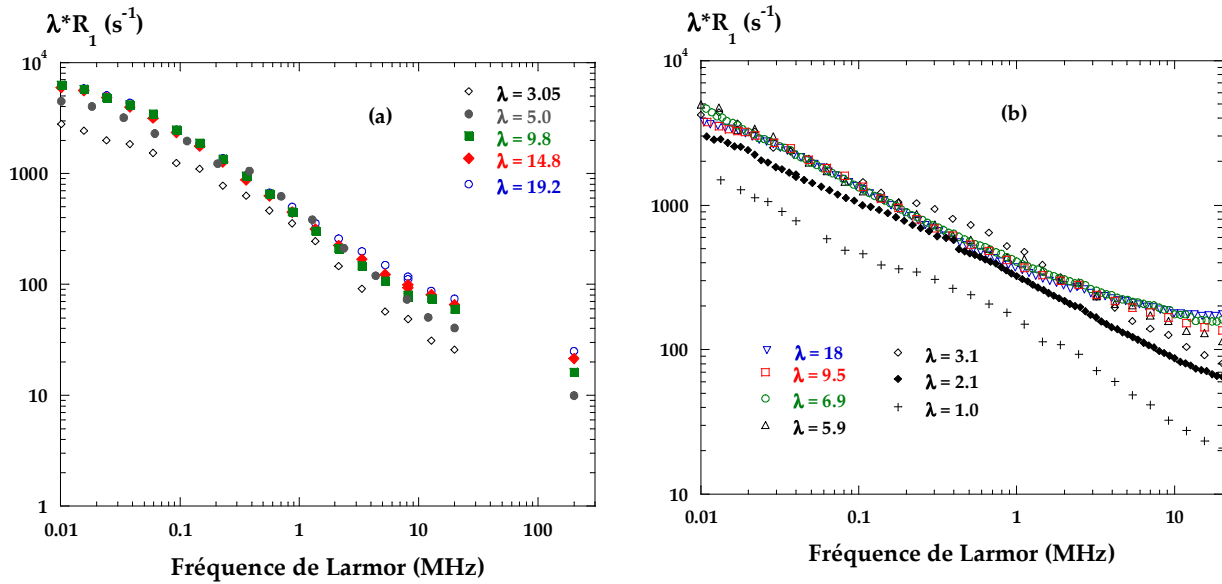


Figure 4.13

(a) : Profils de dispersion multipliés par  $\lambda$  pour le polyimide PIs1. Une courbe maîtresse est obtenue pour  $\lambda > 3.05$ .

(b) : Profils de dispersion multipliés par  $\lambda$  pour le polyimide PIs2. Une courbe maîtresse est obtenue pour  $\lambda > 3.1$ .

Lorsque la première phase d'hydratation est terminée ( $\lambda > 3-5$ ), les profils de relaxation sont normalisables par  $\lambda$  et la courbe  $\lambda \times R_1(\omega)$  est une courbe maîtresse. En se référant à l'équation (4-14), cela signifie que la part de la relaxation due à l'eau bulk est négligeable devant celle due à l'eau adsorbée en surface :

$$R_1^a(\omega) \gg R_1^b(\omega) \quad \text{et} \quad \lambda R_1(\omega) \approx \frac{N_H}{f_s} R_1^a(\omega) \quad (4-15)$$

Le tracé de  $R_1$  en fonction de  $1/\lambda$  pour différentes fréquences de Larmor nous permet d'obtenir les valeurs de  $R_1^b$  à chaque fréquence et de mieux apprécier la validité de cette approximation (Figure 4.14). Les valeurs de  $R_1^b$  et sa dépendance en fréquence nous permettent de comparer les PIs à d'autres matériaux poreux (Figure 4.15). Les informations suivantes sont alors déduites :

-L'approximation de l'équation (4-15) est entièrement justifiée dans le cas du PIs2 pour lequel les valeurs de  $R_1^b$  sont très petites devant les valeurs de  $R_1$ .

-Dans le cas du PIs2 par contre, l'approximation de l'équation atteint ses limites, puisque, dans le cas le plus défavorable,  $R_1^b \approx 1/3 R_1$  (voir Figure 4.15, comparée à Figure 4.11). Ce cas de figure est également observé dans le Vycor<sup>9</sup>.

-La dépendance en fréquence et les valeurs relativement importantes de  $R_1^b$  indiquent que la dynamique moléculaire dans la phase « bulk » dévie notablement de celle de l'eau libre, où le profil de relaxation est plat (pas de dépendance en fréquence) et où les taux de relaxation sont très faibles. La diffusion rotationnelle de l'eau dans la phase « bulk » est donc affectée par le confinement, même si les molécules ne sont pas directement adsorbées sur les

surfaces. Comme le remarquent Mattea *et al.*<sup>9</sup>, cet effet est d'autant plus marqué que la taille de pore est petite ( $(R_1^b(\text{Vycor}) > R_1^b(\text{VitraPOR}\#5))$ ) (Figure 4.15).

-Dans les polyimides, la distance de corrélation dérivée de la position du pic ionomère est d'environ 2-3 nm, distance comparable au diamètre moyen des pores dans le Vycor ( $d=4.0\pm 0.6$  nm). De plus, cette taille ne varie pas (peu) en fonction de l'état d'hydratation de la membrane PIs, ce qui est en faveur de l'existence de porosités « rigides », remplies peu à peu par l'eau d'hydratation (Chapitre 1).

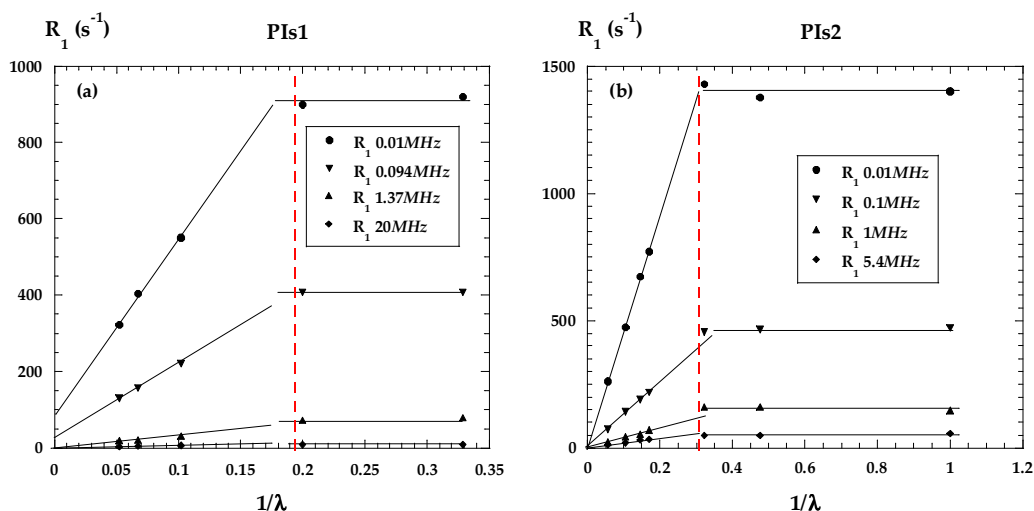


Figure 4.14 : Tracé de  $R_1$  en fonction de  $1/\lambda$  à différentes fréquences de Larmor pour le PIs1 (a) et le PIs2 (b). Les traits pointillés correspondent à la limite entre les deux phases d'hydratation. Dans le cadre du modèle d'échange, la valeur  $R_1(1/\lambda) = 0$  correspond à  $R_1^b$ .

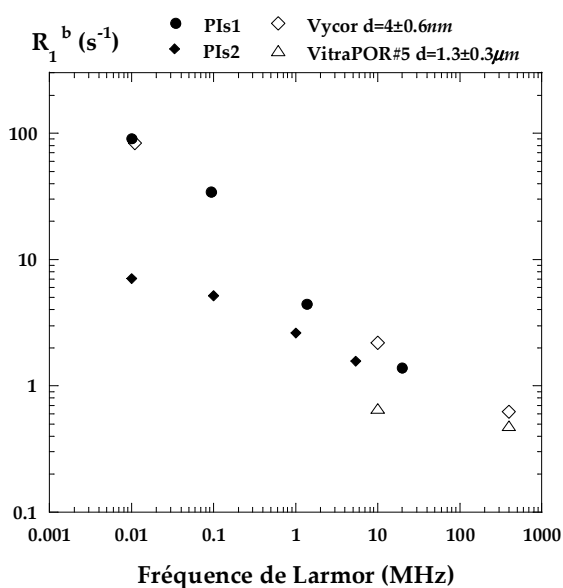


Figure 4.15 : Tracé de  $R_1^b$  dans le cadre du modèle d'échange pour le PIs1 et le PIs2. Les valeurs de  $R_1^b$  dans les PIs sont comparées à celles dans le Vycor et dans le VitraPOR#5 (données issues de la référence 9).

Au niveau du comportement de l'eau observé par la technique de relaxométrie RMN, et dans le cadre du modèle d'échange entre deux phases liquides à l'intérieur d'un pore, **l'analogie entre les PIs et les matériaux poreux « standards » est donc complète dès que la première phase d'hydratation est terminée.** Les surfaces des pores de la matrice polymère jouent un rôle fondamental dans la dynamique de l'eau d'hydratation.

Si le modèle d'échange rapide permet d'expliquer le comportement des profils de relaxation en fonction de  $\lambda$ , il ne nous renseigne pas sur les mécanismes de relaxation qui sont la cause de la forme du profil, à savoir les lois de puissance observées. En poursuivant l'analogie avec les matériaux poreux « standards », nous pouvons émettre des hypothèses quant à la nature des mécanismes de relaxation dans les polyimides sulfonés.

#### 4.5. Mécanisme de relaxation

La relaxation dans les PIs, on l'a vu, est majoritairement due aux réorientations moléculaires. La particularité de la technique de relaxométrie RMN est de sonder la limite à temps long de la fonction de corrélation  $G(t)$ . Si l'on considère que l'on sonde la limite  $t \gg \tau_{rot}$  où  $\tau_{rot}$  est le temps de corrélation de la diffusion rotationnelle dans la phase « bulk », cette dernière affecte peu la dispersion  $R_1(\omega)$  à basse fréquence. La réorientation moléculaire qui est la cause de la dispersion est alors celle de la phase adsorbée. Le mécanisme très souvent évoqué comme cause de la dispersion basse fréquence dans les milieux poreux est le mécanisme de « réorientations par déplacements translationnels » (RMTD\*)<sup>7,15-17</sup>.

- **Mécanisme RMTD**<sup>18</sup>

Il s'agit d'un mécanisme gouverné par les interactions intramoléculaires (dipolaire ou quadrupolaire) : la décroissance de la fonction de corrélation  $G(t)$  reflète alors les *réorientations* moléculaires. Cependant, les mouvements de *translation* peuvent dans certains cas jouer un rôle important dans le mécanisme de *réorientation* : c'est l'essence du mécanisme RMTD.

Supposons une surface sur laquelle diffusent les molécules (Figure 4.16) Les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface et l'orientation préférentielle de chacune d'entre elles est due à une liaison entre un groupe polaire de la molécule et un site spécifique de la surface. Lors de la diffusion le long de la surface, la réorientation des molécules s'effectue par diffusion de surface.

La diffusion de surface peut se faire de différentes façons :

-Par succession des étapes d'adsorption sur la surface / diffusion dans la phase « bulk » / réadsorption sur la surface. La diffusion dans la phase « bulk » peut être, par exemple, un pont de diffusion brownien. La réorientation de la molécule se fait entre l'instant initial où elle est adsorbée sur la surface et l'instant final où elle est de nouveau sur la surface, après avoir diffusé dans le bulk. De façon générale, on parle de diffusion de surface par diffusion

---

\* Reorientation Mediated by Translational Displacements = Réorientations par déplacements translationnels.

(7) Stapf, S.; Kimmich, R.; Seitter, R.-O. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2855.

(15) Zavada, T.; Kimmich, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6929.

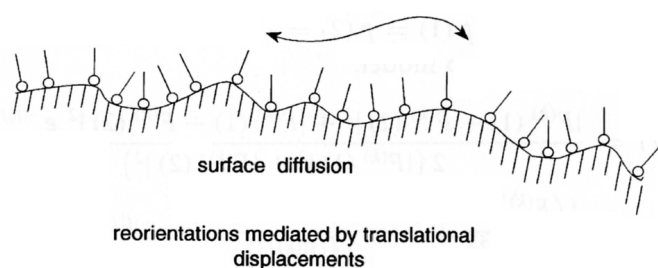
(16) Kimmich, R. *Chem. Phys.* **2002**, *284*, 253.

(17) Anordo, E.; Grinberg, F.; Vilfan, M.; Kimmich, R. *Ibid.* **2004**, *297*, 99.

(18) Kimmich, R. *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*; Springer: Berlin Heidelberg, 1997.

dans le bulk (BMSD\*\*). La statistique de la diffusion dans la phase bulk peut être de différentes natures. Ce peut être par exemple une marche Brownienne<sup>19,20</sup> dans le cas où la statistique de temps de retour sur la surface suit une loi algébrique ( $\propto 1/t^{1.5}$ , statistique de Lévy dans le cas d'une surface plane). Dans tous les cas, la statistique introduit des temps longs dans les fonctions de corrélation. Celles-ci décroissent alors plus lentement et introduisent une dispersion basse fréquence sur les profils de relaxation.

-En suivant la surface, dans le cas où il n'y a pas de phase « bulk » (ou lorsqu'elle est gelée artificiellement) et qu'il ne reste qu'une fine couche de solvant sous forme liquide. On parle alors de diffusion normale de surface<sup>21</sup>.



**Figure 4.16 : Représentation schématique du mécanisme de réorientations par déplacements translationnels (RMTD). Les molécules sont adsorbées sur la surface du matériau. La perte de corrélation *angulaire* est due à la diffusion, soit le long de la surface, soit par des excursions dans le « bulk ». Figure issue de la référence 18.**

- **Profils de relaxation**

La diffusion rotationnelle autour de la direction privilégiée  $\psi$  associée à chaque molécule est effective, cependant elle est restreinte à un petit angle solide autour de  $\psi$ . La fonction de corrélation  $G(t)$  décroît alors très rapidement dans un premier temps jusqu'à une valeur limite résiduelle non nulle, réduite ensuite à temps longs par le processus RMTD, *beaucoup plus lent*. En terme de relaxation longitudinale  $T_1$ , cela signifie que la dépendance basse fréquence de la dispersion  $R_1(\omega)$  est dominée par le mécanisme RMTD. Pour la diffusion normale de surface ou pour la diffusion par BMSD, le calcul des fonctions de corrélation aboutit à des lois de puissance pour la fonction de corrélation  $G(t)$  et pour la densité spectrale  $I(\omega)$ <sup>21</sup> :

Mécanisme	Fonction de corrélation $G(t)$	Densité spectrale $I(\omega)$
réorientation par diffusion dans le bulk	$\propto t^{-\beta} \quad 0 \leq \beta \leq 1$	$\propto \omega^{\beta-1} \quad 0 \leq \beta \leq 1$
« normal diffusion »	$\propto t^{-\beta/2} \quad 0 \leq \beta \leq 1$	$\propto \omega^{\beta/2-1} \quad 0 \leq \beta \leq 1$

Les dispersions obtenues évoluent alors en lois de puissance  $R_1(\omega) \propto \omega^{-\alpha}$ , avec  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Cependant, les résultats de ce tableau sont basés sur des approximations *ad hoc* du facteur de structure orientationnel, fonction qui décrit la structuration de surface. Ils reposent également sur l'approximation Lorentzienne du propagateur de diffusion<sup>21</sup>.

\*\* Bulk Mediated Surface Diffusion

(19) Bychuk, O. V.; O'Shaughnessy, B. *J. Phys. II France* **1994**, *4*, 1135.

(20) Bychuk, O. V.; O'Shaughnessy, B. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1795.

(21) Zavada, T.; Kimmich, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6929.

D'autres modèles aboutissent à l'obtention d'expressions analytiques pour l'évolution de  $R_1(\omega)$ . Les lois de puissance peuvent alors posséder un exposant  $\alpha$  tel que  $0.5 \leq \alpha \leq 1.5$ <sup>22</sup>. L'exposant peut varier selon le *temps d'adsorption moyen à la surface*  $\tau_a$  : plus le temps est court et moins la dispersion est marquée (exposant  $\alpha$  petit)<sup>22,23</sup>. Ce modèle est vérifié numériquement et expérimentalement dans le cas de la relaxation de l'eau dans un verre colloïdal de fines particules plates (laponites<sup>8</sup>). Dans ce cas, et dans celui de la relaxation de l'eau dans le Vycor<sup>8,11</sup>, il a été montré que la réorientation moléculaire se faisait par diffusion dans le bulk par boucles Browniennes.

- **Conclusions sur la nature du mécanisme de relaxation**

Les lois de puissance mesurées dans les PIs1 et PIs2 ont un exposant  $\alpha$  respectivement égal à 0.69 et 0.55. Elles peuvent donc résulter des mécanismes décrits par le processus RMTD. Si le mécanisme de réorientation par des excursions dans la phase « bulk » entre deux adsorptions de surface successives (BMSD) est envisageable lors de la deuxième phase d'hydratation ( $\lambda > 3-5$ ), il est par contre difficilement acceptable lors de la première phase. En effet, des allers-retours dans le « bulk » ne peuvent se produire, évidemment, que si une phase « bulk » existe, ce qui n'est pas assuré pour  $\lambda < 3-5$  où la spectroscopie infrarouge montre que les molécules d'eau hydratent les groupes polaires. S'il y a diffusion de surface, celle-ci se fait le long de l'interface, par le processus de diffusion normale de surface ou bien par diffusion balistique (mécanisme de Knudsen<sup>24</sup>) à travers la phase gazeuse dans les porosités\*. Comment comprendre alors que la puissance des dispersions soit identique lors des deux phases d'hydratation si le mécanisme de relaxation n'est pas le même ? De plus, comment comprendre la superposition des profils de relaxation lors de la première phase d'hydratation ?

Comme on le voit, il reste donc un certain nombre d'interrogations quant à la nature exacte du mécanisme de relaxation à l'origine des profils de relaxation évoluant en lois de puissance. Même si les analogies avec les études réalisées dans des matrices poreuses sont nombreuses, des précautions doivent être prises avant de conclure sur l'existence d'un mécanisme de relaxation particulier. Du fait de la nature complexe de la structure des PIs, et en particulier de l'existence d'une interface mal définie entre matrice polymère et phase aqueuse<sup>14</sup> (déviations par rapport à la loi de Porod dans les spectres de diffusion aux petits angles, voir Chapitre 1), on ne peut affirmer que le mécanisme RMTD par excursions dans la phase aqueuse gouverne la relaxation intramoléculaire dans les PIs lors de la seconde phase d'hydratation, même si ce mécanisme est le plus probable. De même, on ne peut conclure sur la nature du/des mécanisme(s) de relaxation lors de la première phase d'hydratation.

La réponse à ces questions pourrait être apportée par des simulations numériques. Cependant, on manque à l'heure actuelle de certitudes concernant la morphologie des PIs et notamment la *rugosité de surface*.

---

(22) Levitz, P. *J. Phys. : Condens. Matter* **2005**, *17*, S4059.

(23) Levitz, P.; Korb, J.-P. *Europhys. Lett.* **2005**, *70*, 684.

(8) Levitz, P. *Magn. Res. Imag.* **2003**, *21*, 177.

(11) Levitz, P.; Korb, J.-P.; Petit, D. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 29.

(24) Levitz, P. *Europhys. Lett.* **1997**, *39*, 593.

\* La réponse en terme de profil de relaxation est sujette à études dans ce cas précis de diffusion balistique.

(14) Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33.

### 4.6. Evolution en température

Les profils de relaxation, mesurés en augmentant la température de 25°C à 70°C sont montrés sur la Figure 4.17(a). L'échantillon est un polyimide PI1 hydraté à  $\lambda=9.8$ .

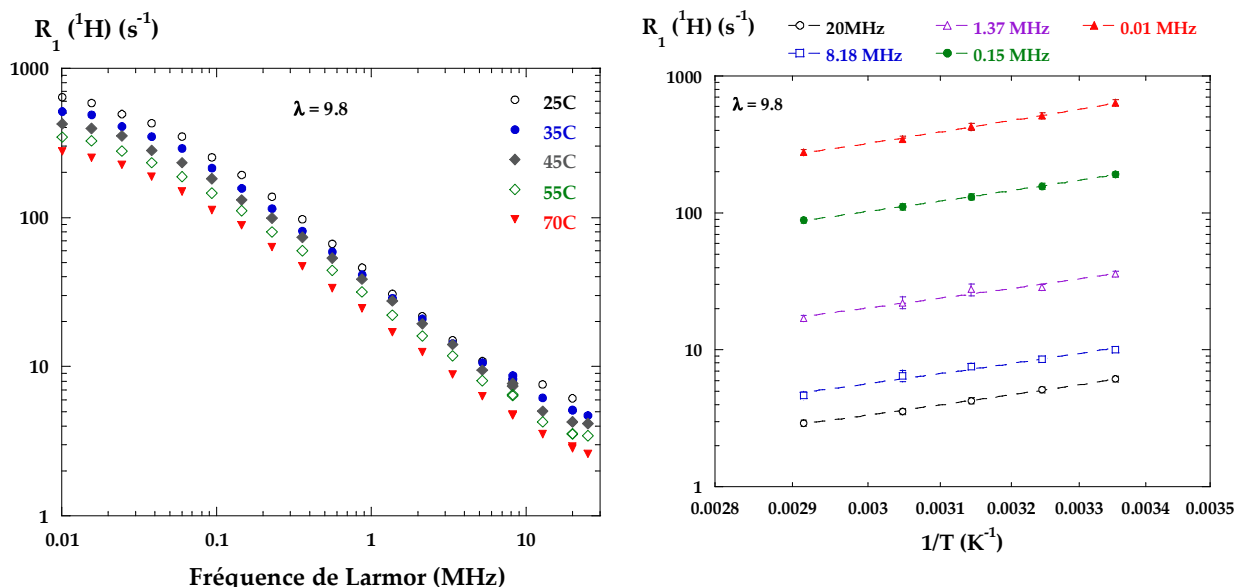


Figure 4.17

(a) : Profils de relaxation de la membrane PI1 à différentes températures.

(b) : Tracé d'Arrhenius de  $R_1(\omega)$  à différentes fréquences.

Les profils sont globalement décalés vers les faibles taux de relaxation lorsque la température augmente. Ce comportement indique une augmentation de la mobilité avec la température. Les profils ne sont pas déformés dans cette représentation logarithmique : la température affecte donc les taux de relaxation de la même manière à toutes les fréquences. Cette observation est mise en relief par le tracé d'Arrhenius de  $R_1(\omega^*)$  pour  $\omega^*$  variant entre 20 et 0.01 MHz (Figure 4.17(b)). Les traits pointillés montrent l'ajustement avec la fonction :

$$R_1(\omega^*) = R_1^* \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

L'énergie d'activation  $E_a$  est constante à la valeur  $E_a = 14.5 \pm 0.02 \text{ kJ/mol}$  et comparable à celle extraite de la même équation d'après les valeurs de  $R_1(T)$  mesurée dans l'eau libre, dans la même gamme de température ( $15.95 \text{ kJ/mol}$ )<sup>25</sup>. L'évolution en température des taux de relaxation est donc beaucoup plus modérée que celle des coefficients de diffusion ( $E_a = 28.6 \text{ kJ/mol}$ ), ce qui encore une fois est une caractéristique des dispersions observées dans les systèmes où les mécanismes de BMSD sont effectifs comme source de réorientation sur la surface des pores<sup>21</sup>.

(25) Simpson, J. H.; Carr, H. Y. *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 1201.

(21) Zavada, T.; Kimmich, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6929.



### 4.7. Evolution en fonction du taux de charge (CEI)

Les profils de relaxation du proton  $R_1(^1H)$  dans différentes membranes PIs complètement hydratées avec  $H_2O$  ( $\lambda = 18-20$ ) sont montrés sur la Figure 4.18(a). Les dispersions des membranes PIs1 et PIs2 hydratées avec  $D_2O$  sont présentées sur la Figure 4.18(b). Les profils présentent toutes les caractéristiques décrites précédemment, à savoir une forte dispersion en loi de puissance sur plus de deux ordres de grandeur en fréquence et des taux de relaxation élevés. Pour les mesures sur le proton, la puissance de la dispersion varie néanmoins en fonction du taux de charge : la dispersion est d’autant moins marquée que la CEI est élevée (Figure 4.18(a) et Figure 4.19). Cette observation peut être mise en parallèle avec la hausse du coefficient d’autodiffusion de l’eau (Chapitre 3), de la conductivité ionique<sup>26</sup>, ainsi qu’avec l’élargissement des spectres de diffusion quasi-élastique des neutrons (Chapitre 2) lorsque le taux de charge de la membrane augmente.

La baisse de la valeur de l’exposant  $\alpha$  peut être comprise qualitativement dans le cadre d’un modèle où le mécanisme RMTD est effectif et qui démontre que  $\alpha$  dépend du *temps d’adsorption moyen à la surface*  $\tau_a$ <sup>22</sup>.  $\alpha$  peut alors décroître continûment entre 1.5 et 0.5 lorsque  $\tau_a$  diminue. Tous les paramètres dynamiques allant dans le sens d’une accélération de la diffusion de l’eau lorsque la CEI augmente, la faible diminution de  $\alpha$  correspondrait alors une baisse du temps d’adsorption  $\tau_a$ . Cependant, ce modèle ne s’applique qu’à des surfaces planes. Or, dans les PIs les interfaces sont certainement rugueuses, ce qui pose la question de la validité de l’application de ce dernier modèle. De plus, on ne sait pas comment varient la rugosité et la géométrie de l’interface en fonction du taux de charge.

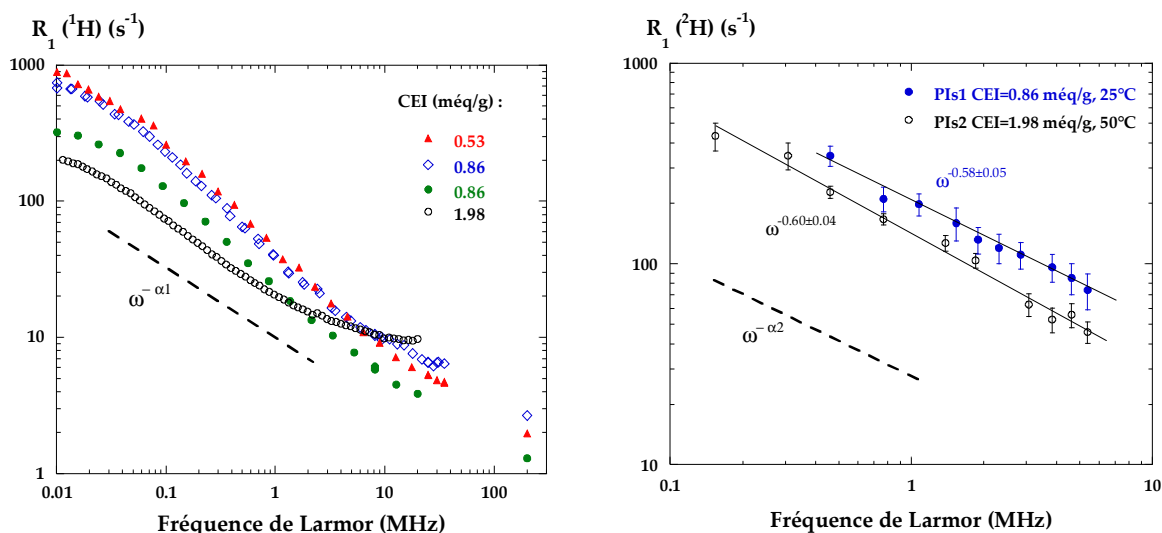


Figure 4.18

(a) : Courbes de dispersion du proton dans les membranes PIs de différente CEI complètement hydratées.  $\alpha 1$  correspond à la puissance des dispersions

(b) : Courbes de dispersion du deuteron dans les membranes PIs1 et PIs2 complètement hydratées.  $\alpha 2$  correspond à la puissance des dispersions.

(26) Blachot, J.-F.; Diat, O.; Putaux, J.-L.; Rollet, A.-L.; Rubatat, L.; Vallois, C.; Müller, M.; Gebel, G. *J. Memb. Sci.* **2003**, *214*, 31.

(22) Levitz, P. *J. Phys. : Condens. Matter* **2005**, *17*, S4059.

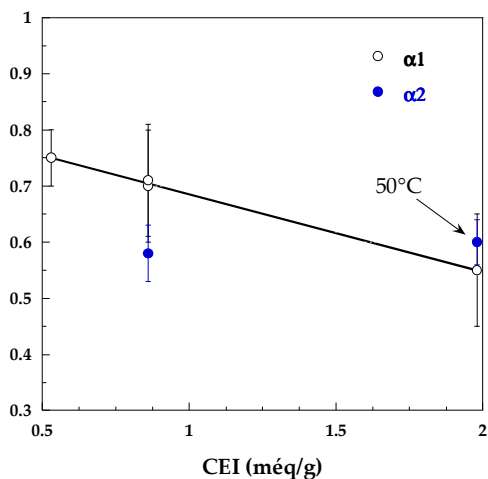


Figure 4.19 : Exposants  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des dispersions du deutéron et du proton dans les polyimides en fonction du taux de charge (CEI).

Remarques :

- les mesures des temps de relaxation  $T_1$  du deutéron sont beaucoup plus délicates que celle du proton. Seule la membrane PIs1 complètement hydratée a pu être mesurée à 25°C. Pour la membrane PIs2 complètement hydratée, une élévation de la température à 50°C a été nécessaire afin d'augmenter les temps de relaxation et rendre possible la mesure ;

- le rapport gyromagnétique  $\gamma$  du noyau du deutérium est environ 6.51 fois plus petit que celui du proton. Le signal RMN, proportionnel à  $\gamma$ , est réduit du même rapport. Le bruit de la mesure est donc beaucoup plus élevé, ce qui conduit à des temps d'expérience beaucoup plus longs et des mesures plus difficiles ;

- la quantité d'eau introduite dans la membrane est faible, au maximum d'environ 30 mg pour les membranes complètement hydratées, ce qui correspond à une concentration massique de  $c \sim 30\%$ . Pour les membranes les moins hydratées  $c \sim 5\%$  dans le cas le plus défavorable : les temps de relaxation deviennent très courts et le signal RMN de plus en plus faible.

Ces différents facteurs nous ont interdit l'accès à la mesure des dispersions du deutéron dans les échantillons partiellement hydratés.

#### 4.8. Résumé

Même si les mécanismes de relaxation des spins nucléaires n'ont pu être déterminés de manière certaine, un certain nombre d'informations a pu être tiré de la mesure des profils de relaxation dans les PIs :

- la forte dispersion des taux de relaxation en fonction du champ magnétique de relaxation est la signature d'une **interaction forte** entre l'eau adsorbée dans la membrane et les sites polaires (groupe ionique + groupes carboxyles / carbonyles) de la matrice. Ce résultat est en accord avec les études réalisées par spectroscopie infrarouge. La forme de raie quadrupolaire indique que l'eau adsorbée présente un faible paramètre d'ordre en relation avec l'ordre structural observé par la RMN du contre ion.

- l'évolution des profils de relaxation lorsque la quantité d'eau augmente dans la membrane reflète les **deux étapes d'hydratation** observées par spectroscopie infrarouge.

- lors de la seconde étape, le glissement des profils de relaxation vers les bas taux de relaxation lorsque  $\lambda$  augmente est compatible avec un modèle d'échange rapide entre deux phases aqueuses à l'intérieur de porosités de la membrane. **L'existence de porosités « rigides »** est donc fortement assise, conformément aux caractérisations de gonflement du système et aux résultats de diffusion de rayonnement aux petits angles (Chapitre 1).

- la superposition des profils de relaxation des deutérons et des protons normalisés par les valeurs « bulk » montre que **la réorientation moléculaire** est à l'origine de la relaxation. La diffusion translationnelle intervient dans cette réorientation à travers les processus de « réorientation par diffusion » (RMTD). La réorientation par excursions dans la phase « bulk » est certainement le mécanisme gouvernant la relaxation lors de la deuxième étape d'hydratation, lorsque l'on peut définir sans ambiguïté une phase « bulk ». La statistique temporelle de la diffusion dans le « bulk » n'est cependant pas connue et sa détermination nécessiterait l'utilisation d'outils numériques.

- l'exposant lié à la dispersion diminue lorsque le taux de charge augmente dans la membrane. Une baisse du temps moyen d'adsorption sur la surface de la matrice pourrait expliquer ce comportement, en relation avec l'augmentation du coefficient d'autodiffusion et de la conductivité ionique (Chapitre 3).

- l'ensemble de ces observations montre que les polyimides sulfonés se comportent comme des matériaux **poreux, rigides et mouillants**. La propriété de mouillabilité est essentielle et gouverne les processus d'adsorption du solvant et ses comportements dynamiques.

- ces résultats sont en accord avec les mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons qui avaient souligné d'une part l'importance de l'interaction avec la matrice (protons « structuraux » immobiles à l'échelle de la picoseconde) et d'autre part l'existence des deux phases d'hydratation, avec un seuil également situé vers  $\lambda \sim 3$ .

## 5. Relaxation RMN de l'eau dans le Nafion

Le phénomène de relaxation RMN des protons de l'eau dans le Nafion est plus complexe que dans les PIs. Nous présentons et discutons dans cette section les résultats des mesures effectuées en fonction de la teneur en eau et de la température. L'ordre d'apparition des résultats correspond à peu de choses près à l'ordre chronologique dans laquelle ils ont été obtenus. Nous avons en effet choisi une présentation *linéaire* qui fait apparaître la *méthodologie* suivie.

Les spectres RMN du proton et du deutéron dans la membrane hydratée avec  $H_2O$  et  $D_2O$  sont tout d'abord présentés (paragraphe 5.1). La réponse en terme de relaxation mesurée sur les membranes n'ayant pas subi le protocole de complexation des éléments paramagnétiques montre ensuite qu'aucune information dynamique ne peut être obtenue à l'aide de la mesure des profils de relaxation sur des échantillons non traités (paragraphe 5.2). Puis, les profils de relaxation du proton et du deutéron, obtenus sur les échantillons « propres » en fonction de  $\lambda$  sont commentés (paragraphe 5.3 et 5.4). La mesure des profils de relaxation des protons résiduels des molécules HOD (protons à l'état dilué) dans les membranes hydratées avec  $D_2O$  montre qu'une part de la relaxation provient de l'interaction dipolaire entre les protons de l'eau et les noyaux de fluor de la matrice polymère (paragraphe 5.5). La contribution à la relaxation due à l'interaction dipolaire intermoléculaire (translation) est ensuite dérivée de la combinaison des mesures précédentes et apporte des informations sur la diffusion de l'eau en relation avec la morphologie de la membrane (paragraphe 5.6). Enfin, l'évolution des profils de relaxation en fonction de la température est décrite (paragraphe 5.7).

### 5.1. Spectres RMN des membranes hydratées avec $H_2O$ et $D_2O$

Le spectre de résonance du proton dans le Nafion hydraté avec  $H_2O$  ne contient qu'une raie unique, de nature liquide, élargie par la résolution du spectromètre, et ce quelle que soit l'hydratation de la membrane. Lorsqu'on retire de l'eau de la membrane, aucun élargissement sensible n'est visible, bien que le temps de relaxation transversal  $T_2$  mesuré par la technique des échos de spin, diminue (Figure 4.24 du paragraphe 5.3). L'inhomogénéité du champ masque cette évolution pour qu'elle soit perceptible sur le spectre de résonance. L'élargissement observé à  $\lambda < 2$  est donc significatif d'un élargissement important de la raie de résonance associée à une réduction importante de la mobilité des molécules d'eau (Figure 4.20(a))

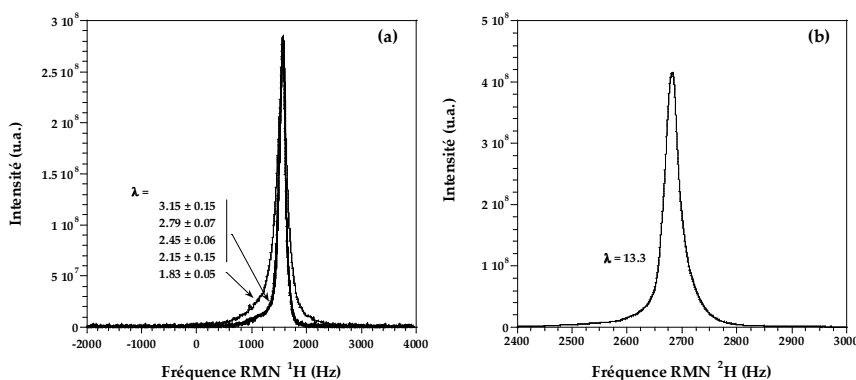


Figure 4.20 : (a) : Spectres RMN de l'eau légère dans le Nafion très peu hydraté, de  $\lambda=3.15$  à  $\lambda=1.83$ . Spectres mesurés à 200 MHz et normalisés à l'intensité maximale. (b) : Exemple de spectre de l'eau lourde dans le Nafion à  $\lambda=13.3$ , mesuré à 61.4 MHz.

### Remarques concernant le spectre proton :

On mesure systématiquement un pied de raie élargi et de forme asymétrique, ce qui signifie qu'il existe une composante supplémentaire, que nous n'avons pas résolue. Il pourrait s'agir :

- (i) des protons des molécules d'EDTA résiduelles qui n'ont pas été éliminées par le rinçage ;
- (ii) de protons de molécules d'eau qui sont non échangeables sur l'échelle de temps de la RMN avec la population principale, par exemple de l'eau de type « structurale ».

Cette dernière observation a été faite récemment par Zhang *et al.*<sup>27</sup> dans le Nafion 117 sec et hydraté. L'étude haute résolution à 400 MHz sous rotation à l'angle magique indique la présence de plusieurs pics de résonance, s'étendant sur près de 10 ppm. Ces pics sont attribués aux contre ions  $H^+$ , aux protons de l'eau d'hydratation dans les clusters ioniques, aux protons non échangeables avec la population principale (protons physiquement isolés) et à des impuretés provenant de la synthèse du polymère. Clairement, même si nos mesures sont moins résolues que celles discutées par les auteurs précédents, nous n'observons pas de structuration marquée du spectre à l'échelle de 10 ppm (soit ici sur 2000 Hz).

Un exemple de spectre de résonance du deutéron est montré sur la Figure 4.20(b) dans le cas du Nafion hydraté avec  $D_2O$  à  $\lambda=13.3$ . Encore une fois, une unique raie de résonance est résolue. Cette observation est vérifiée quelle que soit l'hydratation de la membrane. Contrairement à la situation dans les PIs, *aucun paramètre d'ordre local* n'est donc mis en évidence dans le Nafion.

## 5.2. Relaxation dans les membranes contenant des impuretés paramagnétiques

La présence d'impuretés paramagnétiques est extrêmement gênante lorsque l'on désire effectuer des mesures de relaxation RMN. Dans le Nafion qui n'a pas été lavé par la procédure décrite dans le paragraphe 3.1, la relaxation est pilotée par les impuretés de cuivre comme le montre la grande similitude entre les profils de relaxation de l'eau dans le Nafion non traité et les profils de solutions acides de  $CuCl_2$  (Figure 4.21(a)).

Le Nafion hydraté à  $\lambda=15$  présente le même profil qu'une solution de concentration  $c = 5 \times 10^{-3}$  ions/mol : un large plateau pour les fréquences inférieures à 3 MHz et une décroissance progressive de  $R_1$  aux fréquences supérieures. Notons que la variation du taux de relaxation dans une solution de  $CuCl_2$  est connue pour être proportionnelle à la concentration  $c$ , ce qui est vérifié à chaque fréquence par les mesures faites à trois concentrations différentes (Figure 4.21(b)).

Les effets du confinement sur la dynamique de l'eau sont complètement masqués par la relaxation induite par la présence d'ions paramagnétiques lorsque le Nafion n'est pas lavé par une procédure visant à éliminer toute trace d'impureté. Aucune information n'est alors dérivable des profils de relaxation. La procédure de complexation des ions  $Cu^{2+}$  et des autres types d'ions paramagnétiques présents initialement dans le Nafion est donc absolument nécessaire. Nous verrons dans les paragraphes suivants que la forme des profils ainsi que les valeurs absolues des taux de relaxation en sont profondément modifiées.

---

(27) Zhang, J.; Giotto, M. V.; Wen, W.-Y.; Jones, A. A. *J. Memb. Sci.* **2006**, 269, 118.

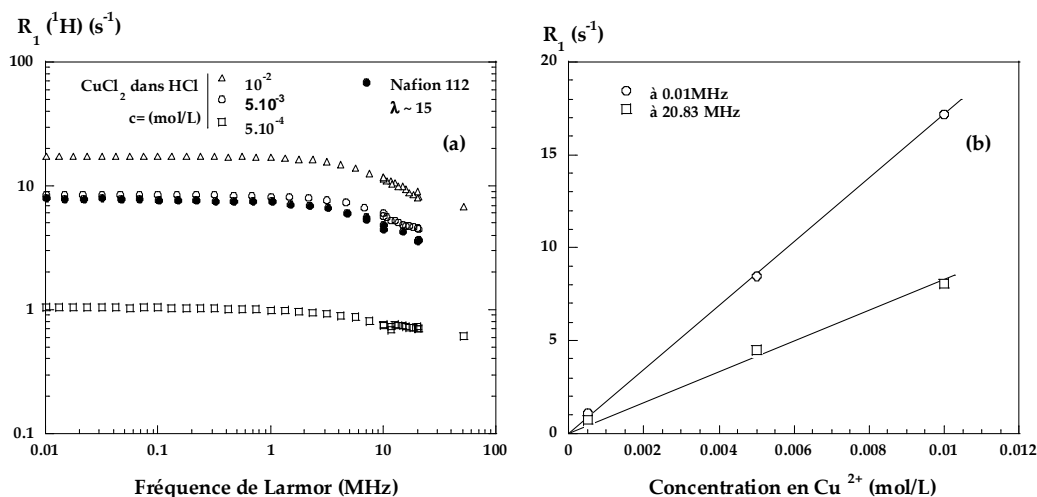


Figure 4.21

(a) : Profils de relaxation du Nafion hydraté à  $\lambda=15$  contenant des impuretés paramagnétiques en grand nombre (ions paramagnétiques non complexés par le lavage à l'EDTA). Le profil est comparé à ceux mesurés sur des solutions contenant des sels de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) à différentes concentrations.

(b) : Evolution du taux de relaxation en fonction de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  des solutions, à 20.83 MHz et 0.01 MHz.

### 5.3. Relaxation des protons et évolution en fonction de l'hydratation

- Profils

Les taux de relaxation des protons dans le Nafion nettoyé de ses impuretés sont beaucoup plus faibles que ceux mesurés dans la membrane non traitée, à  $\lambda$  comparable (voir Figure 4.21(a) ( $\lambda=15$ ) et Figure 4.22(b) ( $\lambda=13.3$ ). Comme attendu, la complexation des ions paramagnétiques a donc eu pour effet d'allonger sensiblement les temps de relaxation. De plus, la forme du profil de relaxation est changée : dans les Nafion purifiés, une dispersion est observée sur toute la gamme de fréquence, de 200 MHz à 0.01 MHz.

L'évolution des profils de relaxation en fonction de l'hydratation  $\lambda$  à 25°C est montrée sur les Figure 4.22(a) et (b) dans des représentations respectivement semi-logarithmiques et bi-logarithmiques. Les mesures sont comparées au profil de l'eau distillée utilisée pour hydrater les échantillons sur la figure (b). Pour l'eau distillée, on ne mesure pas de dispersion et le taux de relaxation moyen vaut  $R_1^{bulk} = 0.354 \pm 0.025 \text{ s}^{-1}$  à 25°C.

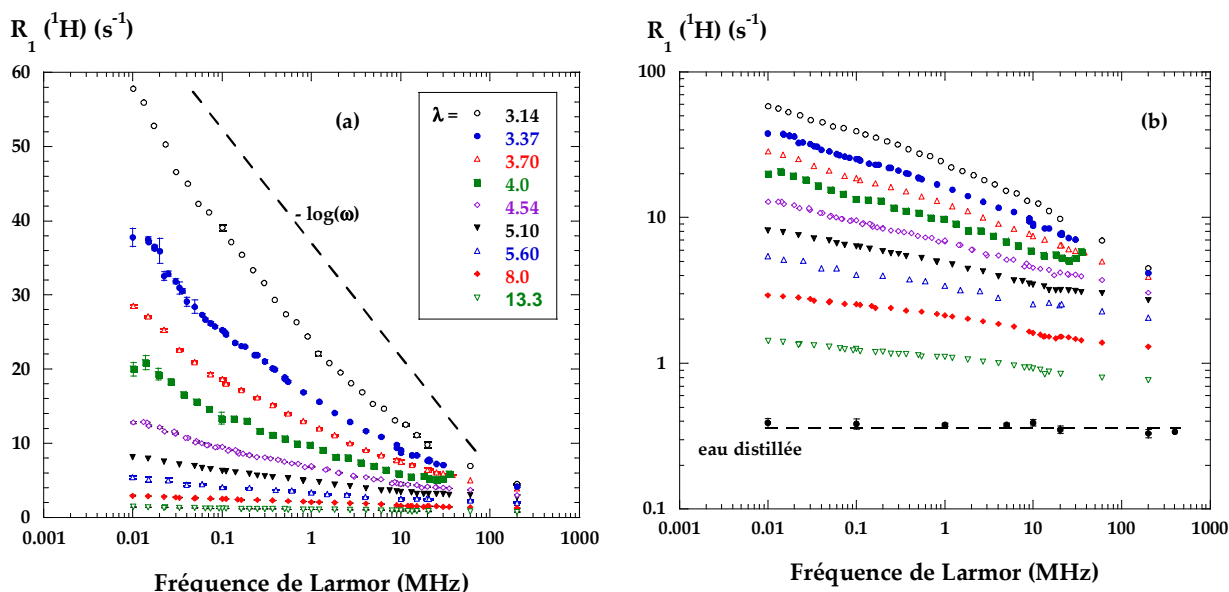


Figure 4.22

(a) : Profils de relaxation des protons de l'eau dans le Nafion en fonction de la teneur en eau  $\lambda$ . Echelle semi-logarithmique. (b) : Echelle bi-logarithmique.

Les profils présentent plusieurs caractéristiques :

(i) *La dispersion est peu marquée de manière générale.* Le rapport entre le plus grand taux de relaxation (à 0.01 MHz) et le plus bas (à 200 MHz) varie de 2.7 ( $\lambda = 13.3$ ) à 12.9 ( $\lambda = 3.14$ ). Pour comparaison, ce rapport varie entre 300 et 50 dans les PIs, selon le taux de charge et l'hydratation. *L'interaction entre l'eau et la surface polymérique est donc faible.* Cette observation est en accord avec les études par spectrométrie infrarouge qui ne révèlent pas d'interaction entre l'eau et la matrice perfluorée<sup>28</sup>. La forme des dispersions traduit donc le caractère *non mouillant* du Nafion.

(ii) *Les taux de relaxation diminuent quand  $\lambda$  augmente* et ce, à toutes les fréquences. De plus, *la dispersion est d'autant moins marquée que  $\lambda$  est grand* : lorsque la quantité d'eau augmente dans l'échantillon, les dispersions s'aplatissent et se rapprochent de la courbe mesurée dans l'eau libre. Le comportement de l'eau dans le Nafion se rapproche donc de celui de l'eau « bulk » lorsque la membrane est saturée. Ceci est en accord avec :

- les mesures QENS (Chapitre 2) ;
- les mesures de  $D_s$  par RMN (Chapitre 3) ;
- les études par infrarouge<sup>28,29</sup>.

(iii) *Les dispersions suivent une loi proche de  $R_1(\omega) \approx -a \log(\omega)$*  avec un coefficient  $a$  qui diminue fortement pour  $3.14 < \lambda < 5.1$ , puis plus modérément pour  $\lambda > 5.1$ . Ce type de dépendance est donc très différent de ce qui a été observé dans les PIs. *Interpréter une telle loi n'est pas possible à ce stade.* En effet, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la relaxation du proton dans les échantillons hydratés avec  $H_2O$  résulte des interactions dipolaires *intra* ET *intermoléculaires*. Pour extraire les informations intermoléculaires, autrement dit les

(28) Falk, M. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1495.

(29) Iwamoto, R.; Oguro, K.; Sato, M.; Iseki, Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6973.

informations sur les mouvements de translation des spins les uns par rapport aux autres, il nous faut au préalable évaluer la part des mouvements de rotation ou de réorientation (partie intramoléculaire de la relaxation) à la relaxation totale. Pour cela, nous avons mesuré les profils de relaxation du deutéron dans des membranes hydratées avec  $D_2O$  (paragraphe 5.4).

- Evolution à fréquence fixe

Le tracé des taux de relaxation en fonction de  $1/\lambda$  pour plusieurs fréquences différentes est montré sur la Figure 4.23(a) et (b) sur des échelles linéaires et semi-logarithmiques respectivement. Les valeurs sont comparées au taux de relaxation de l'eau  $R_1^{bulk}$ , placé à l'abscisse  $1/\lambda = 0$ . Les observations du point (ii) sont ici particulièrement mises en valeur, avec un taux de relaxation qui augmente lorsque  $\lambda$  diminue. Cette augmentation est d'autant plus élevée que la fréquence du champ de relaxation est faible, ce qui revient à dire que la dispersion est d'autant plus marquée que  $\lambda$  est faible.

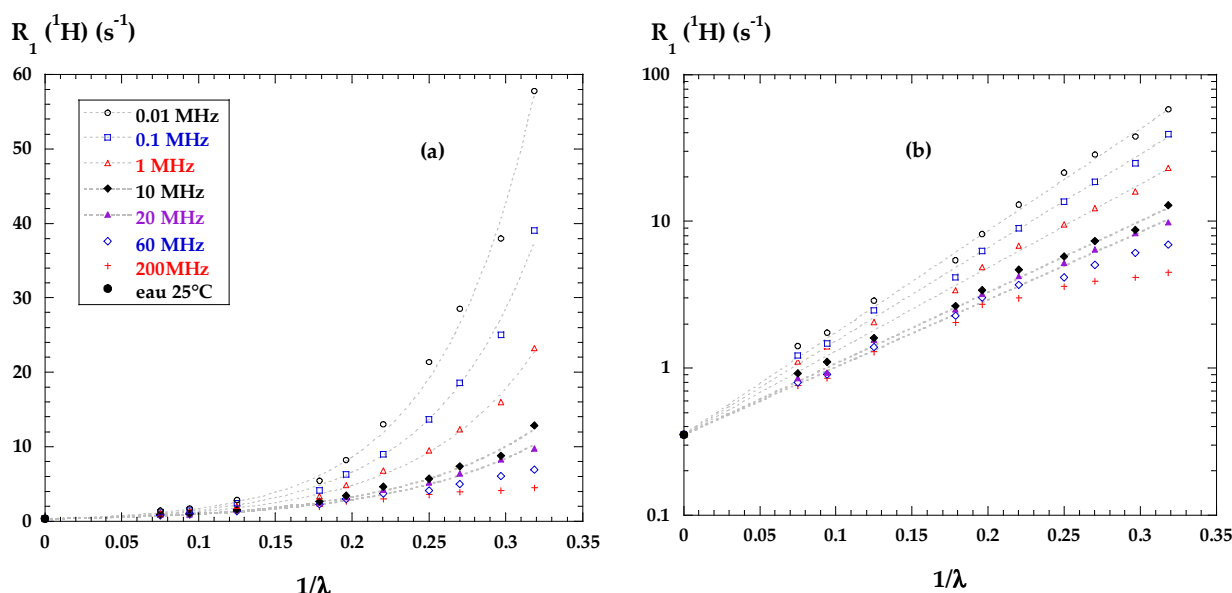


Figure 4.23

(a) : Taux de relaxation des protons de l'eau dans le Nafion à différentes fréquences du champ de relaxation en fonction de  $1/\lambda$ . Echelle linéaire. (b) : Echelle semi-logarithmique.

Les traits pointillés représentent les ajustements des courbes par l'équation  $R_1(\lambda) = 0.354 \exp(c / \lambda)$  où  $c$  est une constante.

La loi de variation de  $R_1(\lambda)$  à fréquence donnée n'est pas une forme simple. En particulier, elle ne suit pas la loi d'échange rapide [ $R_1(\lambda) = b + c / \lambda$ ] appliquée dans les PIs (équation (4-15)). La tendance est proche de la loi exponentielle  $R_1 = R_1^{bulk} \times \exp(c / \lambda)$  où  $c$  est une constante et  $R_1^{bulk} = 0.354$  la valeur moyenne mesurée dans l'eau libre. L'eau libre apparaît donc toujours comme la limite de  $R_1(\lambda)$  à  $\lambda$  infini. La tendance exponentielle est cependant perdue à haute fréquence pour les plus faibles valeurs de  $\lambda$  (Figure 4.23(b) à 60 et 200 MHz). Les mesures des taux de relaxation  $R_1$  et  $R_2$ , sur une gamme plus étendue de teneur en eau, à 200 MHz et 20 MHz (Figure 4.24), montrent qu'à haute fréquence  $R_1(\lambda \rightarrow 0)$  atteint la valeur maximale du



taux de relaxation à  $\omega_0/2\pi = 200 \text{ MHz}$ . Cette propriété est significative d'une dynamique moléculaire de temps caractéristique  $\tau_c$  tel que  $\omega_0\tau_c \approx 1$ . Nous en concluons qu'il existe un temps caractéristique de la dynamique moléculaire de l'eau à température ambiante, et pour  $\lambda < 3$ , de l'ordre de  $\tau_c \approx 1 \text{ ns}$ , valeur bien inférieure à celle de l'eau liquide ( $\approx 1 \text{ ps}$ ).

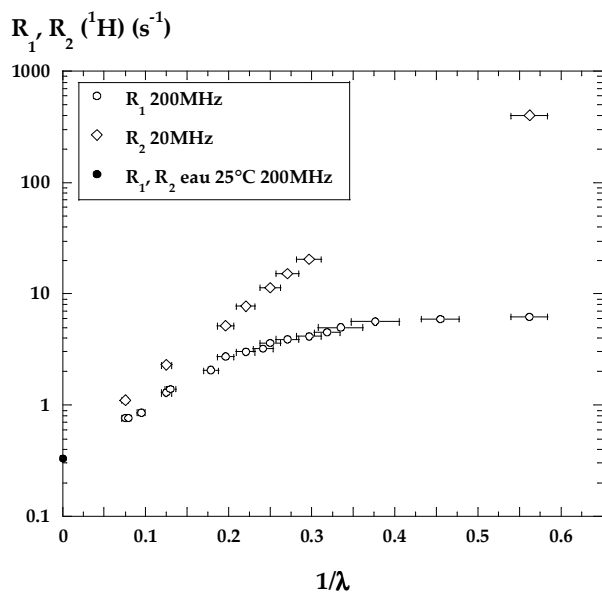


Figure 4.24 : Taux de relaxation  $R_1$  et  $R_2$  en fonction de  $1/\lambda$ , respectivement à 200 MHz et 20 MHz.

Les valeurs de  $R_2 = 1/T_2$  sont mesurées à 20 MHz (Bruker Minispec) avec la séquence CPMG\* (le principe de la mesure est présenté dans l'Annexe 3). On remarque que les temps de relaxation transversaux de l'eau  $T_2$  sont longs ( $> 50 \text{ ms}$  pour  $\lambda > 3$ ), avec une variation d'une décade entre  $\lambda = 3$  et  $\lambda = 1.8$ . Pour les grandes valeurs de  $\lambda$ ,  $R_2$  tend vers  $R_1$  pour atteindre les conditions du rétrécissement extrême de l'eau liquide à  $1/\lambda = 0$  pour lesquelles  $R_1(200\text{MHz}) \approx R_2(20\text{MHz})$ .

#### 5.4. Relaxation des deutérons dans les membranes hydratées avec $D_2O$

L'objectif des mesures des profils de relaxation des deutérons est d'évaluer la part de la relaxation due à l'interaction dipolaire intramoléculaire dans les profils des protons que nous avons présentés précédemment. Il est en effet nécessaire de séparer les contributions afin de pouvoir proposer une interprétation des mécanismes.

La mesure requiert de connaître la quantité de deutérons présents dans les échantillons, mais également la quantité de protons résiduels, afin d'évaluer correctement la teneur en eau ( $\lambda$ ). Elle nécessite également d'évaluer le bruit de la mesure RMN et d'en tenir compte dans l'évaluation des temps de relaxation.

- **Quantité de protons et de deutérons**

La série de membranes Nafion préparée pour ces mesures est composée de huit échantillons de concentration massique  $c$  comprise entre  $c=5.8 \%$  et  $c=24 \%$ . La quantité d'eau lourde est

\* Carr Purcell Meiboom Gill

déterminée par pesée et par la mesure du signal RMN des noyaux  $^2H$ . Les échantillons, avant d'être hydratés avec  $D_2O$ , sont séchés à l'étuve selon la procédure décrite dans le paragraphe 3.2. Il reste cependant dans chaque échantillon des résidus de protons. Leur nombre est déterminé par la mesure du signal RMN des noyaux  $^1H$ . Les masses équivalentes en  $H_2O$  et en  $D_2O$ , les concentrations massiques et les nombres de molécules par site ionique sont répertoriés dans le Tableau 4.4. La masse d'un échantillon « sec » est typiquement de 510 mg à 550 mg pour  $3.4 < \lambda < 7$  et de 360 mg pour les échantillons hydratés à  $\lambda = 13.4$  et 17. Le nombre moyen de molécules d'eau légère est très faible, de l'ordre de  $\lambda_{H_2O} = 0.2$  par site ionique, sauf dans l'échantillon N°2 où  $\lambda_{H_2O} = 2.54$ .

N°	$m_{H_2O}(RMN)$ (mg)	$c_{H_2O}(RMN)$ (%)	$\lambda_{H_2O}$	$m_{D_2O}(RMN)$ (mg)	$c_{D_2O}(RMN)$ (%)	$\lambda_{D_2O}$
1	1.70	0.466	0.286	113.11	23.757	17.14
2	14.8	3.988	2.539	68.60	16.146	10.59
3	6.44	1.130	0.698	64.35	10.249	6.28
4	3.04	0.555	0.341	57.02	9.489	5.77
5	2.17	0.394	0.242	48.15	8.066	4.82
6	1.45	0.282	0.172	36.53	6.641	3.91
7	1.54	0.291	0.179	33.80	6.027	3.53
8	1.90	0.350	0.214	31.67	5.524	3.22

N°	$m_{D_2O}(pesée)$	$c(pesée)$ (%)	$\lambda(pesée)$	$\lambda_{H_2O} + \lambda_{D_2O}$
1	112.12	23.598	17.00	17.424
2	87.20	19.663	13.46	13.129
3	72.10	11.344	7.04	6.979
4	56.80	9.460	5.75	6.108
5	47.10	7.897	4.71	5.067
6	38.50	6.976	4.12	4.085
7	35.25	6.27	3.68	3.706
8	33.10	5.760	3.36	3.431

**Tableau 4.4: Quantités d'eau lourde et de résidus de protons contenus dans chaque échantillon préparé pour les mesures de relaxation sur le noyau  $^2H$ .**

- **Correction du bruit de la mesure**

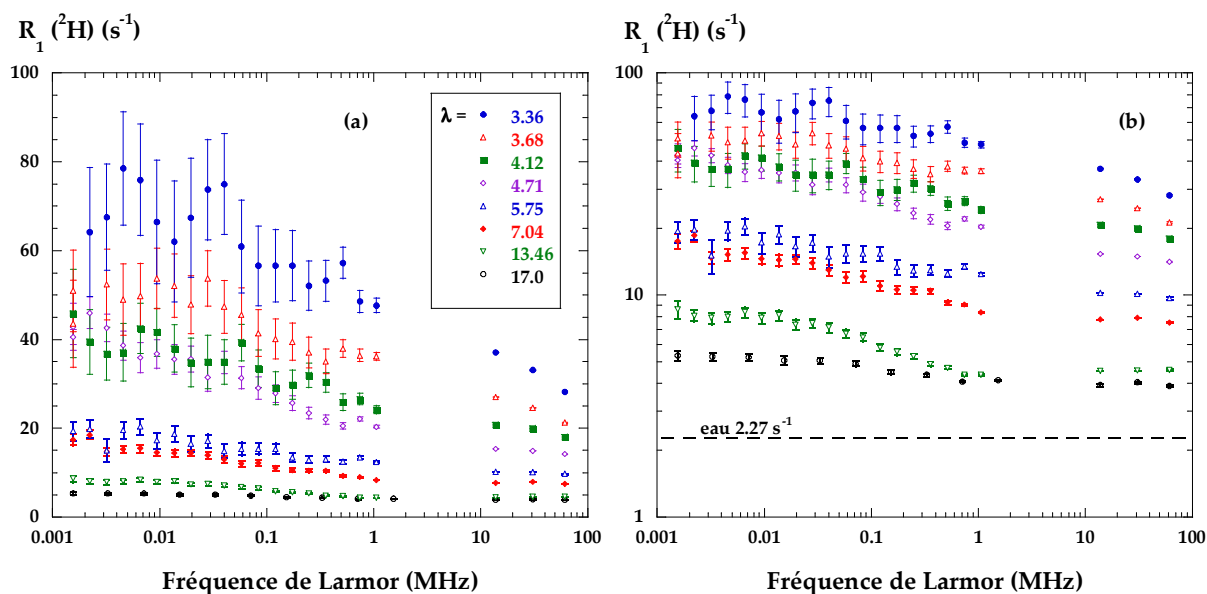
La mesure des temps de relaxation  $T_1$  dans les échantillons deutérés sur le relaxomètre est plus délicate que dans les échantillons protonés à cause du rapport  $\gamma(^1H)/\gamma(^2H) = 6.51$ . Ceci est d'autant plus vrai que les concentrations en eau lourde sont petites. Le signal étant faible même pour les plus grands  $\lambda$ , le bruit de la mesure RMN ne peut plus être négligé. Il est corrigé lors de chaque expérience de mesure de  $T_1$  selon la procédure décrite dans l'Annexe 3.

- **Profils de relaxation du deutéron et évolution en fonction de  $\lambda$**

L'évolution des profils de relaxation du deutéron en fonction de  $\lambda$  sont montrés sur la Figure 4.25(a) et (b) dans les représentations semi-logarithmiques et bi-logarithmiques respectivement. (Les valeurs de  $\lambda$  reportées sont celles de l'évaluation par pesée.) Les dispersions sont

mesurées sur le relaxomètre entre  $1.55 \times 10^{-3}$  MHz et 1.5 MHz, et complétées à haut champ par des mesures sur les spectromètres à champs fixe (13.8 MHz, 30.7 MHz et 61.4 MHz).

Forme et amplitudes. Les courbes sont *peu dispersives* (le rapport entre les taux de relaxation maximum et minimum varie entre 1.7 et 2.5 selon l’hydratation) et l’évolution générale en fonction de  $\lambda$  est la même que lors des mesures sur les protons : le taux de relaxation baisse à toutes les fréquences lorsque  $\lambda$  augmente et la dispersion se rapproche du profil plat de l’eau libre lorsque la membrane est saturée d’eau, sans toutefois l’atteindre.



**Figure 4.25** (a) : Profils de relaxation des deutérons de l’eau lourde dans le Nafion en fonction de la teneur en eau  $\lambda$ . Echelle semi-logarithmique. (b) : Echelle bi-logarithmique. La valeur du taux de relaxation de l’eau libre est indiquée par un trait pointillé.

Comportement à haute fréquence. La variation de  $R_1(^2\text{H})$  à haute fréquence en fonction de  $\lambda$  renseigne sur les propriétés rotationnelles de l’eau à l’échelle moléculaire.

Sous l’approximation du rétrécissement extrême\* ( $\omega\tau_r \ll 1$  et  $R_1 \propto \tau_r$ ), le rapport  $R_1(^2\text{H}) / R_1(\text{bulk})$  où  $R_1(\text{bulk})$  est le taux de relaxation de l’eau lourde libre est égal au rapport des temps de corrélation rotationnels  $\tau_r / \tau_r(\text{bulk})$ .

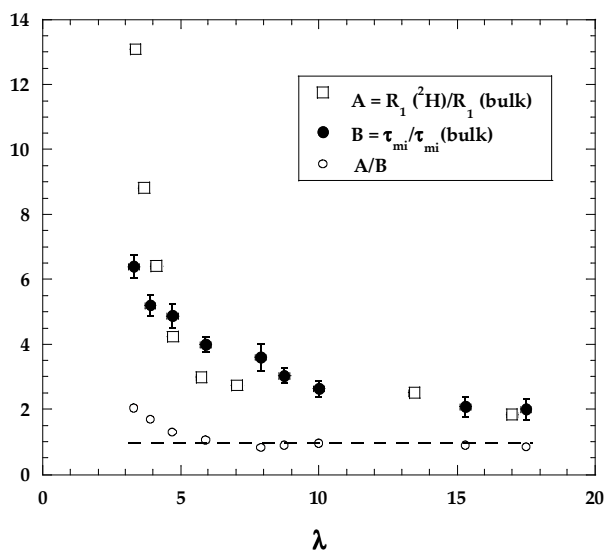
L’évolution du taux de relaxation  $R_1(^2\text{H})$  mesuré à 61.4 MHz, normalisé à la valeur du taux de relaxation de l’eau deutérée  $R_1(\text{bulk}) = 2.27 \text{ s}^{-1}$ , est tracée sur la Figure 4.26. Les données RMN sont comparées à l’évolution du temps de résidence  $\tau_{mi}$  (temps élémentaire de la diffusion) tirée de l’analyse des spectres QENS (Chapitre 2), normalisée par la valeur de  $\tau_{mi}$  déterminée dans l’eau libre à  $20^\circ\text{C}$ <sup>30</sup>.

L’évolution des temps caractéristiques RMN et QENS en fonction de l’hydratation sont très similaires, et les normalisations par les valeurs « bulk » sont très proches l’une de l’autre. Les mesures de relaxation RMN à haut champ nous permettent donc d’obtenir des informations dynamiques à l’échelle moléculaire. La variation de  $R_1(^2\text{H})$  traduit alors le *ralentissement du*

\* La dispersion observée à faible  $\lambda$  entre 10 et 100 MHz montre que cette approximation n’est valide en toute rigueur que pour les forts taux d’hydratation où  $R_1$  est indépendant de la fréquence d’observation.

(30) Teixeira, J.; Bellissent-Funel, M.-C.; Chen, S.-H.; Dianoux, A. J. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1913.

*mouvement de rotation de l'eau* lorsque l'hydratation baisse dans le système. Ce résultat est conforme aux mesures de Zawodzinski *et al.*<sup>31</sup>. La décroissance du taux de relaxation est très forte pour les faibles teneurs en eau, puis beaucoup plus modérée pour  $\lambda > 6$ .



**Figure 4.26**

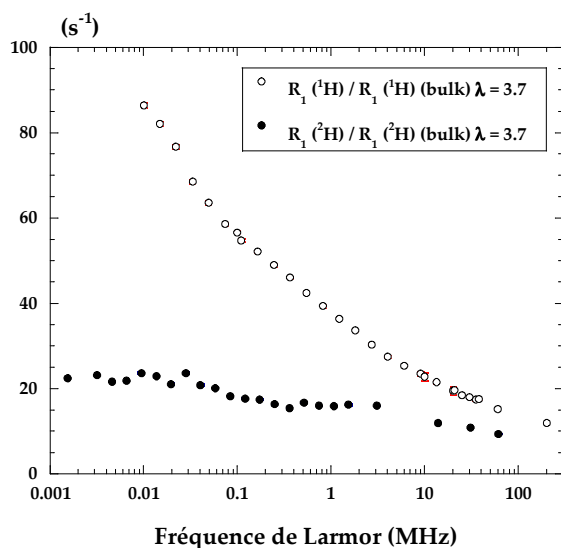
**A :** Taux de relaxation du deuteron  $R_1(^1H)$  à 61.4 MHz dans le Nafion hydraté avec  $D_2O$  en fonction de  $\lambda$ . Les mesures sont normalisées à la valeur de  $R_1(\text{bulk})=2.27 \text{ s}^{-1}$ .

**B :** Temps de résidence  $\tau_{mi}$  obtenu par l'analyse des données QENS (Chapitre 1), en fonction de  $\lambda$ , normalisé par la valeur  $\tau_{mi}(\text{bulk})$  dans l'eau libre à 20°C (référence 30).

Le rapport A/B, constant et proche de 1 pour  $\lambda > 5$ , montre que les deux techniques permettent l'accès aux temps élémentaires de la dynamique de l'eau.

• Contribution de la réorientation moléculaire dans les profils de relaxation des protons

Les profils du proton et du deuteron, normalisés aux taux de relaxation de l'eau légère ( $R_1(^1H)(\text{bulk}) = 0.33\text{s}^{-1}$ ) et lourde ( $R_1(^2H)(\text{bulk}) = 2.27\text{s}^{-1}$ ), sont comparés sur la Figure 4.27 pour les échantillons hydratés à  $\lambda=3.7$ . On observe que, contrairement au cas des PIs, la courbe de dispersion normalisée obtenue avec le deuteron est très différente de celle obtenue avec le proton, ce qui signifie que la réorientation moléculaire modulant l'interaction dipolaire intramoléculaire n'est pas la contribution principale à la relaxation. *La différence entre les deux profils prouve qu'il existe au moins un autre mécanisme de relaxation.*



**Figure 4.27 :** Profils de relaxation du proton  $R_1(^1H)$  et du deuteron  $R_1(^2H)$  normalisés aux valeurs des taux de relaxation mesurés respectivement dans l'eau légère ( $R_1(^1H)(\text{bulk}) = 0.33\text{s}^{-1}$ ) et dans l'eau lourde ( $R_1(^2H)(\text{bulk}) = 2.27\text{s}^{-1}$ ).

(31) Zawodzinski, T. A.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041.

• **Soustraction de la composante de la relaxation des protons due à l'interaction dipolaire intramoléculaire**

***Principe de la soustraction.*** L'évolution en fréquence des taux de relaxation des deutérons est difficilement exploitable en elle-même. Les mesures sont en effet bruitées et les profils très peu dispersifs. Cependant ces mesures nous sont utiles puisque elles nous permettent de soustraire la contribution des mouvements de rotation ou de réorientation aux profils de relaxation de l'eau légère.

Nous avons vu au paragraphe 1.3 que le taux de relaxation  $R_1(^2H)$  s'écrit en fonction des densités spectrales  $I(\omega)$  :

$$R_1(^2H) = H_Q^2 [I(\omega) + 4I(2\omega)]$$

$$\text{avec } H_Q^2 = \frac{3}{80} \left( \frac{eV_{zz}Q}{\hbar} \right)^2 \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right).$$

De même la contribution intramoléculaire  $R_1(^1H)_{\text{intra}}$  au taux de relaxation total du proton  $R_1(^1H)$  s'écrit en fonction des mêmes densités spectrales :

$$R_1(^1H)_{\text{intra}} = H_D^2 [I(\omega) + 4I(2\omega)]$$

$$\text{où } H_D^2 = \frac{3}{20} \left( \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3} \right)^2 \text{ est la valeur de l'interaction dipolaire.}$$

$$\text{D'où } R_1(^1H)_{\text{intra}} = \frac{H_D^2}{H_Q^2} R_1(^2H).$$

Cette dernière équation, appliquée à la molécule d'eau, avec la distance entre protons  $r = 1.51 \text{ \AA}$ ,  $\left( \frac{eV_{zz}Q}{\hbar} \right) = 263 \text{ kHz}$  et  $\eta = 0.11$  donne :

$$R_1(^1H)_{\text{intra}} = \frac{1}{14.5} R_1(^2H)$$

La contribution intermoléculaire à la relaxation proton totale est obtenue par soustraction aux profils protons des profils deutérons pondérés du facteur 14.5 :

$$R_1(^1H)_{\text{inter}} = R_1(^1H) - R_1(^1H)_{\text{intra}} = R_1(^1H) - \frac{R_1(^2H)}{14.5}$$

**Remarques :**

- Cette soustraction manipule des mesures qui sont réalisées sur deux séries d'échantillons différentes (les membranes hydratées avec  $H_2O$  d'une part, les membranes hydratées avec  $D_2O$  d'autre part). Le degré d'hydratation des membranes doit être identique pour que cette soustraction ait un sens, ce qui souligne l'importance de la détermination précise et du contrôle des valeurs de  $\lambda$ .

- La soustraction des profils est réalisée sur la gamme de fréquence commune aux deux noyaux, entre 0.01 MHz et 61.4 MHz.

**Exemples.** La procédure de soustraction est illustrée sur la Figure 4.28(a), (b) où sont tracés ensemble les profils deutérons, protons, et la soustraction correspondante pour deux hydratations représentatives. La contribution de la composante intramoléculaire à la relaxation proton totale est d'autant plus faible que le taux d'hydratation est petit.

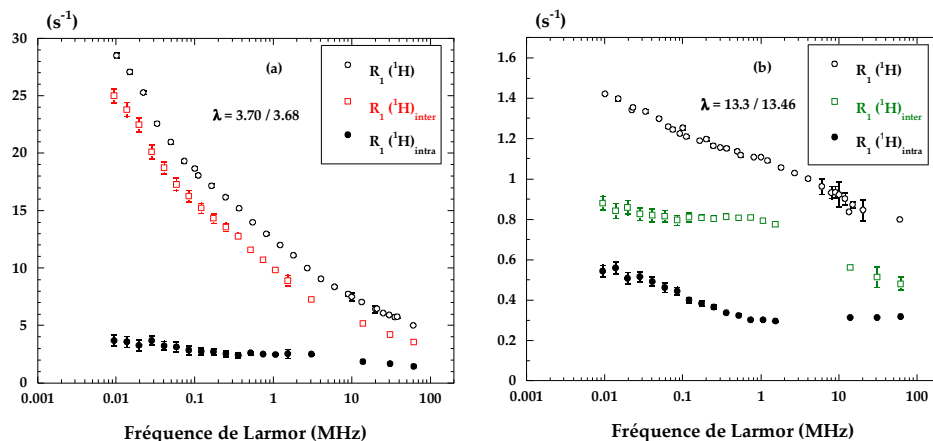


Figure 4.28 : Profils de relaxation du proton, du deuteron (corrigés du rapport entre les interactions quadrupolaires et dipolaires) et de la soustraction entre les deux.

(a) : à  $\lambda=3.7$

(b) : à  $\lambda=13.3$

**Résultats.** L'évolution de  $R_1(^1H)_{inter}$  en fonction de l'hydratation est montrée sur la Figure 4.29.

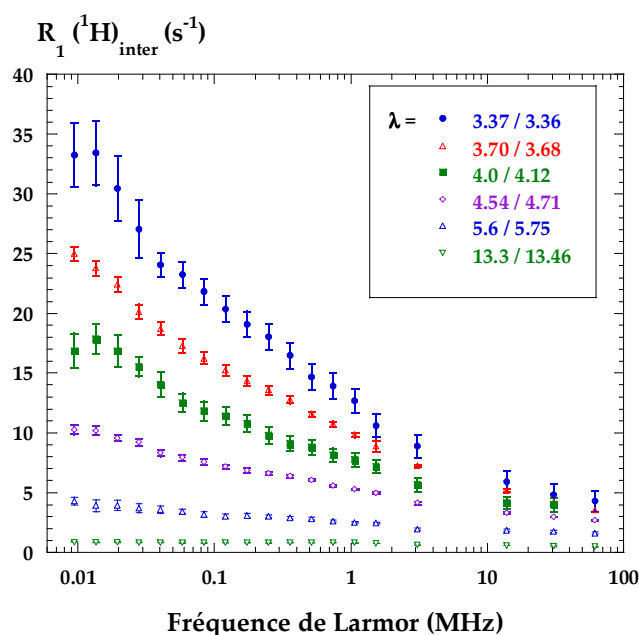


Figure 4.29 : Soustraction des profils de relaxation des protons dans l'eau légère et dans l'eau lourde, corrigés du rapport des interactions dipolaires et quadrupolaire. La soustraction fait apparaître la contribution dipolaire intermoléculaire à la relaxation totale des protons.

Les profils soustraits présentent les mêmes caractéristiques que les profils de la Figure 4.22(a) et ont en particulier une forme identique. **C'est donc la composante dipolaire intermoléculaire qui donne leur forme aux profils de relaxation.**

Ces données sont relativement propres malgré l'effet de propagation du bruit dû à la soustraction. La forme et l'amplitude de  $R_1(^1H)_{inter}$  ont été obtenus sur une très large gamme de fréquences, et sur toute la gamme d'hydratation 3.3-13.5. Dans ce jeu de courbes de dispersion, nous avons isolé le signal qui nous intéresse. Toutefois, l'interprétation n'est pas simplifiée pour autant. Effectivement, la composante intermoléculaire peut avoir plusieurs origines. Elle peut être due à la modulation par le mouvement de diffusion des molécules

d'eau de l'interaction dipolaire H-H entre protons appartenant à des molécules différentes, et donc porter l'information dynamique qui nous intéresse ici. Mais elle peut également résulter de l'interaction dipolaire H-F entre les protons et les noyaux de fluor appartenant à la matrice polymère. La présence des noyaux de fluor de la matrice du Nafion pourrait donc influencer la relaxation des protons. Avant de conclure sur la nature des mécanismes de relaxation des protons dans le Nafion, il faut donc évaluer au préalable l'importance d'une éventuelle relaxation dont la matrice serait la cause. C'est l'objectif des mesures de la relaxation des résidus de protons dans les membranes hydratées avec l'eau lourde.

### 5.5. Relaxation des protons dans les membranes hydratées avec $D_2O$

Dans les échantillons hydratés avec  $D_2O$ , il reste une faible quantité de protons, de l'ordre de 0.3 à 1% en masse, ce qui représente entre 1 et 5 mg en molécules  $H_2O$  équivalentes. Les molécules d'eau qui contiennent des protons sont alors sous la forme  $H-O-D$  en raison de l'échange chimique entre protons et deutérons. Les conséquences de cette dilution sont doubles :

- l'interaction dipolaire intramoléculaire est éteinte ;
- l'interaction dipolaire  $H-H$  est éteinte.

En l'absence d'autres sources de relaxation, le taux de relaxation des protons résiduels est donc théoriquement très faible puisque la dilution enlève la grande majorité des sources de relaxation. Dans l'eau lourde par exemple, le taux de relaxation des protons est mesuré à  $0.124 \pm 0.015 \text{ s}^{-1}$  ( $T_1 \approx 8.06 \text{ s}$ ) pour concentration en protons résiduels d'environ 1%. A cet état de dilution, la relaxation des protons peut être sensiblement affectée par la présence d'impuretés, comme l'oxygène dissous dans le liquide.

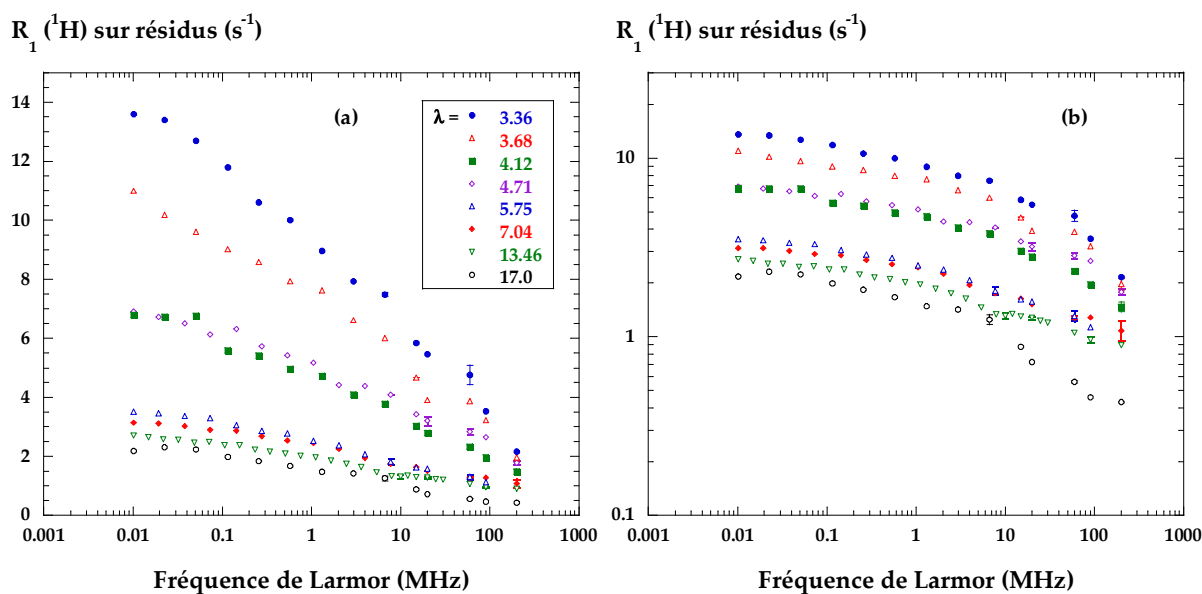
Ayant éliminé les sources de relaxation que nous avons mis en évidence lors des mesures précédentes, la relaxation des protons dans les échantillons hydratés avec l'eau lourde est donc imputable à la modulation par le mouvement de translation de l'eau de l'interaction dipolaire intermoléculaire  $^1H-^{19}F$ . La mesure des profils de dispersion des résidus de protons est donc une sonde directe de l'existence ou non d'une interaction proton-fluor.

Les profils de relaxation des protons résiduels sont tracés sur la Figure 4.30(a), (b) en représentations semi-logarithmiques et bi-logarithmiques respectivement. Les profils ont été étendus à hautes fréquences par des mesures sur les spectromètres à champ fixe à 60, 90 et 200 MHz.

La relaxation longitudinale des protons résiduels reste monoexponentielle, ainsi que celle des fluors de la matrice, mesurée à 60 MHz ( $R_1(^{19}F) \approx 2.8 \text{ s}^{-1}$  quelque soit le taux d'hydratation, en accord avec Mac Millan *et al.*<sup>(4)</sup>) : il n'existe donc **pas de relaxation croisée** entre les deux noyaux.

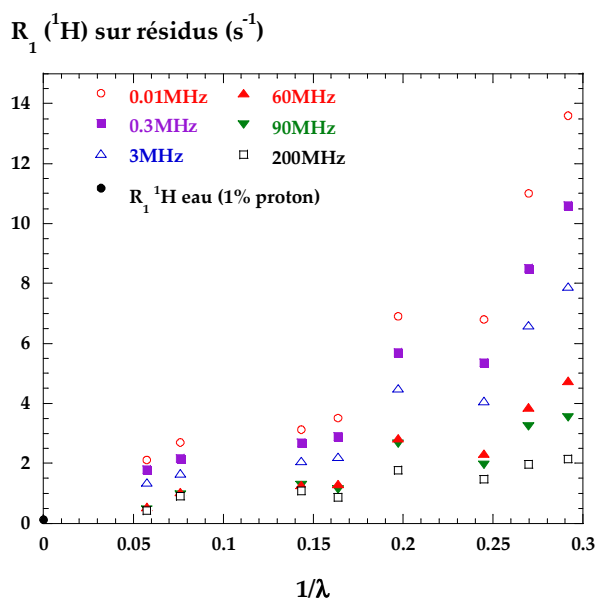
---

(4) MacMillan, B.; Sharp, A. R.; Armstrong, R. L. *Polymer* **1999**, *40*, 2471.



**Figure 4.30 :**  
**(a) : Profils de relaxation des protons résiduels en fonction de l'hydratation totale de la membrane. Echelle semi-logarithmique.**  
**(b) : Echelle bi-logarithmique.**

Les taux de relaxation diminuent globalement avec  $\lambda$ , d'abord fortement pour les faibles hydratations, puis plus modérément, et la dispersion est d'autant moins marquée que  $\lambda$  est grand. L'évolution des taux de relaxation à fréquence fixe en fonction de  $1/\lambda$  est tracée sur la Figure 4.31. Le point noir représente sur cette figure le taux de relaxation de l'eau contenant environ 1% de protons.



**Figure 4.31 : Evolution des taux de relaxation des protons résiduels dans les échantillons hydratés avec  $D_2O$  en fonction de  $1/\lambda$  où  $\lambda$  représente l'hydratation totale de la membrane ( $H_2O + D_2O$ ).**

La comparaison des données des figures Figure 4.29 et Figure 4.30 montre que la part de la relaxation dipolaire intermoléculaire due à l'interaction H-F représente une contribution importante de la relaxation dipolaire intermoléculaire totale. Lorsque la quantité d'eau augmente dans l'échantillon, l'interaction avec la matrice devient la cause dominante de la relaxation intermoléculaire totale sur toute la gamme de fréquence.



Ayant identifié et mesuré la contribution de l'interaction avec la matrice, nous pouvons soustraire cette contribution au signal intermoléculaire pour obtenir les profils de relaxation dus exclusivement à l'interaction dipolaire intermoléculaire  $H-H$ . Ces profils, enfin, contiennent les informations sur la translation des molécules d'eau en relation avec la géométrie du matériau.

### 5.6. Relaxation due à l'interaction dipolaire intermoléculaire $H-H$

- **Evaluation de  $R_1^{inter}(H-H)$**

Au terme des séries d'expériences et des manipulations de données décrites précédemment, nous sommes parvenus à mettre au point un protocole permettant d'isoler la composante  $[R_1^{inter}(H-H)]$ . Pour évaluer ce terme, il nous faut donc effectuer l'opération suivante :

$$R_1^{inter}(H-H) = R_1(^1H) - R_1(^1H)_{intra} - R_1^{inter}(H-F) \approx R_1(^1H) - \frac{R_1(^2H)}{14.5} - [R_1(^1H) \text{ sur résidus}] \quad (4-16)$$

A fréquence donnée, l'évolution de  $[R_1(^1H) \text{ sur résidus}]$  en fonction de  $\lambda$  est très bruitée. La forme des dispersions étant similaire pour les différents taux d'hydratation, nous avons construit un profil moyen  $\overline{R_1(^1H)}_{résidus}(\omega)$  avec une barre d'erreur telle que tous les profils expérimentaux vérifient, quelque soit  $\lambda$  :

$$[R_1(^1H) \text{ sur résidus}](\omega) = \frac{\overline{R_1(^1H)}_{résidus}(\omega)}{\lambda}$$

Pour l'opération de soustraction, nous prenons comme valeurs de  $R_1^{inter}(H-F)(\omega)$  le rapport  $\frac{\overline{R_1(^1H)}_{résidus}(\omega)}{\lambda}$ .

Les profils de relaxation  $R_1(^1H)$ ,  $R_1(^1H)_{intra}$  et  $R_1^{inter}(H-F)$  sont tracés sur la Figure 4.32 pour les échantillons préparés à l'hydratation moyenne  $\lambda = 3.4$ . Sur la même figure est tracé  $R_1^{inter}(H-H)$ , obtenu à partir de l'équation (4-16). Cette figure résume les différentes composantes à la relaxation que l'on a identifiées dans le Nafion faiblement hydraté. On constate que :

- La contribution intermoléculaire  $H-H$  domine à basse fréquence, en dessous de  $\sim 1$  MHz.
- La forme de la dispersion est peu altérée par rapport à celle du profil de la mesure  $^1H$  initiale. En particulier, le taux de relaxation garde une *progression logarithmique* en fréquence en dessous de  $\omega \approx 3$  MHz.

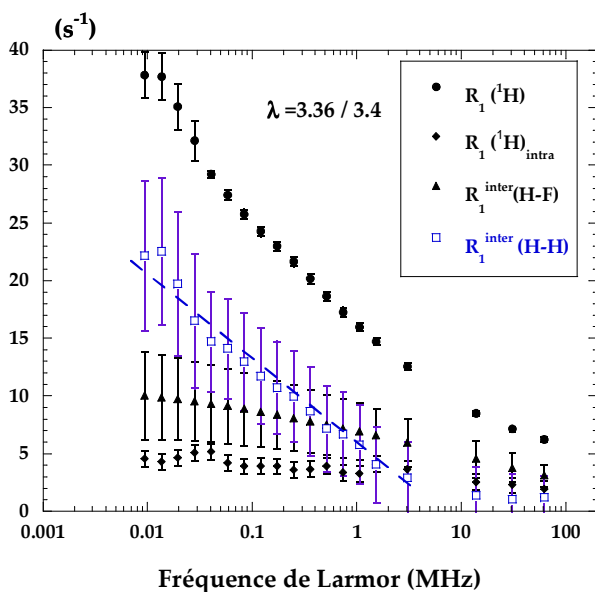


Figure 4.32 : Evolution de  $R_1(^1H)$ ,  $R_1(^1H)_{intra}$ ,  $R_1^{inter}(H-F)$  et de  $R_1^{inter}(H-H)$  calculé par (4-16). Exemple à  $\lambda=3.4$ .

L'évolution de  $R_1^{inter}(H-H)$  en fonction du degré d'hydratation de la membrane Nafion est tracée sur la Figure 4.33 pour  $\lambda = 3.37, 3.70, 4.0, 4.54$  et  $5.6$ .

Pour les hydratations supérieures,  $R_1^{inter}(H-H)$  est très faible, voire nul à toutes les fréquences. Les barres d'erreur sont trop importantes (parfois supérieures à 100%) pour que l'évaluation de  $R_1^{inter}(H-H)$  ait un sens.

Les barres d'erreurs associées aux mesures sont évidemment très grandes, par suite des deux opérations de soustractions successives. Cependant, on observe clairement que :

- (i) les profils de dispersion varient suivant le gonflement ;
- (ii) toutes les dispersions suivent une progression logarithmique en fréquence en dessous de  $\omega \approx 3\text{ MHz}$  ;
- (iii) La dispersion est d'autant moins marquée que la quantité d'eau augmente dans le système.

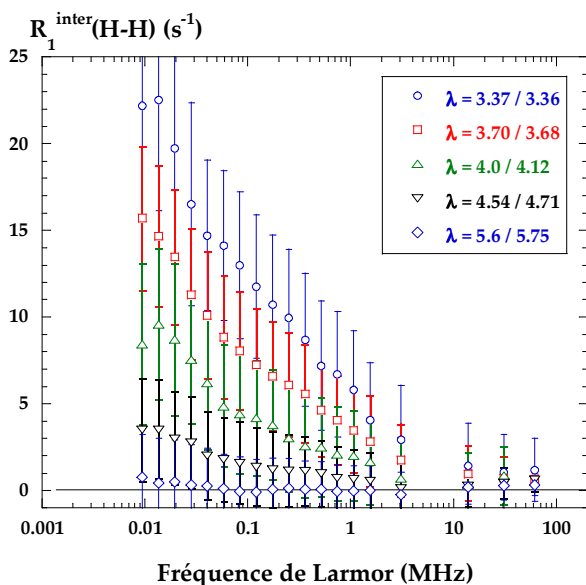


Figure 4.33 : Evolution de  $R_1^{inter}(H-H)$  en fonction de  $\lambda$ .

• **Interprétation**

**Un comportement logarithmique de  $R_1^{inter}$  à basse fréquence suggère une interprétation dans le cadre d’une diffusion translationnelle en géométrie bidimensionnelle** <sup>32,33</sup>.

Nous proposons d’analyser les profils précédents à l’aide d’un modèle de relaxation dipolaire par diffusion translationnelle d’un fluide non mouillant dans un espace bidimensionnel <sup>34</sup>. Le choix de ce modèle se justifie d’une part par les faibles interactions entre l’eau et la matrice du Nafion et d’autre part par l’interprétation de certaines études structurales conduisant à l’existence d’une organisation bidimensionnelle locale (Chapitre 1).

Le modèle de relaxation considère la diffusion du fluide entre deux plans séparés par une distance  $d$  (Figure 4.34). Les principales prédictions de ce modèle sont les suivantes :

(i) A basse fréquence, le profil de relaxation évolue de façon logarithmique avec la fréquence pour les faibles valeurs de  $d$ . Lorsque  $d$  augmente, la dispersion tend peu à peu vers un plateau significatif d’une diffusion à trois dimensions.

(ii) Les taux de relaxation sont plus grands dans l’espace confiné que dans le « bulk ».

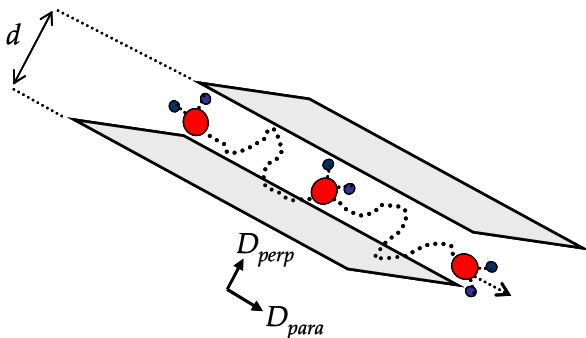
(iii) Le taux de relaxation, à fréquence donnée, varie proportionnellement à  $1/d^2$  si le coefficient de diffusion  $D_{para}$  est constant (indépendant de  $d$ ).

(iv) Les valeurs de  $T_2$  et de  $T_{1\rho}$  sont plus faibles que celles de  $T_1$  dans la limite du rétrécissement extrême.

Le modèle donne l’expression de la composante dipolaire intermoléculaire de la relaxation  $R_1^{inter}$  :

$$R_1^{inter} = \frac{\pi\gamma^4\hbar^2}{80} \frac{\sigma}{d^2\delta^2} \tau_{para} \left\{ \begin{aligned} &3\ln\left(1 + \frac{1}{(\omega\tau_{para})^2}\right) + 12\ln\left(1 + \frac{1}{4(\omega\tau_{para})^2}\right) \\ &+ 2\left(1 + \frac{d^2}{\delta^2}\right) \left[ 5 + \omega\tau_{para} \left( \arctan(\omega\tau_{para}) + 8\arctan(2\omega\tau_{para}) - \frac{9\pi}{2} \right) \right] \end{aligned} \right\} + C \quad (4-17)$$

où  $\delta$  est la distance d’approche minimale entre deux molécules qui diffusent,  $\sigma$  est une densité de spins par unité de surface,  $\tau_{para} = \frac{\delta^2}{D_{para}}$  et  $C$  est une constante. La constante  $C$  devient négligeable pour les grands rapports  $d/\delta$  <sup>34</sup>.



**Figure 4.34 : Diffusion translationnelle à deux dimensions décrite dans le modèle de Korb *et al.*  $d$  est la distance entre plans,  $D_{para}$  et  $D_{perp}$  les coefficients de diffusion, respectivement parallèlement et perpendiculairement aux surfaces des plans.**

(32) Avogadro, A.; Villa, M. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2359.

(33) Fries, P. H. *J. Phys. France* **1981**, *42*, 257.

(34) Korb, J.-P.; Xu, S.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2411.

Les données de la Figure 4.33 vérifient les points (i) et (ii). Le point (iv) est également vérifié par les mesures de Mac Millan *et al.*<sup>4</sup>. Cette étude, commentée dans le Chapitre 1, montre en effet que les valeurs de  $T_1$  sont plus élevées que celles de  $T_2$  et  $T_{1\rho}$  dans la limite du rétrécissement extrême. Les auteurs ont interprété ce résultat par la présence probable d'un mécanisme de relaxation supplémentaire à basse fréquence. *L'existence de ce mécanisme est prouvée par nos mesures.*

Point (iii). La distance  $d$  est ici *identifiée à la distance interagrégats dans le Nafion*, mesurée à partir de la position du pic ionomère sur les spectres de diffusion aux petits angles (voir le Chapitre 1 et la Figure 2.34 du Chapitre 2).  $d$  est calculée pour chaque valeur de  $\lambda$  par l'ajustement  $d = 0.815 + 0.88 \times \lambda$ . Sur la Figure 4.35 sont tracés les taux de relaxation  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  en fonction de  $1/d^2$  pour différentes fréquences (0.01 MHz, 0.08 MHz, 1.07 MHz, 30.7 MHz et 61.4 MHz). L'absence de proportionnalité montre que les taux de relaxation à fréquence fixe ne sont pas déterminés par la seule distance entre plans : le ralentissement de la mobilité de l'eau observée par QENS et par RMN à gradient de champ doit être pris en compte. L'objectif de la simulation vise à rechercher les valeurs de  $D_{\text{para}}$  pouvant rendre compte de l'ensemble des dispersions de la Figure 4.33.

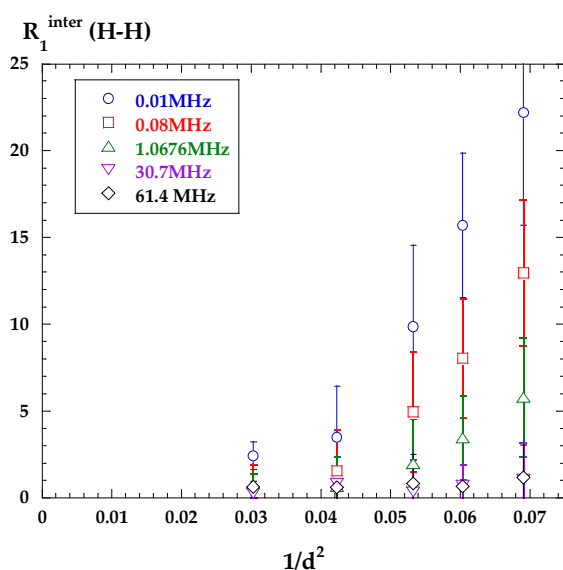


Figure 4.35: Taux de relaxation  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  tracés en fonction de  $1/d^2$ .

Les taux de relaxation  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  sont confrontés aux profils calculés à partir de l'équation (4-17) sur la Figure 4.36. Les ajustements sont réalisés en fixant la distance d'approche minimale  $\delta$  à la distance moyenne entre oxygènes dans l'eau bulk, soit  $\delta = 2.75 \text{ \AA}$  et la distance interagrégats  $d$ .  $C$  est déterminé par les taux de relaxation à haut champ. L'ordre de grandeur de  $\tau_{\text{para}}$ , (et par conséquent celui de  $D_{\text{para}}$ ) est fixé par le domaine de fréquence intermédiaire entre la dispersion plateau à haute fréquence et la dispersion logarithmique à basse fréquence. L'ensemble des quatre courbes simulées est ajusté aux valeurs expérimentales par le facteur  $\sigma$ . Ces dispersions de relaxométrie ayant été obtenues à des taux d'hydratation  $\lambda$  supérieurs au taux seuil  $\lambda = 1.5$ , nous supposons la densité de spin  $\sigma$  indépendante de  $\lambda$ .

(4) MacMillan, B.; Sharp, A. R.; Armstrong, R. L. *Polymer* **1999**, *40*, 2471.

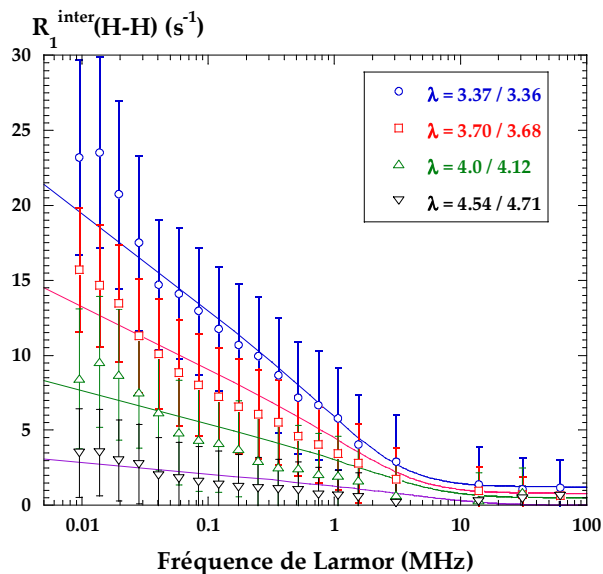


Figure 4.36 : Résultats des ajustements de  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  avec le modèle de relaxation dipolaire par translation à deux dimensions (équation (4-17)).

Les paramètres des ajustements sont rassemblés dans le Tableau 4.5

$\lambda$	$\sigma$ (spins/cm <sup>2</sup> )	$d$ (Å)	$\delta$ (Å)	$C$ (s <sup>-1</sup> )	$D_{\text{para}}$ (cm <sup>2</sup> /s)
3.37 / 3.36	$1.21 \times 10^{18}$	3.8	2.75	1.23	$2.52 \times 10^{-8}$
3.70 / 3.68	$1.21 \times 10^{18}$	4.07	2.75	0.81	$3.29 \times 10^{-8}$
4.0 / 4.12	$1.21 \times 10^{18}$	4.33	2.75	0.51	$5.04 \times 10^{-8}$
4.54 / 4.71	$1.21 \times 10^{18}$	4.86	2.75	0	$1.08 \times 10^{-7}$

Tableau 4.5 : Paramètres des ajustements de  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  par l'équation (4-17).

La proportionnalité entre le taux de relaxation à fréquence donnée et la variable  $1/(d^2 D_{\text{para}})$  est représentée Figure 4.37(a) pour les basses fréquences. L'évolution de  $D_{\text{para}}$  est tracée sur la Figure 4.37(b) ; les valeurs obtenues sont comparées à celles du coefficient de diffusion  $D_s$  mesuré par RMN à gradient de champ pulsé (Chapitre 2). Les coefficients de diffusion obtenus par simulation des profils et les valeurs mesurées par RMN diffèrent d'un ordre de grandeur, **mais avec des variations relatives du même ordre.**

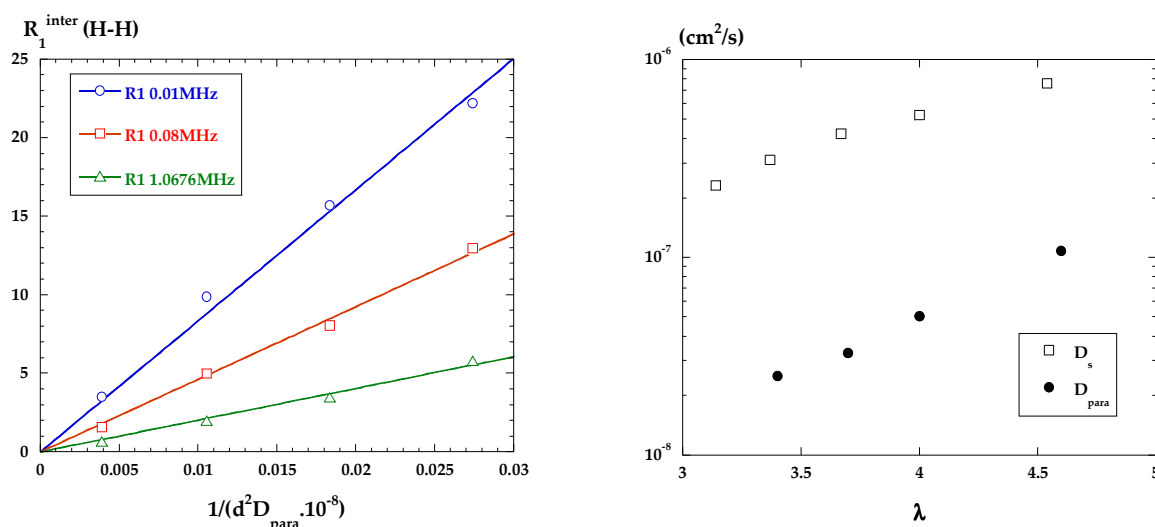
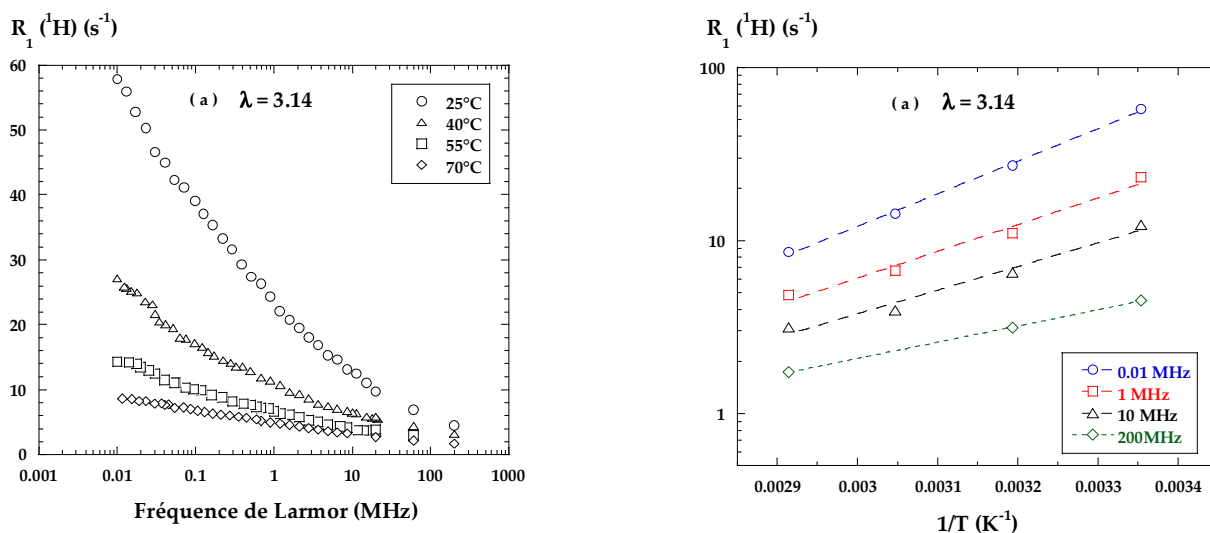


Figure 4.37 (a) : Tracé de  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  à fréquence fixe en fonction de  $1/(d^2 D_{\text{para}} \times 10^{-8})$ . (b) : Comparaison des coefficients de diffusion  $D_{\text{para}}$ , tiré de l'ajustement de  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  et de  $D_s$ , mesuré par RMN à gradient de champ pulsé.

A ce stade de l'interprétation, nous retenons que sur le domaine de fréquence où la dispersion du taux de relaxation d'origine intermoléculaire est effective, sa dépendance est logarithmique, en relation avec une diffusion bidimensionnelle à deux dimensions. La variation de la pente logarithmique est raisonnablement décrite à partir des variations relatives de la distance interagrégats et du coefficient de diffusion. Cependant la fréquence d'apparition du régime logarithmique est décalée vers les basses fréquences vis-à-vis de celle attendue à partir des valeurs expérimentales du coefficient d'autodiffusion.

### 5.7. Evolution en température

Les profils de relaxation ont été mesurés pour différentes températures, entre 25°C et 70°C (Figure 4.38, à gauche). Un tracé d'Arrhenius des taux de relaxation permet d'extraire une énergie d'activation « effective » à chaque fréquence de mesure. Les tracés d'Arrhenius correspondants aux fréquences 0.01 MHz, 1 MHz, 10 MHz et 200 MHz sont tracés sur la Figure 4.38, à droite.



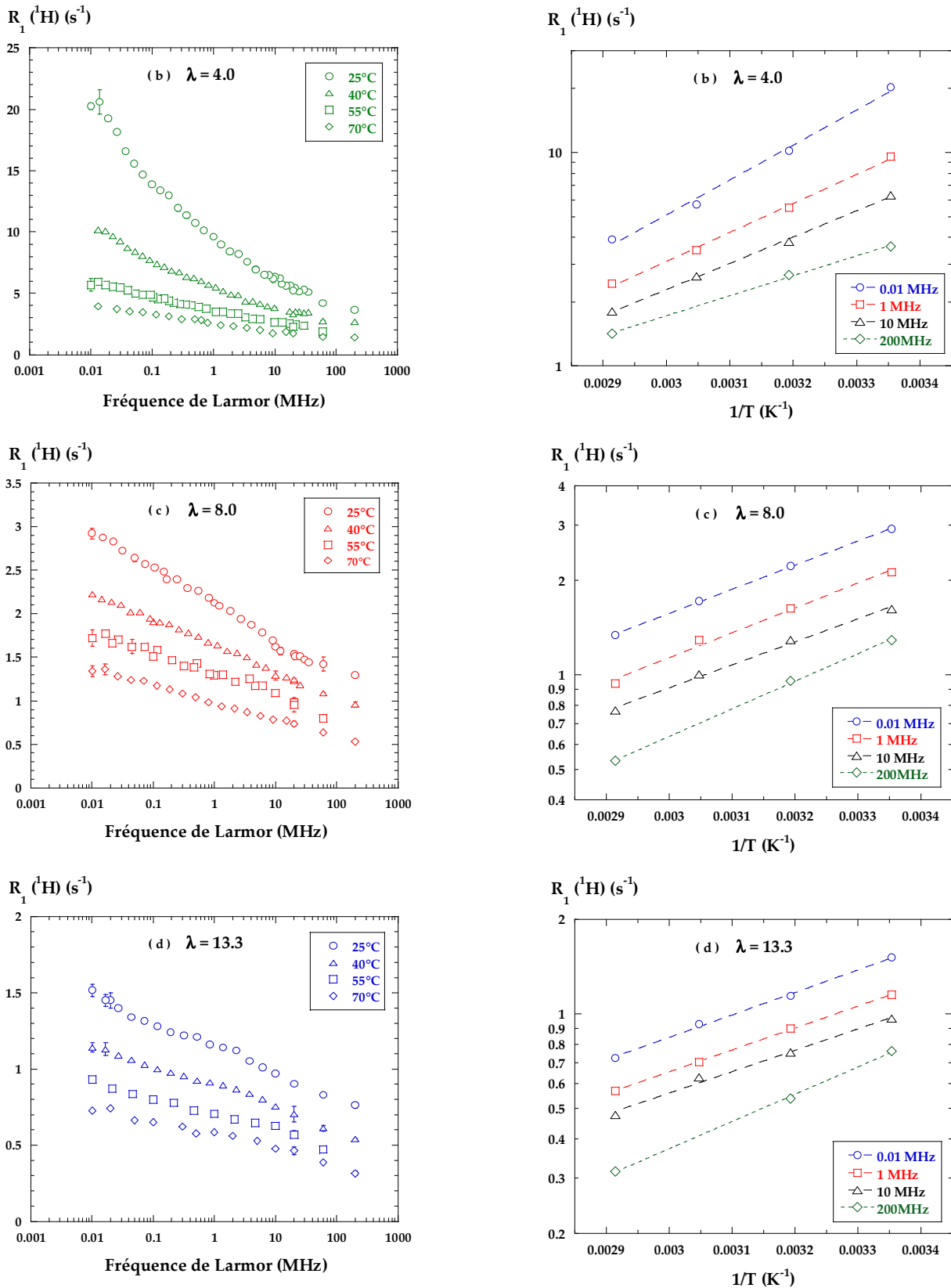


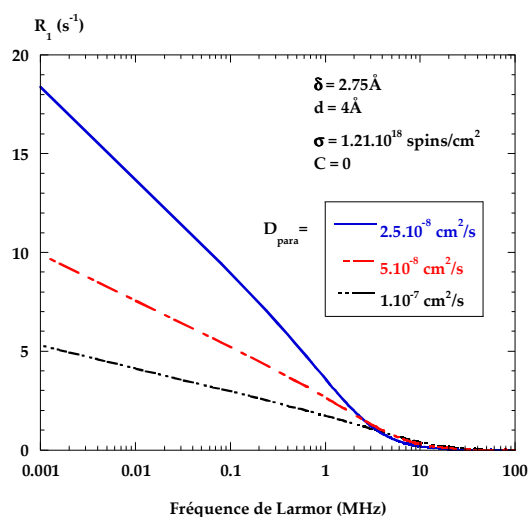
Figure 4.38

A gauche : Profils de relaxation du proton en fonction de la température, à 25, 40, 55 et 70°C, pour (a)  $\lambda = 3.14$ , (b)  $\lambda = 4.0$ , (c)  $\lambda = 8.0$  et (d)  $\lambda = 13.3$ .

A droite : Tracé d'Arrhenius des taux de relaxation pour différentes fréquences, (a)  $\lambda = 3.14$ , (b)  $\lambda = 4.0$ , (c)  $\lambda = 8.0$  et (d)  $\lambda = 13.3$ .

A faible taux d'hydratation, l'évolution des profils de relaxation lorsque la température augmente est similaire à celle observée lorsque le taux d'hydratation augmente à température donnée. Par exemple, la diminution du taux de relaxation pour  $\lambda = 3.14$  entre 25 et 70°C est comparable à celle observée à température ambiante lorsque  $\lambda$  croît de 3.14 à 5.1 (Figure 4.22). De plus, pour  $\lambda = 3.14$  et 4.0, la variation relative du taux de relaxation à basse fréquence est proche (de l'ordre de  $5 \pm 1$ ) de la variation relative du coefficient de diffusion aux mêmes taux d'hydratation (Figure 3.11). En supposant que l'espace interlamellaire reste sensiblement constant en fonction de la température (ce qui est en accord avec les études structurales<sup>35</sup>), le seul paramètre dépendant de T intervenant dans l'expression de  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  (équation (4-17)) est le coefficient de diffusion  $D_{\text{para}}$ .

Une simulation des profils de relaxation effectuée avec  $\delta = 2.75 \text{ \AA}$ ,  $d = 4 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 1.21 \times 10^{18} \text{ spins/cm}^2$  et  $C=0$ , pour  $D_{\text{para}} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , et  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  est reportée sur la Figure 4.39. Le faisceau de profils obtenus est qualitativement représentatif de ceux déterminés expérimentalement à  $\lambda = 3.1$  et 4.0 pour lesquels la composante intermoléculaire H-H domine.



**Figure 4.39 :** Simulation de l'équation (4-17) pour différentes valeurs de  $D_{\text{para}}$ , avec  $\delta = 2.75 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 1.21 \times 10^{18} \text{ spins/cm}^2$ ,  $C=0$  et  $d = 4 \text{ \AA}$  (gardé constant).

L'ajustement des profils n'est pas possible directement car la composante dipolaire intermoléculaire  $R_1^{\text{inter}}(H-H)$  n'a pas été extraite. Il aurait fallu pour cela mesurer à chaque température les profils de relaxation des deutérons et des protons résiduels dans les échantillons hydratés avec  $D_2O$ . Lorsque l'on se trouve dans le régime de diffusion bidimensionnelle, la variation en température des taux de relaxation dépend de la fréquence de la mesure. En accord avec le modèle, elle est d'autant plus grande que la fréquence est basse (Figure 4.38 (a) et (b)).

Les valeurs de l'énergie d'activation à basse fréquence (Figure 4.40) sont proches de celles relatives au coefficient de diffusion (Chapitre 3, Figure 3.11(b)). Pour  $\lambda = 8.0$  et 13.3, il n'y a pas de dépendance en fréquence de l'énergie d'activation et les valeurs sont proches de celle de l'eau à l'état bulk. Ce résultat renforce l'analyse des profils à température ambiante où une composante intermoléculaire H-H significative n'est dégagée que pour les faibles taux d'hydratation ( $\lambda < 5.6$ ).

(35) Rollet, A.-L.; Gebel, G.; Simonin, J.-P.; Turq, P. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 548.



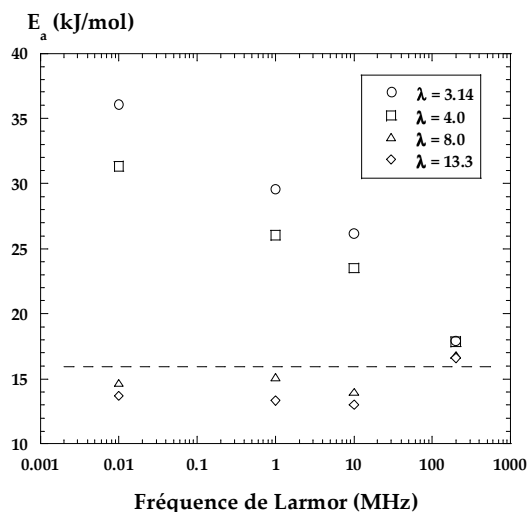


Figure 4.40 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence de Larmor, pour  $\lambda = 3.14, 4.0, 8.0$  et  $13.3$ . Le trait pointillé correspond à l'énergie d'activation obtenue à partir des données de  $R_1^{bulk}(^1H)$  mesurées dans la même gamme de température ( $15.95 \text{ kJ/mol}$ )<sup>25</sup>

### 5.8. Résumé

De l'étude de la relaxation des protons de l'eau dans le Nafion, nous pouvons retenir que :

- La *méthodologie* employée nous permet d'extraire des profils de relaxation des protons la part de relaxation due à la composante intermoléculaire de l'interaction dipolaire. Cette démarche est composée de plusieurs étapes :

- ✓ La complexation des ions paramagnétiques électroniques par un protocole adapté ;
- ✓ La préparation de deux séries d'échantillons à taux d'hydratation identique dans  $H_2O$  et dans  $D_2O$  ;
- ✓ La mesure des profils de relaxation  $R_1(^1H)(\omega)$  ;
- ✓ La mesure des profils de relaxation  $R_1(^2H)(\omega)$  ;
- ✓ La mesure des profils de relaxation [ $R_1(^1H)$  sur résidus( $\omega$ )] ;
- ✓ La détermination de  $R_1^{inter}(H-H)(\omega)$ .

- L'analyse de la composante  $R_1^{inter}(H-H)$  est compatible avec un modèle de diffusion translationnelle d'un fluide **non mouillant** dans un espace *bidimensionnel*, pour les faibles hydratations, jusqu'à  $\lambda \sim 6$ . Passé ce stade, la relaxation des spins des protons de l'eau est uniquement due aux composantes intramoléculaire ( $R_1(^2H)$ ) et dipolaire intermoléculaire  $^1H-^{19}F$  ( $R_1(^1H)$  sur résidus). La structure du Nafion apparaît alors localement lamellaire à l'échelle du nanomètre, ce qui est compatible avec plusieurs modèles structuraux de la membrane.

- L'évolution à haut champ de  $R_1(^2H)$  en fonction de l'hydratation reflète la *dynamique rapide* de l'eau vue par QENS. Le lien est ainsi fait entre les deux techniques expérimentales qui apportent des informations similaires.

(25) Simpson, J. H.; Carr, H. Y. *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 1201.

## 6. Nafion vs PIs

La comparaison entre les propriétés de relaxation de l'eau dans le Nafion et dans les PIs peut être résumée à l'aide d'une simple figure montrant les deux profils de relaxation  $R_1(^1H)(\omega)$  de l'eau dans les membranes complètement saturées (Figure 4.41) :

- Dans le PIs, la dispersion est très marquée et les taux de relaxation à basse fréquence sont très élevés (temps de relaxation très courts). Ce sont les caractéristiques d'une forte interaction entre l'eau d'hydratation et la matrice polymère (matériau **moillant**).

- Dans le Nafion, la dispersion est beaucoup moins marquée, les taux de relaxation sont faibles sur toute la gamme de fréquence. Le matériau est **non moillant**. Le comportement est proche de celui de l'eau libre.

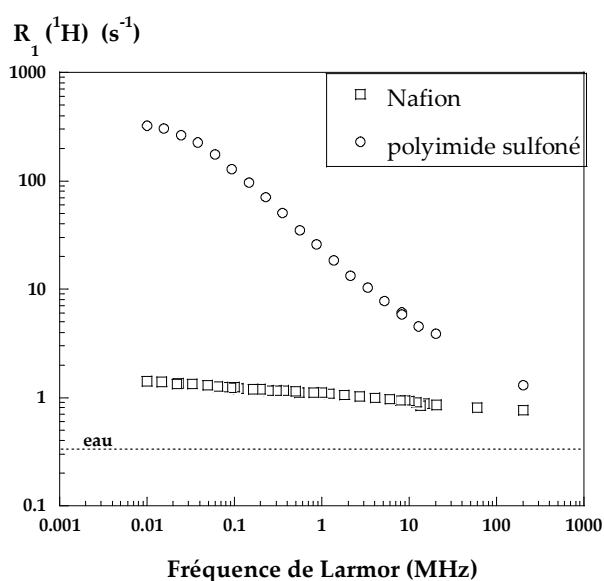


Figure 4.41 : Comparaison entre les profils de relaxation mesurés dans le Nafion et dans un polyimide sulfoné. Les deux membranes sont complètement hydratées ( $\lambda = 13.3$  pour le Nafion ;  $\lambda = 19.2$  pour le PIs).

Ce type d'information, immédiatement obtenu à la lecture des profils, permet de classer les deux systèmes dans deux catégories radicalement différentes en ce qui concerne l'état de l'eau en interaction avec les surfaces.

Pour aller plus loin, on l'a vu, une méthodologie délicate doit être mise en place et un modèle de relaxation adapté doit être bâti et appliqué pour chacun des systèmes.



# Conclusion générale

Le taux d'hydratation des membranes ionomères est une grandeur centrale pilotant les propriétés dynamiques de l'eau adsorbée. L'étude de la mobilité de l'eau, dans la gamme d'hydratation correspondant à la sorption des membranes en pression de vapeur saturante ( $1.5 < \lambda < 17.5$ ), a montré que, de manière générale, l'ensemble des paramètres dynamiques évoluent dans le sens de l'accélération de la dynamique lorsque la quantité d'eau augmente. De même, la température, variée sur la gamme 25 - 70°C, active le processus de diffusion. Dans chacun de deux types de polymères (membrane perfluorée, membrane polyaromatique) cette étude a été menée en combinant des techniques expérimentales qui permettent ensemble de couvrir une gamme importante de temps d'observation. Les paramètres de la dynamique de l'eau ont été extraits à l'échelle moléculaire et à l'échelle micrométrique. A l'échelle intermédiaire, la relaxation RMN a fourni des informations sur les interactions entre l'eau d'hydratation et la structure polymérique. L'ensemble des résultats nous permet de proposer un schéma de la dynamique dans le Nafion et les polyimides sulfonés en fonction des différentes phases d'hydratation.

## **Dynamique de l'eau dans le Nafion :**

Selon l'échelle de temps sondée, une ou deux populations d'eau ont été mise en évidence. Aux temps les plus courts ( $\leq 500$  ps), deux types de dynamique sont identifiés : une dynamique lente, qu'il est possible d'attribuer aux protons de l'ion hydronium d'une part, et une dynamique plus rapide qui concerne les protons de l'eau d'hydratation d'autre part. Les deux populations sont mobiles dans un même espace de confinement tout au long de l'hydratation de la membrane. Les deux dynamiques sont distinctes, avec un facteur  $\sim 50$  dans leur temps caractéristique. A l'échelle de temps de la RMN, ces deux populations apparaissent indiscernables.

**$\lambda = 1.5$**  : Cette hydratation correspond en moyenne à la formation d'un ion  $H_3O^+$  par groupe ionique  $SO_3^-$ . La dynamique lente caractérisée par diffusion quasi-élastique des neutrons à haute résolution est localisée, et met en jeu un temps de saut de l'ordre de 500 ps. Les protons participant à ce mouvement ne se déplacent que sur des distances de l'ordre de l'angström. Il n'y a pas de diffusion à longue distance. Structuralement, la distance interagrégats à ce degré d'hydratation est très faible, de l'ordre de 2 Å.

**$1.5 < \lambda < [5-7]$**  : Dans cette gamme d'hydratation, le polymère gonfle peu à peu et, localement, l'eau est confinée dans un espace dont la taille est comparable à la distance interagrégats. Sur le temps d'observation de quelques centaines de picosecondes, la dynamique moléculaire des deux populations de protons est fortement accélérée. De plus, malgré le fort confinement, les molécules d'eau peuvent diffuser à longue distance dès que le seuil  $\lambda \sim 1.5$  est dépassé. Le coefficient d'autodiffusion est alors mesurable à l'échelle micrométrique. Un chemin de diffusion continu entre le nanomètre et le micromètre existe

donc dès les faibles hydratations, ce qui peut être mis en parallèle avec le fait qu'il est également possible de mesurer une conductivité ionique dès  $\lambda \sim [1.5-2]$ . Le coefficient d'autodiffusion mesuré à l'échelle de quelques micromètres est plus faible, d'un facteur de l'ordre de dix, que le coefficient de diffusion nanométrique déterminé à partir de l'analyse QENS. Un ralentissement dans la mobilité de l'eau est donc effectif entre ces deux échelles spatiales. L'analyse des profils de relaxation des protons précise la nature du ralentissement : la diffusion de l'eau est réduite à une diffusion bidimensionnelle entre les agrégats de polymères. Ce résultat, en accord avec la loi de gonflement du système, est interprétable dans le cadre des modèles structuraux de Litt, de Haubold *et al.* et de Rubatat *et al.* si l'on considère que la brique de base de la structure est un objet allongé de forme aplatie : un ruban (voir Figure 5.1).

$\lambda > [5-7]$  : A partir de  $\lambda = 5$  la membrane possède une capacité de sorption qui s'accroît fortement vis-à-vis du taux d'humidité relative. Dans cette gamme d'hydratation, la dynamique de l'eau continue à s'accélérer, mais de façon beaucoup moins rapide que précédemment. Tous les paramètres dynamiques de l'eau tendent progressivement vers ceux mesurés dans l'eau libre non confinée. La taille du domaine de confinement local, sature à une valeur proche de 4 Å alors que la distance structurale interagrégats continue à augmenter linéairement avec  $\lambda$ . Le gonflement de la structure lamellaire semble alors avoir moins d'influence sur la dynamique de l'eau et une transition progressive vers une dynamique tridimensionnelle apparaît pour  $\lambda \geq 6$ . Pour  $\lambda > 10$ , les coefficients de diffusion à longue distance extraits aux échelles nanométrique et micrométrique sont égaux et augmente proportionnellement avec  $\lambda$ , ce qui est également le cas de la conductivité protonique. Dans ce régime, il n'y a donc pas de ralentissement de la diffusion entre l'échelle du nanomètre et celle du micromètre. L'écart entre le coefficient de diffusion local et les coefficients de diffusion à grande échelle est dû à un ralentissement opérant à l'échelle du nanomètre.

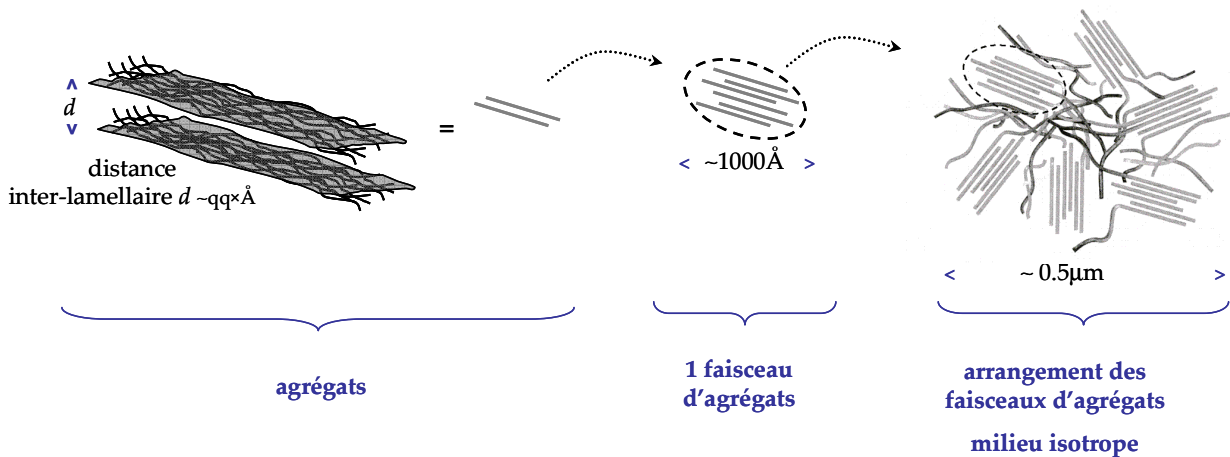


Figure 5.1 : Adaptation du modèle de Rubatat *et al.* en considérant que les agrégats de chaînes de polymère possèdent une géométrie de rubans.

### **Dynamique de l'eau dans les polyimides sulfonés :**

Les polyimides sulfonés naphthaléniques étudiés dans ce travail possèdent un squelette hydrocarboné portant non seulement les fonctions ioniques  $SO_3^-$ , mais également des groupes polaires carboxyles et carbonyles à caractère hydrophile. Du point de vue de la structuration de l'eau aux interfaces eau / matrice, cette étude montre que l'eau d'hydratation est en forte interaction avec l'ensemble des groupes polaires et ce, pour toutes les hydratations du matériau. De plus, l'évolution des propriétés de relaxation en fonction de l'hydratation est compatible avec l'existence de porosités rigides peu à peu remplies par l'eau, ce qui est en accord avec les études structurales et les mesures de gonflement issues de la littérature.

De manière générale, et pour des taux d'hydratation équivalents, la mobilité de l'eau dans les polyimides sulfonés augmente avec le taux de charge de la membrane. A travers les propriétés de relaxation nucléaire des protons de l'eau, ce résultat peut être mise en relation avec une baisse du temps moyen d'adsorption sur les surfaces des porosités de la matrice polymère quand la capacité d'échange ionique de la membrane augmente.

L'évolution du coefficient d'autodiffusion de l'eau et du taux de relaxation des protons montre l'existence de deux phases d'hydratation distinctes. Ce résultat est en accord avec les études par spectrométrie infrarouge. Cette étude fait correspondre les deux phases d'hydratation avec, d'une part la couverture par l'eau de la surface des porosités jusqu'à  $\lambda \sim [3-5]$ , et d'autre part un remplissage progressif des porosités. A ces deux régimes d'hydratation correspondent deux régimes dynamiques :

#### **$\lambda < [3-5]$ (selon la CEI) :**

Pour  $2 < \lambda < 3-5$ , la diffusion micrométrique est très lente, les propriétés de relaxation des protons de l'eau d'hydratation sont indépendantes de  $\lambda$  et les spectres quasi-élastiques se superposent les uns aux autres. Ces résultats indiquent que, dans cette zone d'hydratation, les paramètres dynamiques de la diffusion moléculaire n'évoluent pas de manière significative avec  $\lambda$  et donc que l'eau d'hydratation est en forte interaction avec les sites polaires existant sur les chaînes du polymère, ce qui est en accord avec les études des interactions interfaciales eau / polymère par spectrométrie infrarouge de la littérature.

#### **$\lambda > 3-5$ :**

L'introduction d'eau supplémentaire est accompagnée d'une accélération de la dynamique à toutes les échelles. Une évolution quadratique avec  $\lambda$  est observée pour le coefficient de diffusion micrométrique. Ce type de dépendance est également observé dans la littérature pour la conductivité protonique, ce qui souligne, comme dans le Nafion, le lien étroit qui lie ces deux quantités. Le glissement global des profils de relaxation vers les faibles taux de relaxation lorsque  $\lambda$  augmente s'interprète dans le cadre d'un modèle d'échange rapide entre deux phases liquides d'un fluide mouillant la surface d'un milieu poreux. Les propriétés diffusives de l'eau sont détectées à travers celles de relaxation des protons : la diffusion translationnelle s'effectue par la succession de phases d'adsorptions en surface séparées par des excursions dans la phase bulk. La diffusion est ralentie (par rapport à une diffusion bulk) du fait de la présence des fortes interactions avec la surface, ce qui souligne le rôle important que joue la nature chimique du polymère dans les propriétés dynamiques de l'eau d'hydratation.

### **Comparaison Nafion / polyimides sulfonés :**

La comparaison des deux familles de matériaux permet de dégager des spécificités chimiques et structurales ayant un impact sur la mobilité de l'eau.

La diffusion de l'eau est, de manière générale plus lente dans les polyimides que dans le Nafion ce qui avantage ce dernier en vue de l'intégration des matériaux dans une pile à combustible (PAC). De plus, l'accélération de la dynamique en fonction de l'hydratation est plus importante dans le Nafion : à  $\lambda \sim 5$ , les paramètres caractérisant la dynamique de l'eau ont atteint environ 50% de leurs valeurs à hydratation complète. Cette propriété permet au Nafion d'être très performant au sein d'une PAC, même quand le cœur de pile contient peu d'eau, ce qui est fréquent lors du fonctionnement. Les polyimides, au contraire, doivent être très hydratés pour que l'eau présente des propriétés comparables à celles mesurées dans le Nafion. Le Nafion peu hydraté permet donc à la PAC de continuer à produire du courant électrique, alors que les performances chutent si la pile embarque une membrane polyimide dans les mêmes conditions d'hydratation.

Des causes de ralentissement de la dynamique de l'eau ont été identifiées dans les deux matériaux :

*-la structure locale.* Le Nafion est compétitif lors son utilisation en PAC car l'eau n'est en interaction avec le polymère que lorsque qu'elle diffuse dans l'espace bidimensionnel nanométrique interagrats. De plus, l'effet de confinement disparaît tôt au cours de l'hydratation lorsque la structure gonfle. Une structure qui gonfle avec la teneur en eau est donc favorable à la diffusion de l'eau. Toutefois, on sait que la répétition de gonflements et de contractions successifs lors du fonctionnement de la PAC en cycles marche/arrêt génère un stress mécanique important ayant pour effet de fragiliser la structure de la membrane Nafion.

*-les interactions eau-matrice.* La structure chimique du Nafion est adaptée à l'application PAC car elle n'offre pas la possibilité à l'eau de créer d'interaction avec le squelette du polymère. La très forte hydrophobicité de la chaîne Téflon® représente donc certainement la raison de son succès. La nature chimique des polyimides, par contre, permet à l'eau d'établir des liaisons fortes avec les nombreux groupes polaires présents sur la chaîne du polymère. Le caractère hydrophile de ces groupes représente certainement une des principales causes des moins bonnes performances des polyimides par rapport au Nafion.

# Perspectives

- L'existence de l'ion hydronium en temps qu'entité à longue durée de vie ( $> 500$  ps) est suggérée par les résultats de diffusion quasi-élastique des neutrons à haute résolution. Afin de confirmer cette hypothèse, une étude similaire doit être menée en changeant la nature du contre-ion. En remplaçant le proton par un autre cation monovalent ( $Li^+$ ,  $Na^+$  ...) une autre entité à grande durée de vie devrait se former, selon l'affinité de l'ion avec le cation. Sa dynamique devrait pouvoir être suivie sur un spectromètre à rétrodiffusion.

- La méthodologie développée lors de ce travail peut être appliquée à l'étude d'autres membranes candidates au remplacement du Nafion pour l'application PAC :

- La relaxométrie RMN peut fournir des informations importantes sur l'affinité du solvant avec la matrice polymère. Cependant on ne peut exploiter pleinement cette technique qu'en ayant au préalable une idée assez claire de la structure du matériau que l'on désire étudier. Un modèle de relaxation doit également être adapté au matériau. De plus, la membrane doit être nettoyée de toute impureté de nature paramagnétique, ces dernières pouvant fausser l'interprétation des données.

- La technique QENS peut également être exploitée sur d'autres membranes et sur d'autres matériaux poreux en général. Le modèle de diffusion localisé peut être utilisé pour l'analyse des spectres dans de nombreuses situations de confinement (1D, 2D, 3D). Dans le cas des membranes ionomères, cependant, le squelette ne doit pas être protoné, sans quoi l'analyse devient (trop) compliquée.

- Le principal paramètre de cette étude est la quantité d'eau contenue par la membrane. Nous avons également mesuré l'activation de la diffusion de l'eau lorsque la température augmente. Une voie intéressante pourrait de même être suivie en abaissant la température. En effet, la dynamique de l'eau (qui reste sous forme liquide jusqu'à de basses températures) sera ralentie jusqu'à devenir « gelée ». La structure des membranes, elle, ne devrait pas changer. Une étude basse température devrait donc permettre de mesurer le ralentissement de la dynamique de l'eau, confinée dans un volume de taille constante. Par RMN à gradient de champ pulsé, du fait du ralentissement de la dynamique, il devrait être possible de diminuer l'échelle d'espace accessible par l'expérience et d'atteindre l'échelle d'organisation des arrangements d'agrégats dans le Nafion. Une diffusion limitée par cette structuration, et possiblement anisotrope, devrait alors pouvoir être mesurée. Cependant, la difficulté de ces mesures réside dans le contrôle de la quantité d'eau adsorbée par la membrane : une désorption importante est en effet mesurée dans le cas Nafion lorsque l'on abaisse progressivement la température<sup>1,2</sup>. L'eau gèle alors en dehors de la membrane. La quantification et la prise en compte de ce phénomène est nécessaire pour toute étude à basse

---

(1) Pineri, M.; Volino, F.; Escoubes, M. *J. Polym. Sci.* **1985**, *23*, 2009.

(2) Hajji, O. *Stage de Master 1, Université d'Evry.* **2006**.



température, ce qui n'a pas été fait jusqu'à présent et peut conduire à des mesures et des interprétations erronées. L'intérêt technologique de ce type d'études réside dans l'utilisation des PAC en hiver, par exemple dans des véhicules automobiles. Cette thématique de recherche débute actuellement dans le cadre du projet MEPHISTO\*.

- Le lien entre la diffusion de l'eau et la conductivité ionique existe dans les membranes ionomères de manière phénoménologique. Un nombre important de modélisations essayent actuellement de décrire formellement les mécanismes du transport protonique. Les données expérimentales issues de notre étude sont injectables dans ce type de modèle. Elles peuvent également être utilisées pour conforter les simulations numériques.

---

\* Membrane Echangeuse de Protons en conditions Hivernales : démarrage, fonctionnement et Stockage. Projet de l'Agence Nationale pour la Recherche (INEVA, PSA-Peugeot-Citroën, CEA, Umcore, Université de Belfort-Montbéliard).

# Références bibliographiques (ordre alphabétique)

## Ouvrages de référence :

- Abragam A. Principles of nuclear magnetism. Oxford: Clarendon Press.
- Bée M. Quasielastic neutron scattering. Bristol and Philadelphia: Adam Hilger; 1988.
- Callaghan PT. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. Oxford: Clarendon Press; 1991.
- Canet D. La RMN. Concepts et méthodes. Paris: InterEditions; 1991.
- Kimmich R. NMR Tomography Diffusometry Relaxometry. Berlin Heidelberg: Springer; 1997.
- Lindner P, Zemb T. Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems: NORTH-HOLLAND; 1991.
- Schlick S. Ionomers: Characterization, Theory and Applications: CRC press: Boca Raton; 1996.
- Perfluorinated Ionomer Membranes. Washington: American Chemical Society; 1982.
- H.E.R.C.U.L.E.S Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies: Les Editions de Physique - Springer-Verlag; 1994.
- Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique: J. Phys. IV France; 1999.
- Diffusion quasi-élastique des neutrons. Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique: J. Phys. IV France; 2000.

## Articles :

### A

- Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Bauer B. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells. *J. Memb. Sci.* 2001;185:73-81.
- Anoardo E, Grinberg F, Vilfan M, Kimmich R. Proton spin-lattice relaxation in a liquid crystal-Aerosil complex above the bulk isotropization temperature. *Chem. Phys.* 2004;297:99.
- Antalek B. Using Pulsed Gradient Spin Echo NMR for Chemical Mixture Analysis: How to Obtain Optimum Results. *Concepts in Magn. Res.* 2002;14:225-258.
- Avogadro A, Villa M. Nuclear magnetic resonance in a two dimensional system. *J. Chem. Phys.* 1977;66:2359.

### B

- Bahar B, Cavalca S, Cleghorn S, Kolde J, Lane D, Murthy M, Rusch G. Effective selection and use advanced membrane electrodes power assemblies. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 1999;2(3):179-182.
- Bée M. A physical insight into the elastic incoherent structure factor. *Physica B* 1992;182(4):323-336.
- Blachot J-F, Diat O, Putaux J-L, Rollet A-L, Rubatat L, Vallois C, Müller M, Gebel G. Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* 2003;214:31-42.
- Bloembergen N, Purcell EM, Pound RV. Relaxation Effects in Nuclear Resonance Absorption. *Phys. Rev.* 1948;73(7):679-712.
- Bowen WR, Doneva TA, Yin HB. Polysulfone-sulfonated poly(ether ether) ketone blend membranes: systematic synthesis and characterisation. *J. Memb. Sci.* 2001;181:253-263.
- Boyle NG, McBrierty VJ, Douglass DC. A Study of the Behavior of Water in Nafion Membranes. *Macromolecules* 1983;16:75-80.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.* 1938;60(2):309-319.
- Bychuk OV, O'Shaughnessy B. Anomalous diffusion of surface-active species at liquid-fluid and liquid-solid interfaces. *J. Phys. II France* 1994;4:1135-1155.
- Bychuk OV, O'Shaughnessy B. Anomalous Diffusion at Liquid Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 1995;74(10):1795-1798.
- Byun HS, Burford RP, Fane AG. Sulfonation of cross-linked asymmetric membranes based on polystyrene and divinylbenzene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994;52:825-835.

### C

- Chen S-H, Teixeira J, Nicklow R. Incoherent quasielastic neutron scattering from water in supercooled regime. *Phys. Rev. A* 1982;26(6):3477-3482.
- Choi P, Jalani N, Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion I. Membrane swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium. *J. Electrochem. Soc.* 2005;152(3):E84-E89.
- Combet J, Frick B, Losserand O, Gamon M, Guérard B. Simultaneous diffraction and inelastic scattering on the backscattering instrument IN16. *Physica B* 2000;283:380-385.

Cornet N, Diat O, Gebel G, Jousse F, Marsacq D, Mercier R, Pineri M. Sulfonated Polyimide membranes : a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2000;3:33-42.

Cornet N, Beaudoin G, Gebel G. Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties. *Sep. Purif. Technol.* 2001;22-23:681-687.

#### D

Dianoux AJ, Volino F. Random motion of a uniaxial rotator in a N-fold cosine potential: Correlation functions and neutron incoherent scattering law. *Mol. Phys.* 1977;34:1263.

Dianoux AJ, Pineri M, Volino F. Neutron incoherent scattering law for restricted diffusion inside a volume with an anisotropic shape - Application to the problem of water in Nafion membranes. *Mol. Phys.* 1982;46(1):129-137.

Diat O, Blachot J-F, Rollet A-L, Rubatat L, Vallois C, Müller M, Gebel G. Anisotropie structurale et des propriétés de transport dans les membranes en polyimide sulfoné. *J. Phys. IV France* 2002;12:2-63 - 2-71.

Divisek J, Eikerling M, Mazin V, Schmitz H, Stimming U, Volkovich YM. A study of Capillary Porous Structure and Sorption Properties of Nafion Proton-Exchange Membranes Swollen in Water. *J. Electrochem. Soc.* 1998;145(8):2677-2683.

Dreyfus B, Gebel G, Aldebert P, Pineri M, Escoubes M, Thomas M. Distribution of the "micelles" in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiment. *J. Phys. France* 1990;51:1341-1354.

Duplessix R, Escoubes M, Rodmacq B, Volino F, Roche E, Eisenberg A, Pineri M. Water Absorption in Acid Nafion Membranes: American Chemical Society: Washington DC; 1980.

#### E

Edmondson CA, Stallworth PE, Chapman ME, Fontanella JJ, Wintersgill MC, Chung SH, Greenbaum SG. Complex impedance studies of proton-conducting membranes. *Solid State Ionics* 2000;135:419-423.

Eisenberg A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach. *Macromolecules* 1970;3:147.

Eisenberg A, Hird B, Moore RB. A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers. *Macromolecules* 1990;23:4098-4107.

Elliott JA, Hanna S, Elliott AMS, Cooley GE. Interpretation of the Small-Angle X-Ray Scattering from Swollen and Oriented Perfluorinated Ionomer Membranes. *Macromolecules* 2000;33:4161-4171.

Essafi W, Gebel G, Mercier R. Sulfonated Polyimide Ionomers: A Structural Study. *Macromolecules* 2004;37:1431-1440.

#### F

Falk M. An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes. *Can. J. Chem.* 1980;58:1495-1501.

Faure S, Cornet N, Gebel G, Mercier R, Pineri M, Sillion B. Proceedings of the Second International Symposium On New Materials For Fuel Cells and Modern Battery Systems, July 6-10, Montréal, Canada, p 818. 1997.

Fimrite J, Struchtrup H, Djilali N. Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes. I. Modeling Framework. *J. Electrochem. Soc.* 2005;152(9):A1804-A1814.

Fimrite J, Struchtrup H, Djilali N. Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes. II. Binary Friction Membrane Model. *J. Electrochem. Soc.* 2005;152(9):A1815-A1823.

Fries P.H. *J. Phys. France* 1981;42:257-261.

Fujimura M, Hashimoto T, Kawai H. Small-Angle X-ray Scattering of Perfluorinated Ionomer Membranes. 2. Models for Ionic Scattering Maximum. *Macromolecules* 1982;15:136.

#### G

Gebel G, Aldebert P, Pineri M. Swelling study of perfluorosulfonated ionomer membrane. *Polymer* 1993;34:333-339.

Gebel G, Moore RB. Small-Angle Scattering Study of Short Pendant Chain Perfluorosulfonated Ionomer Membranes. *Macromolecules* 2000;33:4850-4855.

Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer* 2000;41:5829-5838.

Genies C. Thèse de doctorat. Synthèse et caractérisation de polyimides sulfonés, nouveaux matériaux utilisables comme membrane de pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Université Claude Bernard, Lyon1; 1999.

Genies C, Mercier R, Sillion B, Cornet N, Gebel G, Pineri M. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer* 2001;42(2):359-373.

Gierke TD, Munn GE, Wilson FC. The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies. *J. of Poly. Sci.* 1981;19:1687-1704.

Gierke TD, Hsu WY. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. *Am. Chem. Soc.* 1982:283.

Gong X, Bandis A, Tao A, Meresi G, Wang Y, Inglefield PT, Jones AA, Wen W-Y. Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR. *Polymer* 2001;42:6485-6492.

**H**

- Hajji O. Membranes polymères perfluorés. Caractérisation RMN de l'absorption et de la désorption de l'eau en fonction de la température. Stage de Master 1, Université d'Evry. 2006.
- Hall PL, Ross DK. Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in banded and infinite media. *Mol. Phys.* 1980;42:673-682.
- Hardy EH, Müller MG, Vogt PS, Bratschi C, Kirchner B, Huber H, Searles DJ. How approximate is the experimental evaluation of quadrupolar coupling constants in liquids? A novel computational study. *J. Chem. Phys.* 2003;119(12):6184-6193.
- Haubold H-G, Vad T, Jungbluth H, Hiller P. Nano structure of NAFION : a SAXS study. *Electrochim. Acta* 2001;46:1559-1563.
- Hickner MA. Thèse de doctorat. Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes. Blacksburg: Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University; 2003.
- Hickner MA, Pivovar BS. The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties. *Fuel Cells* 2005;5(2):213-229.
- Hinatsu JT, Mizuhata M, Takenaka H. Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor. *J. Electrochem. Soc.* 1994;141(6):1493-1498.
- Holz M, Heil SR, Sacco A. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate  $^1\text{H}$  NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000;2:4740-4742.

**I**

- Ise M, Kreuer KD, Maier J. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. *Solid State Ionics* 1999;125:213-223.
- Iwamoto R, Oguro K, Sato M, Iseki Y. Water in Perfluorinated Sulfonic Acid Nafion Membranes. *J. Phys. Chem. B* 2002;106(28):6973-6978.

**J**

- Jamróz D, Maréchal Y. Hydration of sulfonated polyimide membranes. I.  $\text{Na}^+$  and  $\text{NH}^+$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub> homopolymers. *J. Mol. Struct.* 2004;693:35-48.
- Jamróz D, Maréchal Y. Hydration of Sulfonated Polyimide Membranes. II. Water Uptake and Hydration Mechanisms of Protonated Homopolymer and Block Copolymers. *J. Phys. Chem B* 2005;109:19664-19675.
- Jonhson Jr. CS. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1999;34:203-256.

**K**

- Kerres JA. Development of ionomer membranes for fuel cells. *J. Memb. Sci.* 2001;185:3-27.
- Kimmich R. Strange kinetics, porous media, and NMR. *Chem. Phys.* 2002;284:253-285.
- Korb J-P, Xu S, Jonas J. Confinement effects on dipolar relaxation by translational dynamics of liquids in porous silica glasses. *J. Chem. Phys.* 1993;98(3):2411-2422.
- Kreuer KD, Rabenau A, Weppner W. Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982;21(3):208-209.
- Kreuer KD. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Memb. Sci.* 2001;185:29-39.
- Kreuer KD, Paddison SJ, Spohr E, Schuster M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chem. Rev.* 2004;104:4637-4678.

**L**

- Laporta M, Pegoraro M, Zanderighi L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion) : FT-IR study of the state of water with increasing humidity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999;1:4619-4628.
- Levitz P. From Knudsen diffusion to Levy walks. *Europhys. Lett.* 1997;39(6):593-598.
- Levitz P. Slow dynamics in colloidal glasses and porous media as probed by NMR relaxometry: assessment of solvent Levy statistics in the strong adsorption regime. *Magn. Res. Imag.* 2003;21:177-184.
- Levitz P, Korb J-P, Petit D. Slow dynamics of embedded fluid in mesoscopic confining systems as probed by NMR relaxometry. *Eur. Phys. J. E* 2003;12:29-33.
- Levitz P. Random flights in confining interfacial systems. *J. Phys. : Condens. Matter* 2005;17:S4059-S4074.
- Levitz P, Korb J-P. Probing glass transition of clay colloids by NMR relaxometry: Interplay between fluid Brownian dynamics and particule jamming. *Europhys. Lett.* 2005;70(5):684-689.
- Litt MH. A reevaluation of Nafion Morphology. *Polym. Prepr.* 1997;38(1):80.
- Loppinet B, Gebel G, Williams CE. Small-Angle Scattering study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions. *J. Phys. Chem B* 1997;101:1884-1892.
- Loppinet B, Gebel G. Rodlike Colloidal Structure of Short Pendant Chain Perfluorinated Ionomer Solutions. *Langmuir* 1998;14:1977-1983.

## M

- MacMillan B, Sharp AR, Armstrong RL. An n.m.r investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion. *Polymer* 1999;40:2471-2480.
- MacMillan B, Sharp AR, Armstrong RL. N.m.r. relaxation in Nafion-the low temperature regime. *Polymer* 1999;40:2481-2485.
- Maréchal Y. Observing the water molecule in macromolecules and aqueous media using infrared spectroscopy. *J. Mol. Struct.* 2003;648:27-47.
- Maréchal Y. Observing the water molecule in macromolecules using infrared spectroscopy: structure of the hydrogen bond network and hydration mechanism. *J. Mol. Struct.* 2004;700:217-223.
- Mattea C, Kimmich R, Ardelean I, Wonorahardjo S, Farrher G. Molecular exchange dynamics in partially filled microscale and nanoscale pores of silica glasses studied by field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry. *J. Chem. Phys.* 2004;121(21):10648-10656.
- Mauritz KA, Moore RB. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 2004;104:4535-4585.
- Mitra PP, Sen PN, Schwartz LM, Le Doussal P. Diffusion Propagator as a Probe of the Structure of Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* 1992;68(24):3555-3558.

## P

- Paddison SJ, Reginald P. The nature of proton transport in fully hydrated Nafion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002;4:1158-1163.
- Perrin J-C, Lyonnard S, Guillermo A, Levitz P. Water Dynamics in Ionomer Membranes by Field-Cycling NMR Relaxometry. *J. Phys. Chem B* 2006;110:5439-5444.
- Perrin J-C, Lyonnard S, Volino F. Quasielastic Neutron Scattering (QENS) Study Of Water Dynamics In Hydrated Nafion Membranes. *J. Phys. Chem. B*, *in press*.
- Pineri M, Volino F, Escoubes M. *J. Polym. Sci.* 1985;23:2009-2020.
- Pintauro PN, Bennion DN. Mass Transport of Electrolytes in Membranes. 1. Development of Mathematical Transport Model. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1984;23(2):230-234.
- Pivovar AM, Pivovar BS. Dynamics Behavior of Water within a Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane at Low Hydration Levels. *J. Phys. Chem. B* 2005;109:785-793.
- Pivovar BS. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer* 2006;47:4194-4202.

## R

- Rollet A-L. Thèse de doctorat. Etude des propriétés physico-chimiques d'ions dans un milieu poreux chargé : exemple du Nafion. Université Paris VI Pierre et Marie Curie; 1999.
- Rollet A-L, Simonin J-P, Turq P, Gebel G, Kahn R, Vandais A, Noël J-P, Malveau C, Canet D. Self-Diffusion of Ions at Different Time Scales in a Porous and Charged Medium: The Nafion Membrane. *J. Phys. Chem B* 2001;105:4503-4509.
- Rollet A-L, Diat O, Gebel G. A New Insight into Nafion Structure. *J. Phys. Chem B* 2002;106(12):3033-3036.
- Rollet A-L, Porion P, Delville A, Diat O, Gebel G. Quadrupolar interaction study of various cations confined in porous charged polymer film of sPI ionomers. *Magnetic Resonance Imaging* 2005;23:367-368.
- Rubatat L, Rollet A-L, Gebel G, Diat O. Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. *Macromolecules* 2002;35:4050-4055.
- Rubatat L. Thèse de doctorat. Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température: Université Joseph Fourier - Grenoble I; 2003.

## S

- Sears VF. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids. *Can. J. Phys.* 1966;44:1279.
- Seo J, Cho KY, Han H. Dependence of water sorption in polyimides on the internal linkage in the diamine component. *Polym. Degrad. Stab.* 2001;74:133-137.
- Simpson JH, Carr HY. Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water. *Phys. Rev.* 1958;111(5):1201-1202.
- Singwi KS, Sjölander A. Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering. *Phys. Rev.* 1960;119(3):863-871.
- Smitha B, Sridhar S, Khan AA. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell. *J. Memb. Sci.* 2005;259:10-26.
- Sone Y, Ekdunge P, Simonsson D. Proton conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *J. Electrochem. Soc.* 1996;143(4):1254-1259.
- Stapf S. Microstructure of porous media and field-cycling nuclear magnetic relaxation spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 1993;75(1):529-537.
- Stapf S, Kimmich R, Seitter R-O. Proton and Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry of Liquids in Porous Glasses : Evidence for Lévy-Walk Statistics. *Phys. Rev. Lett.* 1995;75(15):2855-2858.
- Stapf S, Kimmich R. Molecular dynamics in confined monomolecular layers. A field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry study of liquids in porous glass. *J. Chem. Phys.* 1995;103(6):2247-2250.
- Starkweather HW, Chang JJ. Water Relaxation in Perfluorosulfonated Ionomers. *Macromolecules* 1982;15:752-756.

Stejskal EO, Tanner JE. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the presence of a Time-Dependant Field Gradient. *J. Chem. Phys.* 1965;42(1):288-292.

Stilbs P. Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1987;19:1-45.

## T

Teixeira J, Bellissent-Funel M-C, Chen S-H, Dianoux AJ. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures. *Phys. Rev. A* 1985;31(3):1913-1917.

## U

Um S, Wang C-Y. Computational study of water in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 2006;156:211-223.

## V

Verbrugge MW, Hill RF. Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes. I. A Macrohomogeneous Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* 1990;137(3):886-893.

Volino F, Dianoux AJ. Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry : general formalism and application to diffusion inside a sphere. *Mol. Phys.* 1980;41(2):271-279.

Volino F, Pineri M, Dianoux AJ, De Geyer A. Water mobility in a Water-Soaked Nafion Membrane : A High-Resolution Neutron Quasielastic Study. *J. Polym. Sci.* 1982;20(3):481-496.

Volino F, Perrin J-C, Lyonnard S. Gaussian Model for Localized Translational Motion: Application to Incoherent Neutron Scattering. *J. Phys. Chem B* 2006;110:11217-11223.

## W

Wintersgill MC, Fontanella J. Complex impedance measurements on Nafion. *Electrochim. Acta* 1998;43(10-11):1533-1538.

## Z

Zavada T, Kimmich R. The anomalous adsorbate dynamics at surfaces in porous media studied by nuclear magnetic resonance methods. The orientational structure factor and Lévy walks. *J. Chem. Phys.* 1998;109(16):6929-6939.

Zavada T, Stapf S, Beginn U, Kimmich R. Field-cycling NMR relaxometry of molecules undergoing Lévy walks at the surface of fine particles and porous glass. *Magn. Res. Imag.* 1998;16(5-6):711-713.

Zawodzinski TA, Neeman M, Sillerud LO, Gottesfeld S. Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes. *J. Phys. Chem.* 1991;95:6040-6044.

Zawodzinski TA, Derouin C, Radzinski S, Sherman RJ, Smith VT, Springer TE, Gottesfeld S. Water uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 1993;140(4):1041-1047.

Zawodzinski TA, Davey J, Valerio J, Gottesfeld S. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* 1995;40(3):297-302.

Zhang J, Giotto MV, Wen W-Y, Jones AA. An NMR study of the state of ions and diffusion in perfluorosulfonate ionomer. *J. Memb. Sci.* 2006;269:118-125.

Zschocke P, Quellmalz D. Novel exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone. *J. Memb. Sci.* 1985;325-332(2-3).



# Annexes

## **Annexe 1 : La diffusion quasi-élastique des neutrons - Théorie et caractéristiques expérimentales**

<b>1. Généralités .....</b>	<b>- 2 -</b>
<b>2. Théorie de la diffusion neutronique.....</b>	<b>- 3 -</b>
2.1. Formules de base .....	- 3 -
2.2. Fonction de diffusion incohérente.....	- 5 -
2.3. La dynamique individuelle vue par diffusion de neutrons .....	- 5 -
2.4. La diffusion quasi-élastique des neutrons.....	- 6 -
<b>3. Caractéristiques des spectromètres de diffusion quasi-élastique.....</b>	<b>- 7 -</b>
3.1. Le spectromètre Mibemol.....	- 7 -
3.2. Le spectromètre IN16.....	- 9 -

## **Annexe 2 : Généralisation du modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée aux mouvements à une et deux dimensions : application à la diffusion incohérente des neutrons**

<b>1. Fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes dans le cas de mouvements isotropes à deux et une dimensions. ....</b>	<b>- 12 -</b>
<b>2. Fonctions de diffusion incohérente dans le cas de mouvements isotropes à une et deux dimensions. ....</b>	<b>- 14 -</b>

## **Annexe 3 : Principe des mesures de $T_1$ et $T_2$ sur un relaxomètre et sur un spectromètre standard**

<b>1. Intérêt et principe du cyclage de champ.....</b>	<b>- 18 -</b>
<b>2. Séquence de champ cyclé .....</b>	<b>- 18 -</b>
2.1. Principe.....	- 18 -
2.2. Description d'un cycle de champ magnétique .....	- 19 -
<b>3. Mesure du temps de relaxation <math>T_1</math>.....</b>	<b>- 20 -</b>
3.1. Sur un relaxomètre .....	- 20 -
3.2. Sur un spectromètre « standard » .....	- 21 -
<b>4. Correction du bruit de la mesure sur le relaxomètre.....</b>	<b>- 21 -</b>
<b>5. Séquence CPMG pour la mesure du temps de relaxation <math>T_2</math>.....</b>	<b>- 23 -</b>





# Annexe 1

## La diffusion quasi-élastique des neutrons. Théorie et caractéristiques expérimentales.

---

Des généralités sur la diffusion neutronique introduisent les principes des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons. Les caractéristiques expérimentales des deux types de spectromètres utilisés, temps de vol et rétrodiffusion, sont ensuite détaillées.

---

<b>1. Généralités.....</b>	<b>- 2 -</b>
<b>2. Théorie de la diffusion neutronique .....</b>	<b>- 3 -</b>
2.1. Formules de base .....	- 3 -
2.2. Fonction de diffusion incohérente .....	- 5 -
2.3. La dynamique individuelle vue par diffusion de neutrons.....	- 5 -
2.4. La diffusion quasi-élastique des neutrons .....	- 6 -
<b>3. Caractéristiques des spectromètres de diffusion quasi-élastique .....</b>	<b>- 7 -</b>
3.1. Le spectromètre Mibemol .....	- 7 -
3.2. Le spectromètre IN16.....	- 9 -

## 1. Généralités

Le neutron est une sonde de la matière condensée particulièrement bien adaptée. En effet, les neutrons thermalisés à la sortie d'un réacteur nucléaire expérimental ont une énergie comprise entre quelques  $meV$  et quelques centaines de  $meV$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les énergies intermoléculaires dans les phases condensées. De plus, leur longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires dans les solides, donc de celui des dimensions moléculaires en général. Typiquement, un neutron thermalisé à  $T=300\text{ K}$  a une énergie  $E$  d'environ  $25\text{ meV}$  et une longueur d'onde  $\lambda_{inc}$  de  $1.8\text{ \AA}$ .  $E$  est donnée par :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{3}{2}k_B T$$

où  $v$  est la vitesse du neutron,  $m$  sa masse et  $k = |\vec{k}|$  la norme de son vecteur d'onde.  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\hbar = h/2\pi$  la constante de Planck.

Les deux principales grandeurs mesurées lors d'une expérience de diffusion neutronique sont :

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \text{ et } \hbar\omega = E - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2)$$

$\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion, différence entre les vecteurs d'onde final,  $\vec{k}$  et initial,  $\vec{k}_0$  du neutron ;  $\hbar\omega$  est le transfert d'énergie entre le neutron et l'échantillon lors de la diffusion (Figure A1.1).

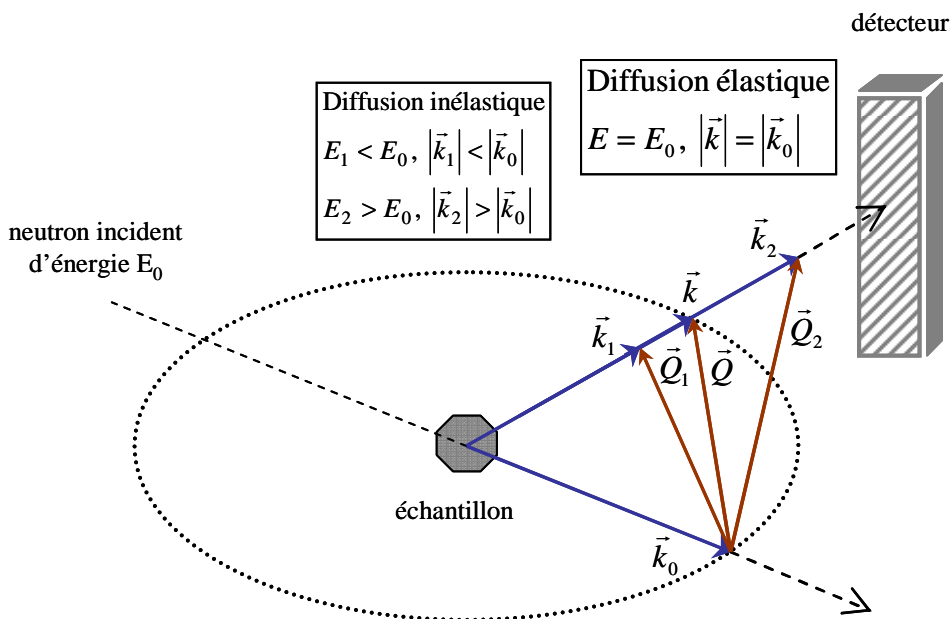


Figure A1.1 : Schéma général d'une expérience de diffusion de neutrons.

## 2. Théorie de la diffusion neutronique

### 2.1. Formules de base

Les neutrons interagissent avec les atomes cibles de l'échantillon. Lors de la diffusion, l'énergie et la direction d'un neutron peuvent varier sous l'effet des interactions nucléaires et magnétiques entre ce neutron et les noyaux des atomes cibles. La partie nucléaire de l'interaction étant à très courte portée ( $\approx 1-10 \text{ fm}$ ) par rapport à la longueur d'onde des neutrons thermiques ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ), la diffusion neutron – noyau est considérée comme étant isotrope et caractérisée par un unique paramètre  $b$ , la longueur de diffusion.  $b$  varie d'un élément à l'autre et également d'un isotope à l'autre pour un même élément car l'interaction neutron – noyau dépend non seulement de la nature de l'élément, mais également de son état de spin. Les valeurs de  $b$  (grandeur homogène à une distance) sont déterminées expérimentalement et sont tabulées dans les « handbooks ».

Pour un élément donné, la moyenne  $\bar{b}$  des longueurs de diffusion prise sur les différents isotopes et sur les états de spin est appelée la longueur de diffusion cohérente,  $b^{coh}$ . L'écart quadratique moyen de  $b$  à  $\bar{b}$  définit la longueur de diffusion incohérente,  $b^{incoh}$ .

$$b^{coh} = \bar{b} \quad ; \quad b^{incoh} = \sqrt{\overline{b^2} - \bar{b}^2}$$

Il y aurait diffusion cohérente si tous les atomes d'un échantillon avaient la même longueur de diffusion  $\bar{b}$ . Le neutron incident verrait alors un potentiel nucléaire moyen pouvant donner lieu à des phénomènes d'interférence.

La diffusion incohérente s'ajoute à la diffusion cohérente pour donner la diffusion du système réel. Les écarts au potentiel moyen sont distribués aléatoirement et ne peuvent donner de phénomènes d'interférences.

Pour un isotope de spin nucléaire  $s$ , il existe une longueur de diffusion pour chacun des deux états de spin du système neutron – noyau.

Etat de spin du système neutron – noyau	Nombre d'états	Longueur de diffusion
$S^+ = s + 1/2$	$2S^+ + 1$	$b^+$
$S^- = s - 1/2$	$2S^- + 1$	$b^-$

Si les neutrons incidents sont non polarisés, on peut écrire les longueurs de diffusion cohérentes et incohérentes :

$$\bar{b} = \frac{1}{2[(S^+ + S^-) + 1]} [(2S^+ + 1)b^+ + (2S^- + 1)b^-] \quad b^{coh} = \frac{1}{2s + 1} [(s + 1)b^+ + sb^-]$$

$$\overline{b^2} = \frac{1}{2[(S^+ + S^-)]} [(2S^+ + 1)(b^+)^2 + (2S^- + 1)(b^-)^2] \quad b^{incoh} = \sqrt{\overline{b^2} - \bar{b}^2}$$

Quand un nombre  $I_0$  de neutrons arrivent sur un échantillon par centimètre carré et par seconde, il se produit chaque seconde un nombre  $I_s$  de processus de diffusion. Le rapport entre ces deux grandeurs définit la section efficace de diffusion.

Avec ces définitions, on peut écrire alors les sections efficaces de diffusion cohérente  $\sigma^{coh}$  et incohérente  $\sigma^{incoh}$ , ainsi que la section efficace de diffusion totale  $\sigma^t$  :

$$\sigma^{coh} = 4\pi b^2 \qquad \sigma^{incoh} = 4\pi \overline{(b - \bar{b})^2} \qquad \sigma^t = \sigma^{coh} + \sigma^{incoh} = 4\pi \bar{b}^2$$

La formule de base de la diffusion nucléaire donne la probabilité qu'un neutron d'énergie  $E_0$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  arrivant sur l'échantillon constitué de  $N$  diffuseurs soit diffusé avec un vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans un angle solide  $d\Omega$  autour de la direction donnée par  $\vec{k}$  et avec une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \hbar d\omega$ . Pour un système composé d'un seul type de diffuseurs, cette formule s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{|\vec{k}|}{|\vec{k}_0|} \bar{b}^2 \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{r}_{\beta}(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &+ \frac{|\vec{k}|}{|\vec{k}_0|} (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &= \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)^{coh} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)^{incoh} \end{aligned}$$

où  $\langle \rangle$  désigne la moyenne thermique portant sur les positions  $\vec{r}_i(t)$ ,  $i = \alpha, \beta$  des noyaux de l'échantillon. On a séparé dans l'expression précédente les contributions cohérentes et incohérentes à la section efficace différentielle de diffusion.

Définissant la fonction de diffusion intermédiaire  $I(\vec{Q}, t)$ ,

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{r}_{\beta}(t)) \rangle$$

et la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I^{incoh}(\vec{Q}, t)$ ,

$$I^{incoh}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{r}_{\alpha}(t)) \rangle$$

on écrit la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  et la fonction de diffusion incohérente  $S^{incoh}(\vec{Q}, \omega)$  comme :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt$$

et

$$S^{incoh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{incoh}(\vec{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt$$

Finalement, la formule de base s'écrit, compte tenu de ces définitions :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{k}|}{|\vec{k}_0|} \left\{ \sigma^{coh} S(\vec{Q}, \omega) + \sigma^{incoh} S^{incoh}(\vec{Q}, \omega) \right\} \quad (i)$$

C'est la quantité mesurée expérimentalement. Il apparaît que les comportements *collectifs* et *individuels* des atomes peuvent être décorrélés expérimentalement à travers ces notions de *cohérence* et d'*incohérence*.

## 2.2. Fonction de diffusion incohérente

On vient de définir la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I^{incoh}(\vec{Q}, t)$ , qui existe lorsqu'un même diffuseur intervient aux instants 0 et  $t$ . La fonction de diffusion incohérente  $S^{incoh}(\vec{Q}, \omega)$  s'écrit comme la transformée de Fourier par rapport à l'espace et au temps de la fonction d'autocorrélation de paires  $G_s(\vec{r}, t)$  :

$$S^{incoh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_s(\vec{r}, t) \exp(-i(\omega t - \vec{Q}\vec{r})) d\vec{r} dt$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} S^{incoh}(\vec{Q}, \omega) \exp(i(\omega t - \vec{Q}\vec{r})) d\vec{Q} d\omega$$

Lorsque l'échantillon d'étude contient de l'eau  $H_2O$  comme c'est le cas dans les composés biologiques ou dans les systèmes hydratés comme les membranes ionomères, la grande section efficace de diffusion incohérente de l'atome d'hydrogène  $^1H$  domine la plupart du temps parmi tous les autres éléments dans l'expression (i). On mesure alors presque exclusivement une diffusion incohérente due aux atomes  $^1H$ , donnée par  $S^{incoh}(\vec{Q}, t)$ .

Pour une description plus détaillée de la théorie de la diffusion neutronique, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages des références 1 et 2.

## 2.3. La dynamique individuelle vue par diffusion de neutrons

Le proton qui constitue le noyau de l'atome d'hydrogène constitue certainement le cas le plus intéressant en diffusion neutronique. En effet, pour le noyau hydrogène  $^1H$ , les longueurs de diffusion sont :

$$b^+ = 1.08.10^{-12} \text{ cm} \quad \text{pour l'état triplet } S^+ = 1, 2S^+ + 1 = 3$$

et

$$b^- = -4.74.10^{-12} \text{ cm} \quad \text{pour l'état singulet } S^+ = 0, 2S^+ + 1 = 1$$

---

(1) *Diffusion quasi-élastique des neutrons*; J. Phys. IV France: Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique, 2000; Vol. 10.

(2) Bée, M. *Quasielastic neutron scattering*; Adam Hilger: Bristol and Philadelphia, 1988.

Les sections efficaces de diffusion cohérente, incohérente et totale valent alors :

$$\sigma_{1H}^{coh} = 1.8 \text{ barns}, \quad \sigma_{1H}^{incoh} = 79.9 \text{ barns} \quad \text{et} \quad \sigma_{1H}^t = 81.7 \text{ barns}$$

L'unité est ici le *barn* :  $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

La grande différence existant entre  $\sigma_{1H}^{coh}$  et  $\sigma_{1H}^{incoh}$  fait de la diffusion par l'hydrogène  $^1H$  une diffusion presque entièrement *incohérente*. De manière générale, la section efficace de diffusion incohérente de l'hydrogène est beaucoup plus grande que celle de tous les autres éléments. L'étude par diffusion incohérente des neutrons de l'hydrogène  $^1H$  est alors un outil privilégié pour l'étude des composés protonés car  $S^{incoh}(\vec{Q}, t)$  est directement liée à la *dynamique individuelle des atomes d'hydrogène* de l'échantillon à travers la fonction de corrélation de paires  $G_s(\vec{r}, t)$ . Cette fonction donne en effet la probabilité de trouver une particule à la position  $\vec{r}$  au temps  $t$  si elle se trouvait à la position  $0$  à au temps  $0$ .

### 2.4. La diffusion quasi-élastique des neutrons

Les spectromètres de diffusion inélastique permettent de mesurer l'énergie (ou la vitesse) des neutrons avant et après le processus de diffusion. La diffusion quasi-élastique des neutrons est relative aux faibles transferts d'énergie entre les neutrons incidents et l'échantillon. Ces transferts sont de l'ordre de  $\pm 1 - 2 \text{ meV}$  et résultent de l'interaction entre les neutrons et les atomes de l'échantillon sur une échelle de temps de l'ordre de  $100 - 1 \text{ ps}$ .

Lors d'une expérience de diffusion quasi-élastique des neutrons, on enregistre des spectres sur lesquels sont portés en abscisse le transfert d'énergie et en ordonnée le nombre de neutrons détectés à une valeur de la norme du vecteur de diffusion  $|\vec{Q}|$  (Figure A1.2). Les processus d'interactions entre les neutrons et les noyaux cibles élargissent le pic dit élastique associé aux neutrons diffusés sans échange d'énergie : c'est ce qu'on appelle l'élargissement quasi-élastique.

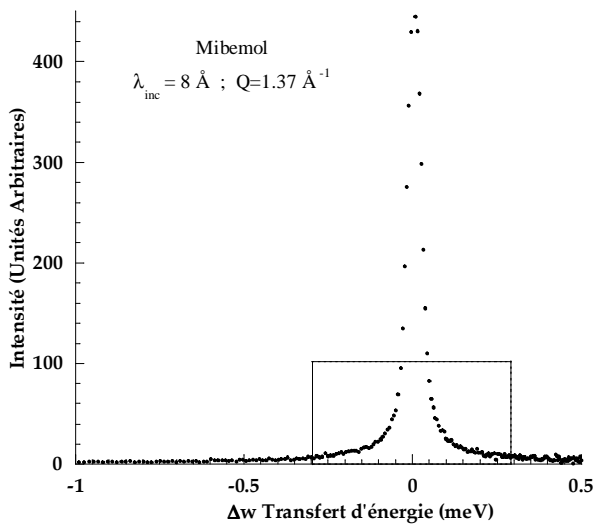


Figure A1.2: Spectre de diffusion quasi-élastique typique dans la membrane Nafion enregistré à  $Q=1.37 \text{ \AA}^{-1}$  sur le spectromètre Mibemol.

Les neutrons ayant traversé l'échantillon sans y échanger d'énergie participent à l'intensité élastique à  $\Delta\omega = 0$ . Les neutrons ayant échangé peu d'énergie avec l'échantillon participent à l'élargissement quasi-élastique. La zone quasi-élastique est ici entourée d'un rectangle en traits pointillés.

De l'analyse de la forme de l'élargissement quasi-élastique et de son évolution en fonction de  $Q$ , il est possible d'obtenir des informations sur la nature et les caractéristiques des mouvements des atomes sondés : type de mouvement, temps caractéristiques associés, forme

et taille du domaine de confinement dans le cas de mouvements restreints, coefficients de diffusion.

### 3. Caractéristiques des spectromètres de diffusion quasi-élastique

Dans ce travail, deux catégories d'instruments dédiés à la diffusion quasi-élastique des neutrons ont été utilisés : un spectromètre dit à « temps de vol » et un spectromètre dit à « rétrodiffusion ». Chacune de ces deux machines possède des caractéristiques particulières qui permettent à l'utilisateur d'étudier la dynamique de molécules sur des gammes de temps et de vecteurs de diffusion spécifiques (Figure A1.3).

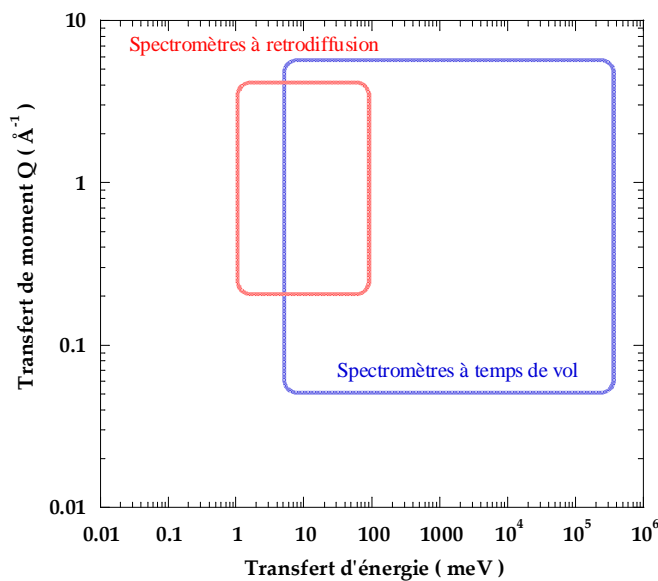


Figure A1.3 : Les domaines en  $|\vec{Q}|$  et en  $E$  accessibles par les spectromètres de temps de vol et de rétrodiffusion.

Le choix de ces deux appareils s'est fait en raison des grands écarts de résolution expérimentale qu'ils présentent. Le spectromètre IN16 permet de bénéficier d'une résolution extrêmement bonne, par contre la gamme de transferts d'énergie mesurés est limitée. Au contraire, Mibemol a une moins bonne résolution (variable selon les conditions expérimentales), mais permet d'avoir accès à des transferts d'énergie plus élevés.

#### 3.1. Le spectromètre Mibemol

- Principe de la mesure par temps de vol

Le spectromètre Mibemol est situé sur le guide à neutrons froids G6 au Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay. Un schéma de l'appareil est présenté sur la Figure A1.4. Ce spectromètre utilise le principe du temps de vol pour mesurer les transferts d'énergie entre les neutrons incidents et l'échantillon cible : on mesure le temps mis par le neutron pour parcourir la distance reliant l'échantillon aux détecteurs. La mesure du temps de vol des neutrons – donc de leur vitesse – nécessite l'usage de neutrons monocinétiques. Pour créer des bouffées de neutrons ayant tous une même vitesse, on utilise un ensemble monochromateur constitué de choppers : ce sont des disques percés d'une fente qui tournent de manière synchronisée, avec



des sens de rotation choisis. Les deux premiers choppers produisent une bouffée de neutrons polycinétiques ; ils tournent à la même vitesse, mais en sens contraire. Les neutrons ne peuvent les traverser qu'aux moments où les deux fentes coïncident. Le reste du temps, ils sont absorbés par le corps des disques. Les choppers 5 et 6 sont déphasés par rapport aux deux premiers et tournent également à la même vitesse. Leurs fentes ne sont en coïncidence qu'un certains temps après que le soient les choppers 1 et 2. Ils ne laissent donc passer que les neutrons d'une certaine vitesse. Les choppers 3 et 4 servent à éliminer les harmoniques et à éviter les recouvrements des bouffées de neutrons lorsque les choppers tournent très vite.

Le temps de référence est donné par une impulsion électrique produite par le passage d'un faisceau lumineux dans un trou percé sur le même rayon que la fente du chopper 4. Cette impulsion est alors enregistrée à l'instant où la bouffée de neutrons passe dans cette fente. Lorsqu'un neutron de cette bouffée arrive dans un détecteur, il est enregistré sous la forme d'une impulsion électrique qui est rangée dans un des « canaux de temps de vol », mémoires dans lesquelles sont archivées les impulsions arrivées pendant des intervalles de temps successifs de durée  $17.4 \mu\text{s}$ .

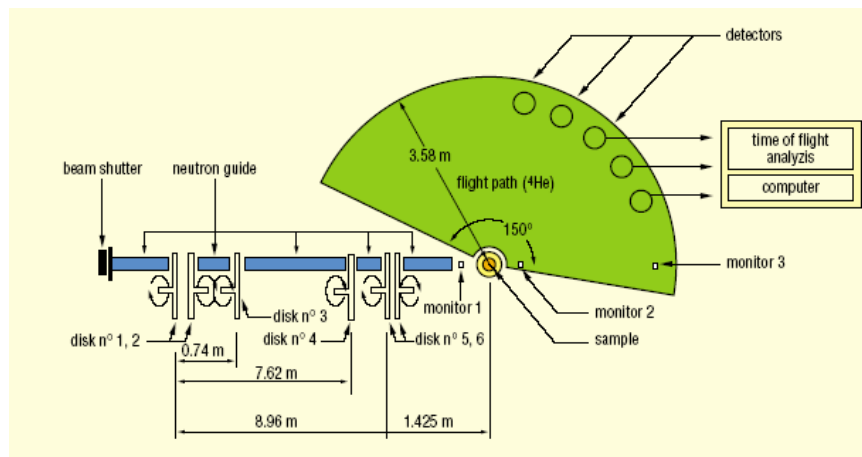


Figure A1.4 : Schéma du spectromètre Mibemol. Le système monochromateur est constitué de 6 roues percées d'une fente rectangulaire (choppers). La base de temps de vol (représentée en vert) est remplie d'hélium pour éviter la diffusion par l'air. Les détecteurs sont régulièrement espacés sur une gamme angulaire de près de  $150^\circ$ .

La détection des neutrons se fait grâce à 432 détecteurs à  $^3\text{He}$ . Ils sont situés au bout de la base de temps de vol, longue de plus de  $3,5 \text{ m}$  et remplie de  $^4\text{He}$  pour éviter toute diffusion par l'eau atmosphérique. Ces détecteurs sont régulièrement disposés en arc de cercle et enregistrent les neutrons sur une gamme d'angle de diffusion  $35 < 2\theta < 147^\circ$ .

- **Résolution instrumentale**

La vitesse des choppers détermine la vitesse des bouffées de neutrons et donc leur énergie. Elle détermine de ce fait la résolution instrumentale. La fente rectangulaire percée dans les roues possède en effet une taille finie qui autorise certains neutrons à traverser le système un peu avant et un peu après le déclenchement de l'horloge. Une incertitude instrumentale est donc introduite sur la mesure de l'énergie des neutrons. L'erreur est d'autant plus grande que la vitesse (l'énergie) des neutrons incidents est grande et donc que leur longueur d'onde est petite. On détermine expérimentalement la résolution pour chaque longueur d'onde en

mesurant la demi-largeur à mi-hauteur du pic élastique de diffusion du vanadium. La diffusion des neutrons par le vanadium est en effet purement élastique : elle donne alors un pic élastique centré en  $\omega = 0$ , élargi par la résolution expérimentale.

Le choix de ces longueurs d'onde incidentes est fait en fonction de la largeur des signaux quasi-élastiques que l'on désire mettre en valeur : une bonne résolution permet de voir des signaux de faible largeurs comme ceux engendrés par la dynamique de l'eau confinée dans les membranes ionomères étudiées. Une moins bonne résolution est appréciée si on veut séparer les contributions : la lorentzienne de diffusion à longue distance ressort bien de la résolution à  $\lambda_0 = 5.2$  ou  $8 \text{ \AA}$ , alors que le signal moins large de diffusion confinée ne sera pas mesurable. De manière générale, on ne peut pas mesurer directement un signal moins large que la résolution de l'appareil. La gamme des valeurs de  $Q$  mesurables dépend elle aussi de  $\lambda_0$ , et  $Q_{\max}$  est d'autant plus grand que  $\lambda_0$  est petite. Un compromis est donc nécessaire entre la gamme de  $Q$  à laquelle on souhaite accéder et la résolution de l'appareil.

### 3.2. Le spectromètre IN16

- **Principe de la mesure par rétrodiffusion**

Le spectromètre IN16 est situé sur le guide H53 de la source à neutrons froids de l'Institut Laue Langevin à Grenoble. Le schéma de l'instrument est présenté Figure A1.5. Les deux premiers déflecteurs sélectionnent grossièrement la longueur d'onde incidente et les neutrons sont réfléchis sur le monochromateur sphérique en Si(1-1-1) monté sur un dispositif Doppler. Ce système se déplace avec une amplitude constante de  $\pm 25 \text{ mm}$  et une fréquence de  $14 \text{ Hz}$ , ce qui fixe la gamme des transferts d'énergie à  $\pm 15 \mu\text{eV}$ . Les neutrons monochromatiques  $\lambda_{\text{inc}} = 6.27 \text{ \AA}$  sont alors renvoyés sur le second déflecteur (cristal à large bande) et parviennent sur l'échantillon. Après diffusion, ils parviennent sur les analyseurs taillés dans du Si(1-1-1) où ils sont enfin rétrodiffusés sur les détecteurs situés derrière l'échantillon. Un chopper permet d'éliminer les neutrons qui iraient directement de l'échantillon au détecteur, sans passer par l'analyseur.

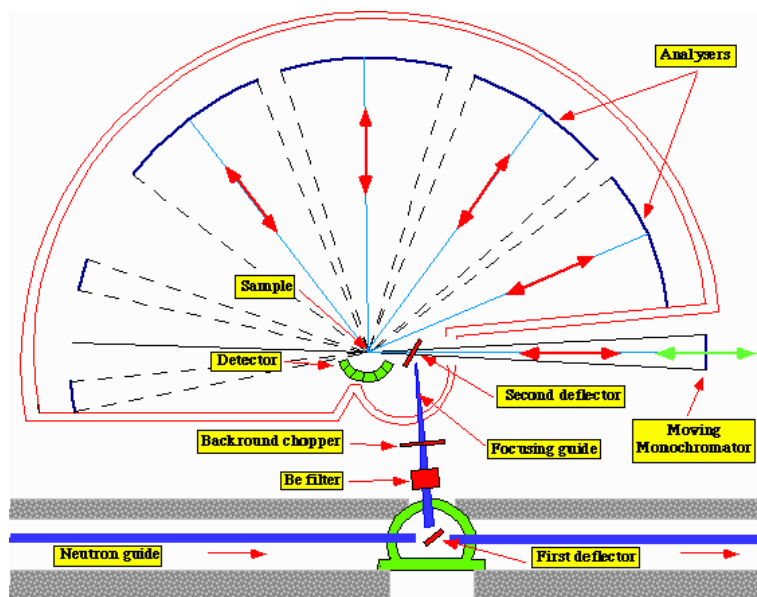


Figure A1.5: Schéma du spectromètre IN16.

L'appareil fonctionne en géométrie inverse. L'énergie finale des neutrons est fixée par réflexion sur les cristaux analyseurs taillés dans du Si (1-1-1). L'énergie incidente est variable est déterminée par le système Doppler. L'énergie des neutrons diffusés par l'échantillon est analysée et ils sont enfin renvoyés sur les détecteurs situés derrière l'échantillon.

- **Résolution instrumentale**

Le monochromateur et l'analyseur sont des cristaux parfaits fonctionnant en rétrodiffusion, c'est-à-dire pour  $2\theta = 180^\circ$ . Si on différencie la loi de Bragg pour obtenir la résolution en longueur d'onde,

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\theta}{\tan\theta}\right)^2, \text{ où } d \text{ est la distance réticulaire du cristal,}$$

on voit que le second terme disparaît pour  $\theta = 90^\circ$  et la résolution ne dépend plus que de la perfection des cristaux monochromateur et analyseur\*. C'est ce qui est mis en œuvre grâce à ce type de spectromètre à rétrodiffusion. La résolution dépend de la nature du cristal ( $d$ ), de son polissage et de sa forme. Dans notre cas, nous avons utilisé des cristaux de Si(1-1-1) taillés et collés sur des surfaces sphériques en ce qui concerne les analyseurs. La résolution obtenue est de type gaussienne et égale typiquement à  $1 \mu\text{eV}$ . Les temps caractéristiques des dynamiques observables varient typiquement de  $40 \text{ ps}$  à  $0.5 \text{ ns}$ .

---

\* Certains spectromètres à rétrodiffusion utilisent le chauffage du cristal monochromateur, ce qui entraîne la variation continue du paramètre  $d$ . On peut ainsi atteindre des résolutions meilleures que le  $\mu\text{eV}$ .

## Annexe 2

# Généralisation du modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée aux mouvements à une et deux dimensions : application à la diffusion incohérente des neutrons.

---

Le modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée développé pour traiter les données QENS dans le Nafion est appliqué ici pour calculer les fonctions de diffusion incohérentes dans le cas de mouvements isotropes à une et deux dimensions.

---

1. *Fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes dans le cas de mouvements isotropes à deux et une dimensions..... - 12 -*
2. *Fonctions de diffusion incohérente dans le cas de mouvements isotropes à une et deux dimensions..... - 14 -*

## 1. Fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes dans le cas de mouvements isotropes à une et deux dimensions.

Dans le paragraphe 4.1. du Chapitre 2, la fonction de diffusion intermédiaire incohérente a été définie dans le cadre du modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée. Elle s'écrit de manière générale :

$$I^{incoh}(Q_x, t) = \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]) \quad (\text{A2-1})$$

Cette expression est valable quelle que soit la dimensionnalité du mouvement. Dans le cas d'un mouvement isotrope tridimensionnel, la direction du vecteur  $\vec{Q}$  peut être choisie le long de n'importe quelle direction, par exemple la direction  $x$ , et la fonction de diffusion intermédiaire incohérente s'écrit :

$$I_{3D}^{incoh}(Q, t) = \exp(-Q^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]) \quad (\text{A2-2})$$

Lorsque le mouvement s'effectue à deux dimensions et est de nature isotrope, on peut choisir  $x$  le long de la projection de  $\vec{Q}$  dans le plan contenant le mouvement. On définit alors  $\theta_2$  comme l'angle entre la normale à ce plan et le vecteur  $\vec{Q}$ .

Lorsque le mouvement est à une dimension et est isotrope, la direction  $x$  est alors celle de la ligne contenant le mouvement. On définit dans ce cas  $\theta_1$  comme l'angle entre cette ligne et  $\vec{Q}$ .

De manière générale, une moyenne sur  $\theta_i$  ( $i = 1, 2$ ) doit être effectuée dans tous les cas, quelle que soit la dimensionnalité du mouvement :

$$I_{moy\ 1D, 2D, 3D}^{incoh}(Q, t) = \frac{1}{2} \int_0^\pi I^{incoh}(Q_x, t) \sin \theta_i d\theta_i \quad (\text{A2-3})$$

Les résultats pour les diffusions isotropes à deux et une dimensions sont :

(i) à deux dimensions avec  $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle$  :

$$I_{moy\ 2D}^{incoh}(Q, t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \exp(-Q^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]) \frac{\text{Erfi}\left(\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho(t))}\right)}{\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho(t))}} \right) \quad (\text{A2-4})$$

(ii) à une dimension :

$$I_{moy\ 1D}^{incoh}(Q, t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\text{Erf}\left(\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho(t))}\right)}{\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle (1 - \rho(t))}} \quad (\text{A2-5})$$

où les fonctions  $\text{Erf}(z)$  et  $\text{Erfi}(z)$  sont définies par :

$$\text{Erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt \quad \text{et} \quad \text{Erfi}(z) = \frac{\text{Erf}(iz)}{i} \quad (\text{A2-6})$$

$\text{Erf}(z)$  est la fonction erreur et  $\text{Erfi}(z)$  la fonction erreur imaginaire. Ces deux fonctions sont réelles si leur argument  $z$  l'est également.

Remarques :

(i): dans le cas du mouvement tridimensionnel, la moyenne de poudre se fait simplement en remplaçant  $Q_x$  par  $Q$  et l'équation (A2-2) est bien l'expression moyennée.

(ii): il est également possible de généraliser les expressions (A2-4) et (A2-5) dans le cas de mouvements anisotropes pour lesquels  $\langle u_x^2 \rangle \neq \langle u_y^2 \rangle \neq \langle u_z^2 \rangle$ .

Sur la Figure A2.1 sont tracées les fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes pour les diffusions isotropes à une, deux et trois dimensions en fonction de  $t/\tau_0$  en supposant que la fonction mémoire est une simple exponentielle :  $\rho(t) = \exp(-t/\tau_0)$ . Le calcul est fait pour  $Q^2 \langle u_x^2 \rangle = 2$ .

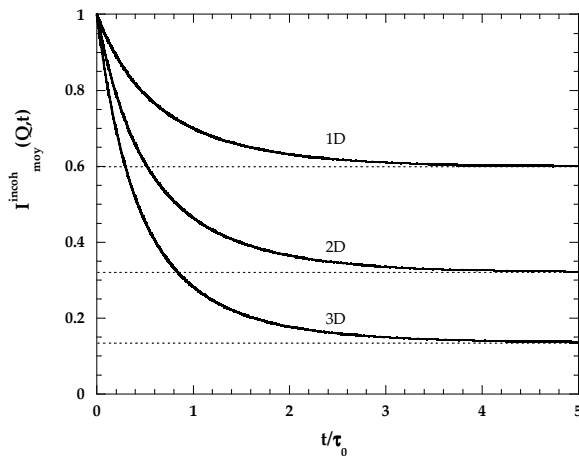


Figure A2.1: Fonctions de diffusion intermédiaires incohérentes calculées pour  $Q^2 \langle u_x^2 \rangle = 2$  avec  $\rho(t) = \exp(-t/\tau_0)$  et tracées en fonction de  $t/\tau_0$  dans le cadre du modèle Gaussien de diffusion translationnelle isotrope à 1D, 2D et 3D.

Il apparaît que lorsque la dimensionnalité diminue, la limite à temps infini augmente. Ceci reflète les variations des facteurs de structures élastiques incohérents (EISF) tracés sur la Figure A2.2.

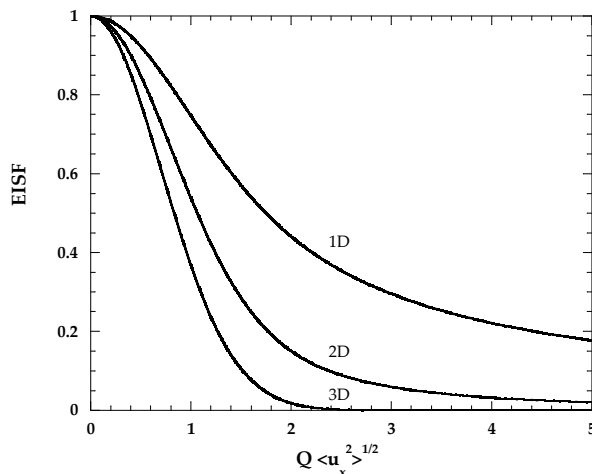


Figure A2.2: Facteurs de structure incohérents élastiques (EISF) en fonction de  $Q \langle u_x^2 \rangle^{1/2}$  calculés pour une poudre dans le cadre du modèle Gaussien de diffusion translationnelle isotrope à 1D, 2D et 3D.

## 2. Fonctions de diffusion incohérente dans le cas de mouvements isotropes à une et deux dimensions.

Pour obtenir la fonction de diffusion incohérente il faut calculer la transformée de Fourier temporelle de l'équation générale (A2-1). Le calcul analytique n'est pas possible ici et un développement en série s'impose. Dans le cas de diffusions isotropes à deux et une dimensions, l'équation (A2-1) peut être développée selon :

$$\begin{aligned} I^{incoh}(Q_x, t) &= \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle [1 - \rho(t)]) \\ &= \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle) \exp(Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle \rho(t)) \\ &= A_0(Q_x) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(Q_x) \rho(t)^n \end{aligned} \quad (A2-7)$$

Les fonctions  $A_n(Q_x)$  sont les facteurs de structure incohérents :

- ✓ Dans le cas  $n = 0$ ,  $A_0(Q_x)$  est le facteur de structure élastique incohérent (EISF).
- ✓ Pour  $n > 0$ ,  $A_n(Q_x)$  sont les facteurs de structure incohérents inélastiques.

On a :

$$A_0(Q_x) = \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle) \quad (A2-8)$$

et

$$A_n(Q_x) = \exp(-Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle) \frac{(Q_x^2 \langle u_x^2 \rangle)^n}{n!}, \quad n > 0 \quad (A2-9)$$

Comme dans le paragraphe précédent, une moyenne de poudre doit également être faite et le résultat moyenné est donné par :

$$A_n(Q_x)_{moy\ 1D,2D,3D} = \frac{1}{2} \int_0^\pi A_n(Q_x) \sin \theta_i d\theta_i, \quad i=1,2 \quad (A2-10)$$

où les  $\theta_i$  ( $i = 1, 2$ ) sont définis dans le paragraphe précédent.

Les résultats dans le cas de diffusions isotropes à deux et une dimensions sont donnés par :

(i) à deux dimensions :

$$A_0(Q)_{moy\ 2D} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\exp(-Q^2 \langle u_x^2 \rangle) \times \text{Erfi}(\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle})}{\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle}} \quad (A2-11)$$

$$A_n(Q)_{moy\ 2D} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{(Q^2 \langle u_x^2 \rangle)^n \times {}_1F_1(1+n; 3/2+n; -Q^2 \langle u_x^2 \rangle)}{\Gamma(3/2+n)} \quad (A2-12)$$

(ii) à une dimension :

$$A_0(Q)_{moy\ 1D} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\text{Erf}(\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle})}{\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle}} \equiv \frac{\Gamma(1/2) - \Gamma(1/2, Q^2 \langle u_x^2 \rangle)}{2\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \Gamma(1)} \quad (A2-13)$$

$$A_n(Q)_{\text{moy 1D}} = \frac{\Gamma(1/2+n) - \Gamma(1/2+n, Q^2 \langle u_x^2 \rangle)}{2\sqrt{Q^2 \langle u_x^2 \rangle} \Gamma(1+n)} \quad (\text{A2-14})$$

Dans l'équation (A2-12) :

✓ la fonction  ${}_1F_1(a, b, z)$  est la fonction hypergéométrique de Kummer dont le développement en série est donné par :

$${}_1F_1(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(b)_k} \frac{z^k}{k!} \quad (\text{A2-15})$$

✓ la fonction  $\Gamma(z)$  est la fonction Gamma d'Euler définie par :

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \exp(-t) dt \text{ et } \Gamma(z) = (z-1)! \text{ pour } z \text{ entier positif} \quad (\text{A2-16})$$

Dans l'équation (A2-13) :

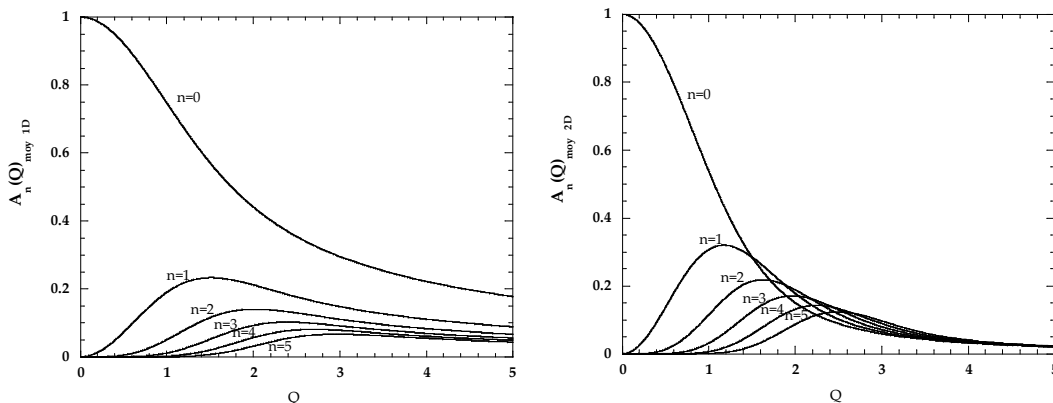
✓ la fonction  $\Gamma(a, b)$  est la fonction Gamma incomplète, définie par :

$$\Gamma(a, z) = \int_z^{\infty} t^{a-1} \exp(-t) dt \quad (\text{A2-17})$$

les 4 premiers termes de son développement en série sont donnés par :

$$\Gamma(a, z) = \Gamma(a) + z^a \left( -\frac{1}{a} + \frac{z}{1+a} - \frac{z^2}{2(2+a)} + \frac{z^3}{6(3+a)} - \frac{z^4}{24(4+a)} + 0[z^5] \right) \quad (\text{A2-18})$$

Les 6 premiers facteurs de structure incohérents sont tracés sur la Figure A2.3 dans le cas de diffusions isotropes à une et deux dimensions.



**Figure A2.3 : Facteurs de structure incohérents calculés pour n=0 (EISF), et n=1, 2, 3, 4 et 5 dans le cadre du modèle Gaussien de diffusion translationnelle isotrope à 1D et 2D, avec  $\langle u_x^2 \rangle = 1$ .**





# Annexe 3

## Principe des mesures de $T_1$ et $T_2$ sur un relaxomètre et sur un spectromètre standard.

---

Cette annexe présente le principe de la mesure du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  sur un appareil à champ cyclé (relaxomètre) et sur un spectromètre « standard ». Nous discutons de l'intérêt du cyclage de champ magnétique et des précautions à prendre lors de la mesure, notamment lorsque le rapport signal / bruit est faible. Le principe de la mesure du temps de relaxation transversal  $T_2$  est également décrit.

---

<b>1. Intérêt et principe du cyclage de champ .....</b>	<b>- 18 -</b>
<b>2. Séquence de champ cyclé.....</b>	<b>- 18 -</b>
2.1. Principe.....	- 18 -
2.2. Description d'un cycle de champ magnétique .....	- 19 -
<b>3. Mesure du temps de relaxation <math>T_1</math> .....</b>	<b>- 20 -</b>
3.1. Sur un relaxomètre .....	- 20 -
3.2. Sur un spectromètre « standard » .....	- 21 -
<b>4. Correction du bruit de la mesure sur le relaxomètre .....</b>	<b>- 21 -</b>
<b>5. Séquence CPMG pour la mesure du temps de relaxation <math>T_2</math>.....</b>	<b>- 23 -</b>

## 1. Intérêt et principe du cyclage de champ

Les efforts actuels en RMN sont dirigés vers l'augmentation du champ magnétique  $B_0$ . Le rapport signal / bruit et la résolution spectrale augmentent avec le champ. Ces gains expérimentaux sont mis à profit dans les techniques de haute résolution des états solide et liquide dédiées à l'étude structurale des molécules.

La RMN à bas champ magnétique est utilisée dans l'investigation des mouvements moléculaires. Les études à bas champ ont cependant le désavantage de devoir manipuler de très faibles signaux. Le signal RMN est en effet difficilement détectable aux fréquences de résonances inférieures à quelques MHz. La technique de RMN à champ magnétique cyclé permet au contraire des mesures à ces très basses fréquences grâce à une polarisation préalable du système de spins à plus haut champ. Une contrainte essentielle de la technique est que la variation du champ magnétique doit avoir une dynamique beaucoup plus rapide que les mécanismes de relaxation étudiés. Le problème initial lié à la sensibilité du signal est donc transféré en un problème lié à la rapidité de la commutation du champ magnétique et à sa reproductibilité.

Les applications typiques de la RMN à bas champ magnétique concernent les systèmes pour lesquels la relaxation nucléaire est principalement due aux mouvements moléculaires lents. Le relaxomètre utilisé dans ce travail permet la mesure de  $T_1$  sur une large gamme de fréquence de Larmor  $0.01 < \omega_0 < 40$  MHz. On sonde ainsi des temps de corrélations typiques  $\tau_c = 1/\omega_0$ , variant de quelques nanosecondes à quelques microsecondes.

## 2. Séquence de champ cyclé

### 2.1. Principe

En général, le cyclage de champ, présenté Figure A3.1, fait intervenir trois phases : une phase de polarisation (champ  $B_{OP}$  le plus grand possible, pendant une durée  $t_P$ ), une phase d'évolution (champ  $B_{OE}$  déterminant la fréquence de résonance bas champ  $\omega_0 = \gamma B_{OE}$  où sont analysés les processus de relaxation, pendant une durée  $t_E$ ) et une phase de détection (champ  $B_{OD}$  correspondant à la fréquence de résonance de la sonde de détection, pendant une durée  $t_D$ ). Les temps de commutation nécessaires pour faire varier  $B_0$  de  $B_{OP}$  à  $B_{OE}$  puis de  $B_{OE}$  à  $B_{OD}$  sont respectivement définis par  $t_1$  et  $t_2$ .

Il existe plusieurs méthodes permettant de cyclé le champ magnétique : le cyclage mécanique et le cyclage électronique.

- Le **cyclage mécanique**, introduit en 1951<sup>1,2</sup> consiste à transporter l'échantillon entre deux environnements magnétiques différents constitués par deux aimants  $A_1$  et  $A_2$ . L'aimant  $A_1$  fournit un champ magnétique  $B_{OP} = B_{OD}$  le plus élevé possible (jusqu'à quelques centaines de MHz) tandis que le champ créé par  $A_2$  est ajustable et varie dans la gamme de fréquence

---

(1) Pound, R. V. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 156.

(2) Johnson, B. C.; Goldberg, W. I. *Ibid.* **1966**, *145*, 380.

souhaitée. Les deux aimants doivent être suffisamment éloignés pour éviter le recouvrement des lignes de champ, mais suffisamment proches pour limiter la durée du transport de l'échantillon. Cette durée et la difficulté de maintenir une température constante sont les principales limitations de la technique. Une autre difficulté est rencontrée lorsque l'on s'intéresse à des échantillons contenant des liquides (milieux poreux par exemple) car l'échantillon est soumis à de fortes accélérations.

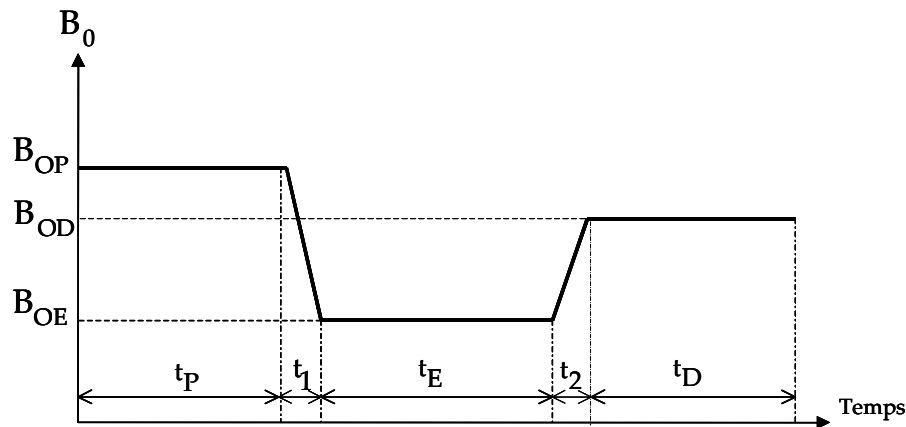


Figure A3.1 : Cyclage du champ magnétique  $B_0$ .

- Le **cyclage électronique** est adapté à de plus nombreux systèmes, notamment ceux dans lesquels les temps de relaxation sont courts et ceux pour lesquels le cyclage mécanique pourrait être néfaste. Le champ magnétique est créé par un unique solénoïde. La variation de champ se fait par une variation rapide du courant électrique traversant la bobine. Le courant doit varier rapidement (entre 0 et 400 A sur le relaxomètre utilisé) et de façon reproductible. La chaleur dégagée par la bobine doit être extraite par un système de refroidissement imposant.

## 2.2. Description d'un cycle de champ magnétique

Les trois phases composant un cycle de champ magnétique sont décrites ici dans le cas du cyclage électronique :

- **Polarisation.** Cette phase permet de « préparer » l'échantillon, c'est-à-dire de créer l'aimantation dans l'échantillon. Le champ de polarisation  $B_{OP}$  doit être suffisamment élevé pour polariser le système de spins et rendre maximum le signal détecté. Les champs de polarisation que nous avons utilisés correspondent à des fréquences de résonance proton comprises entre 20 MHz et 40 MHz. La durée  $t_P$  doit être telle que l'aimantation  $M_z(t)$  atteigne sa valeur d'équilibre  $M_z(B_{OP})$ . Une fois l'échantillon ainsi préparé, le champ est diminué, durant la courte période transitoire  $t_1$  (quelques ms), jusqu'au champ  $B_{OE}$  dans lequel on étudie la relaxation.

- **Evolution.** Le champ  $B_{OE}$  est appliqué pendant une durée  $t_E$ . L'aimantation  $M_z(t)$  décroît exponentiellement de la valeur  $M_z(B_{OP})$  vers la valeur  $M_z(B_{OE}, t_E)$  avec le temps de relaxation  $T_1$  ( $\omega_0 = \gamma B_{OE}$ ).  $B_0$  est ensuite augmenté, durant la période transitoire  $t_2$  (quelques ms) jusqu'au champ de détection  $B_{OD}$ .

La combinaison rapide des deux phases Polarisation et Evolution fait l'originalité de la technique de champ cyclé : elle permet l'analyse des processus de relaxation à des fréquences de résonance très basses (10 kHz\*) pour lesquelles aucun signal n'est mesurable par la spectroscopie RMN standard.

- Détection. A la fin de chaque cycle,  $M_z(B_{OE}, t_E)$  est mesuré en amenant rapidement ( $t_2$ ) l'aimantation au champ de détection  $B_{OD}$  (20.8 MHz dans notre cas pour le proton, 6 MHz pour le deutéron) où une séquence RMN standard - impulsion de rotation  $\pi/2$  / acquisition du signal - est appliquée.

### 3. Mesure du temps de relaxation $T_1$

#### 3.1. Sur un relaxomètre

La variation de  $M_z(B_{OE}, t_E)$  en fonction de  $t_E$  permet de mesurer le temps de relaxation  $T_1$  ( $\omega_0 = \gamma B_{OE}$ ) qui est le temps caractéristique du retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation nucléaire (Figure A3.2(a)). Au bout d'un temps  $t_E = 5T_1$ , l'aimantation a fini de relaxer et le signal mesuré  $M_z^0(B_{OE}) \neq 0$  correspond à l'aimantation d'équilibre au champ  $B_{OE}$ .

Pour les mesures de relaxation aux fréquences supérieures à 4 MHz, le signal d'induction est suffisant pour ne pas avoir besoin de polariser le système de spins en début de séquence. Le cycle commence donc par la phase d'évolution dans le champ de relaxation et l'aimantation est nulle à  $t_E = 0$  (Figure A3.2(b)).

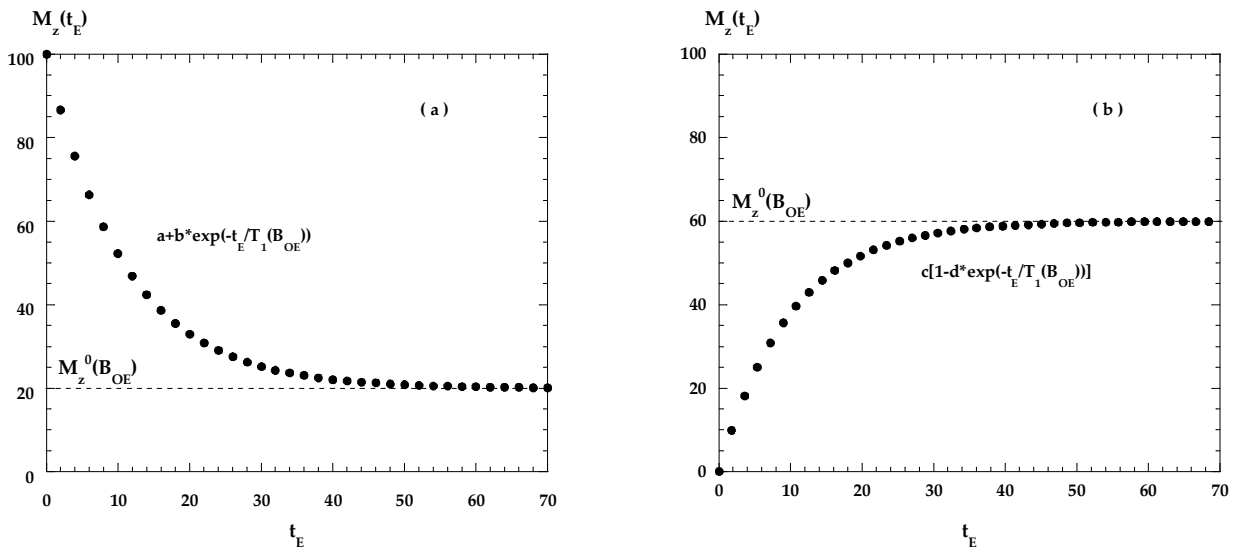


Figure A3.2

(a) : Evolution de l'aimantation  $M_z(t_E)$  lors de la séquence de mesure du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  sur un relaxomètre, après une phase de polarisation de l'échantillon.

(b) : Sans phase de polarisation de l'échantillon.

\* Pour comparaison, le champ magnétique terrestre mesuré au centre de la France est d'environ  $47 \mu T$ , soit  $\sim 2$  kHz en fréquence de Larmor équivalent proton.

Les **courbes de dispersion**  $R_1(\omega_0) = 1/T_1(\omega_0)$  sont obtenues en répétant l'ensemble des cycles pour différentes valeurs de  $B_{OE}$  correspondant à des fréquences de Larmor variant de 0.01 MHz à 40 MHz.

Pour plus de précisions sur la technique de relaxométrie RMN à champ magnétique cyclé, le lecteur est invité à se référer aux articles des références 3, 4 et 5.

### 3.2. Sur un spectromètre « standard »

Sur un spectromètre standard, le champ magnétique  $B_0$  est constant tout au long de la mesure. Dès lors que l'échantillon est placé dans l'aimant, il est polarisé au bout d'un temps  $t = 5T_1(\omega_0)$  où  $\omega_0$  est la fréquence de travail de l'appareil. La séquence utilisée pour la mesure de  $T_1$  est la séquence classique d'inversion / récupération. A  $t=0$ , un pulse radiofréquence  $\pi$  aligne l'aimantation selon  $-z$  ( $z$  est la direction du champ permanent  $B_0$ ). Le pulse coupé, l'aimantation relaxe dans le champ  $B_0$  pendant un temps  $t_E$ . Au bout de  $t_E$ , la lecture de l'aimantation  $M_z(t_E)$  est faite après l'application d'un pulse  $\pi/2$ ). La séquence est répétée en augmentant  $t_E$  et l'on construit la courbe  $M_z(t_E)$  à partir de laquelle on extrait le temps de relaxation  $T_1$  (Figure A3.3).

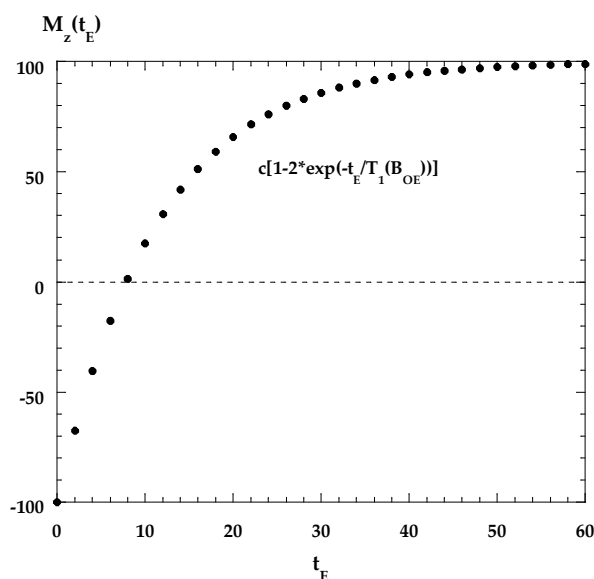


Figure A3.3 : Evolution de l'aimantation  $M_z(t_E)$  lors de la séquence classique d'inversion / récupération.

## 4. Correction du bruit de la mesure sur le relaxomètre

Les champs de polarisation et de détection sont généralement positionnés en milieu de la gamme du champ d'évolution afin d'optimiser le rapport signal / bruit, tout en minimisant les effets perturbateurs des commutations rapides du champ magnétique.

Lorsque le signal RMN est très faible, comme c'est le cas lors des mesures de relaxation à bas champ sur le noyau du deutéron, le rapport signal / bruit devient petit et une correction doit être effectuée sur chaque mesure de  $T_1$ . Cette correction a pour origine le choix d'une méthode

(3) Kimmich, R. *Bull. Magn. Res.* **1980**, *1*, 195.

(4) Kimmich, R.; Ansaldo, E. *Progr. NMR Spectrosc.* **2004**, *44*, 257.

(5) Kimmich, R. *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*; Springer: Berlin Heidelberg, **1997**.

de détection du signal prenant en compte les perturbations des commutations de champ.  $M_z(B_{OE}, t_E)$  est mesuré sous la forme du module de deux signaux périodiques en quadrature de phase  $M_z = \sqrt{M_z^A{}^2 + M_z^B{}^2}$ . Cette méthode a pour effet d'intégrer à la mesure la moyenne quadratique du bruit  $\langle Br^2 \rangle$  :

$$M_z(B_{OE}, t_E)_{mesuré} = \sqrt{\langle Br^2 \rangle + M_z(B_{OE}, t_E)^2}$$

Lors des séquences polarisées, et lorsque le bruit est négligeable, la valeur de l'aimantation  $M_z(t_E > 5T_1)$  est proportionnelle à la valeur du champ magnétique  $B_{OE}$ .  $M_z(t_E > 5T_1)(\omega_0 = \gamma B_{OE})$  est une droite passant par l'origine.

Lorsque le rapport signal / bruit est faible, la proportionnalité n'est plus vérifiée et l'extrapolation à champ nul de  $M_z(t_E > 5T_1)(\omega_0)$  donne accès à la valeur du bruit  $B_r = \sqrt{\langle Br^2 \rangle}$  (voir sur la Figure A3.4 l'exemple des mesures sur le Nafion hydraté avec  $D_2O$  à  $\lambda = 3.36$ ). On tient compte du bruit  $Br$  lors de l'ajustement de  $M_z(t_E)$  en utilisant la fonction :

$$M_z(t_E) = \sqrt{\langle Br^2 \rangle + [a + b * \exp(-t_E / T_1)]^2}$$

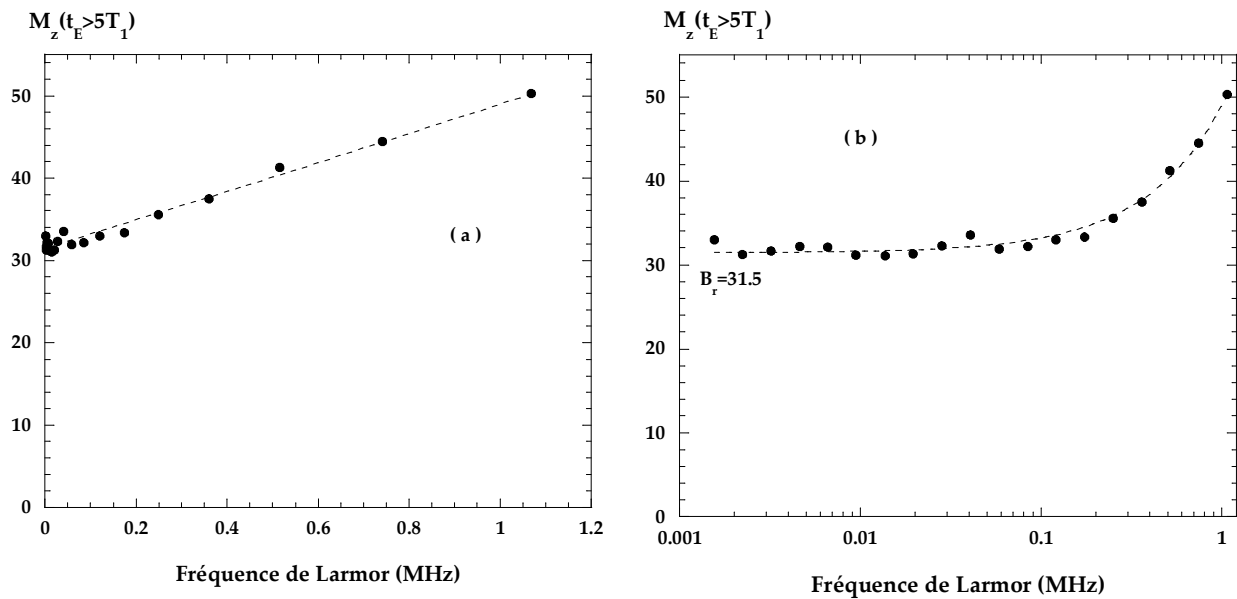


Figure A3.4

(a) : Evolution de  $M_z(t_E > 5T_1)(\omega_0)$ . Tracé linéaire. (b) : Tracé semi-logarithmique. La valeur du bruit  $Br$  est lue à environ 31.5 (u.a). L'ajustement linéaire ne passe pas par l'origine, mais par la valeur du bruit  $Br$ . Exemple du Nafion hydraté à  $\lambda=3.36$ .

Un bruit élevé a pour conséquence de raccourcir artificiellement les temps de relaxation  $T_1$ , d'autant plus que la fréquence du champ de relaxation est faible.

Cette procédure a été utilisée pour toutes les mesures de  $T_1(^2H)$  sur le Nafion hydraté avec  $D_2O$  à l'aide du relaxomètre, pour les fréquences  $\omega_0 < 1.1 \text{ MHz}$ . Pour les mesures sur le noyau

du proton ( $^1H$ ) pour lesquelles le signal est beaucoup plus important, la correction devient complètement négligeable.

### 5. Séquence CPMG pour la mesure du temps de relaxation $T_2$

Dans le Chapitre 4, le temps de relaxation transversale ( $T_2$ ) de l'eau a été mesuré dans les membranes, en complément de certaines mesures de  $T_1$ . La mesure s'effectue en appliquant la séquence d'impulsions radiofréquences représentée sur la Figure A3.5. Une première impulsion d'angle  $\pi/2$  crée l'aimantation dans le plan transverse (x,y). Si le champ permanent  $B_0$  était parfaitement homogène, cette simple impulsion suffirait à déterminer le temps de perte de cohérence de phase du système de spins nucléaires dans le plan (x,y),  $T_2^s$ , à partir de la décroissance de l'amplitude de l'aimantation dans le plan transverse. En réalité, il existe des gradients de champ magnétique, créés par l'inhomogénéité de  $B_0$  ou par le système lui-même. Ainsi, l'ensemble des spins de système n'est pas soumis au même champ  $B_0$  dans l'espace, ce qui provoque un déphasage supplémentaire entre spins. Le temps caractéristique de déphasage dans le champ inhomogène est désigné par  $T_2^*$ . Le temps de relaxation  $T_2^s$  est mesuré par refocalisation de la phase du système de spins en appliquant une série d'échos de Hahn : séquence de Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG).

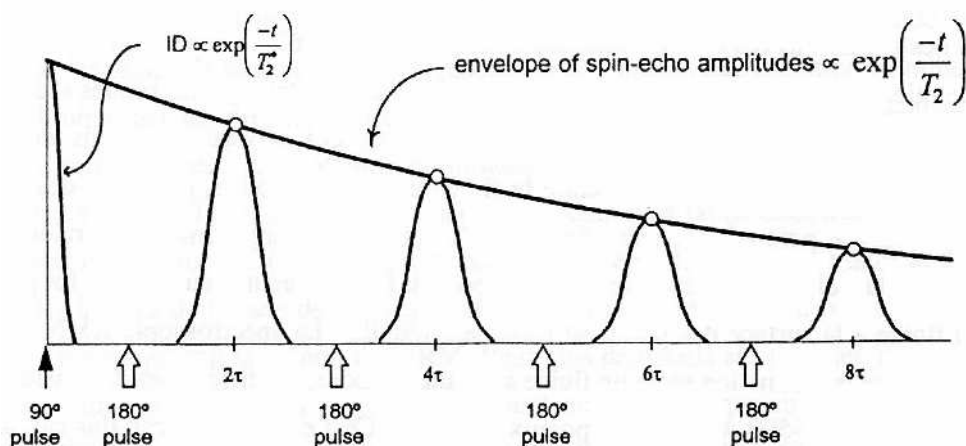


Figure A3.5 : Séquence CPMG utilisée pour la mesure du temps de relaxation transversal  $T_2$ .

La série consiste en une succession de  $n$  impulsions  $\pi$ ) dont la première a lieu à un temps  $\tau$  après l'impulsion  $\pi/2$ ). Les suivantes ont lieu aux temps  $2n\tau + 1$ . Il se crée ainsi une série d'échos de spin, aux temps  $2n\tau$ . L'enveloppe de l'amplitude des échos de spin conduit à la mesure de  $T_2$ . Le temps  $\tau$  est choisi suffisamment petit pour que la mesure de  $T_2$  ne soit pas affectée par la diffusion moléculaire.







## **ETUDE EXPERIMENTALE MULTI-ECHELLES DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LES MEMBRANES IONOMERES UTILISEES EN PILES A COMBUSTIBLE**

### Résumé :

Cette étude présente une démarche expérimentale originale permettant de sonder la dynamique de l'eau dans les membranes polymères échangeuses d'ions utilisées pour l'application pile à combustible. Grâce à l'utilisation de trois techniques complémentaires, la diffusion des molécules d'eau a été suivie à l'échelle moléculaire (diffusion quasi-élastique des neutrons ;  $1 \text{ ps} < \tau < 1 \text{ ns}$ ), à l'échelle macroscopique (RMN à gradient de champ pulsé ;  $1 \text{ ms} < \tau < 1 \text{ s}$ ) et à l'échelle dite « intermédiaire » (relaxométrie RMN ;  $1 \text{ ns} < \tau < 10 \text{ }\mu\text{s}$ ). Les expériences ont été menées en fonction de la quantité d'eau adsorbée, dans la membrane Nafion® et dans des polyimides sulfonés naphthaléniques. L'analyse des données expérimentales permet de préciser les échelles spatiales des ralentissements de la diffusion dans les deux matériaux, ainsi que de mettre en évidence les aspects structuraux qui permettent à l'eau d'être plus mobile dans le Nafion® que dans les polyimides sulfonés, et ce, quelle que soit la teneur en eau.

Mots clés :      EAU                                      DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS  
                         DYNAMIQUE                                      RMN A GRADIENT DE CHAMP PULSE  
                         DIFFUSION                                        RELAXOMETRIE RMN  
                         NAFION                                              PILE A COMBUSTIBLE  
                         POLYIMIDE SULFONE

## **MULTI-SCALE EXPERIMENTAL STUDY OF WATER DYNAMICS IN IONOMER MEMBRANES USED IN FUEL CELLS**

### Abstract:

An original experimental method for probing water dynamics in ion exchange polymeric membranes used for fuel cell application is reported. Based on the use of three complementary techniques, the diffusion of water molecules was investigated on a molecular scale (quasielastic neutron scattering ;  $1 \text{ ps} < \tau < 1 \text{ ns}$ ), on a macroscopic scale (pulsed field gradient NMR ;  $1 \text{ ms} < \tau < 1 \text{ s}$ ) and on an "intermediate" scale (NMR relaxometry ;  $1 \text{ ns} < \tau < 10 \text{ }\mu\text{s}$ ). The experiments were carried out as a function of the quantity of adsorbed water, in the Nafion® membrane and in naphthalenic sulfonated polyimides. The analysis of the experimental data enables to specify the space scales of the decelerations of the diffusion in the two materials. We highlight the structural aspects which allow a better mobility of water in Nafion® than in sulfonated polyimide.

Keywords:      WATER                                      QUASIELASTIC NEUTRON SCATTERING  
                         DYNAMICS                                        PULSED FIELD GRADIENT NMR  
                         DIFFUSION                                        NMR RELAXOMETRY  
                         NAFION                                              FUEL CELL  
                         SULFONATED POLYIMIDE