



**HAL**  
open science

# Relation structure - transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible

Quentin Berrod

► **To cite this version:**

Quentin Berrod. Relation structure - transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : . tel-00981913

**HAL Id: tel-00981913**

**<https://theses.hal.science/tel-00981913>**

Submitted on 23 Apr 2014

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Quentin BERROD**

Thèse dirigée par **Sandrine LYONNARD**  
codirigée par **Jacques OLLIVIER**

préparée au sein du **Laboratoire Polymères Conducteurs  
Ioniques (INAC / SPrAM)**  
dans l'**École Doctorale de Physique**

# Relation structure - transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **19 Décembre 2013**,  
devant le jury composé de :

<b>Pierre LEVITZ</b>	Rapporteur
<b>Arnaud DESMEDT</b>	Rapporteur
<b>Christiane ALBA-SIMIONESCO</b>	Examinatrice
<b>Denis MORINEAU</b>	Examineur
<b>Mark JOHNSON</b>	Examineur





# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Pierre Levitz et Arnaud Desmedt pour avoir accepté d'évaluer ce travail ; ainsi que Christiane Alba-Simionesco, Denis Morineau et Mark Johnson pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je voudrais remercier également :

- Sandrine Lyonnard, qui a dirigé cette thèse. Je la remercie tout particulièrement pour son implication (jusqu'à la rédaction du manuscrit), sa confiance, son soutien, son écoute, ses conseils et sa grande disponibilité (merci Nando ...).
- Jacques Ollivier, qui a codirigé cette thèse, et qui a toujours été disponible pour parler de neutrons, de la technique aux nombreux traitements des données.
- Toute l'équipe PCI, toujours volontaire pour partager son savoir, sa bonne humeur, ou donner un coup de main.
- Toutes les personnes avec qui j'ai travaillé au cours de ces 3 années, notamment : Jean-Marc Zanotti, Bernhard Frick, Arnel Guillermo, Gérard Gébel, Stefano Mossa, Patrice Rannou, Arnaud Morin, Giuseppe Portale, Emanuela Di Cola, Arnaud De Geyer, Jean-Blaise Brubach, Bruno Améduri, et Patrick Judeinstein ; pour leur disponibilité, leur aide pendant les manips, et les nombreuses discussions.

Merci à tous.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Relation structure-transport dans les conducteurs protoniques pour pile</b>	<b>9</b>
1.1 La pile à combustible PEMFC . . . . .	11
1.1.1 Différents types de piles . . . . .	11
1.1.2 La PEMFC . . . . .	11
1.2 Les membranes électrolytes polymères . . . . .	13
1.2.1 Cahier des charges . . . . .	13
1.2.2 Des polymères nanostructurés hydratés . . . . .	13
1.2.3 La référence : le Nafion . . . . .	14
1.2.4 Les matériaux alternatifs . . . . .	15
1.3 Les membranes perfluorées sulfoniques PFSA . . . . .	16
1.3.1 Conductivité et Performances en pile . . . . .	17
1.3.2 Propriétés macroscopiques : sorption et diffusion de l'eau . . . . .	19
1.3.2.1 Sorption . . . . .	19
1.3.2.2 Diffusion de l'eau. . . . .	21
1.3.3 Mécanismes d'hydratation. . . . .	22
1.3.3.1 Le Nafion. . . . .	22
1.3.3.2 L'Aquivion. . . . .	22
1.3.4 Mécanismes de conduction. . . . .	25
1.3.5 Morphologie et microstructure. . . . .	26
1.3.5.1 Modèles structuraux. . . . .	26
1.3.5.2 Imagerie : progrès récents . . . . .	28
1.3.5.3 Apport des simulations numériques . . . . .	29
1.3.5.4 Morphologie des SSC . . . . .	30
1.3.6 Conclusions et Motivations . . . . .	33
1.4 Dynamique locale du proton et de l'eau . . . . .	35
1.4.1 La technique de diffusion quasi-élastique des neutrons . . . . .	36
1.4.2 Dynamique de l'eau libre . . . . .	39
1.4.2.1 Diffusion translationnelle et rotationnelle . . . . .	39
1.4.2.2 QENS et simulations numériques : une approche moderne. . . . .	41
1.4.3 Dynamique de l'eau confinée . . . . .	42
1.4.3.1 Etat de l'art et principes généraux . . . . .	42
1.4.3.2 Le modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée . . . . .	44
1.4.4 L'eau confinée dans le Nafion . . . . .	46
1.5 Stratégie expérimentale . . . . .	51

<b>2</b>	<b>Dynamique de l'eau et du proton dans une membrane perfluorée</b>	<b>53</b>
2.1	Expériences et Echantillons . . . . .	55
2.1.1	Choix des spectromètres et conditions de mesure . . . . .	55
2.1.2	Préparation et conditionnement des membranes . . . . .	57
2.1.2.1	Imposer le degré d'hydratation . . . . .	57
2.1.2.2	Contrôler la quantité d'eau adsorbée . . . . .	58
2.2	Caractérisation structurale de l'Aquivion . . . . .	59
2.2.1	Spectres de diffusion aux petits angles . . . . .	59
2.2.2	Lois de dilution . . . . .	60
2.2.3	Discussion : confinement et connectivité . . . . .	62
2.3	Dynamique locale par QENS : étude phénoméno-logique . . . . .	63
2.3.1	Données brutes . . . . .	63
2.3.2	Dynamique aux temps longs . . . . .	64
2.3.3	Dynamique aux temps courts . . . . .	67
2.3.3.1	Susceptibilité dynamique . . . . .	67
2.3.3.2	Analyse mono-lorentzienne . . . . .	69
2.3.3.3	Analyse bi-lorentzienne . . . . .	72
2.3.3.4	Analyse tri-lorentzienne . . . . .	73
2.3.3.5	Mécanismes et paramètres de la diffusion . . . . .	78
2.3.3.6	Résumé et paramètres finaux . . . . .	80
2.4	Analyse quantitative complète des mécanismes diffusifs : le modèle Gaussien	82
2.4.1	Procédure d'ajustement . . . . .	82
2.4.2	Evaluation des ajustements . . . . .	83
2.4.3	Deux populations de protons . . . . .	87
2.4.4	Dynamique des protons lents : l'ion hydronium . . . . .	88
2.4.5	Dynamique diffusive rapide . . . . .	89
2.4.6	Interprétations et discussions . . . . .	92
2.4.6.1	Relation structure-transport : les tailles caractéristiques .	92
2.4.6.2	Apport des simulations numériques : interactions <i>vs</i> confi- nement. . . . .	94
2.4.6.3	Diffusion de l'eau et de l'hydronium : comparaison avec les simulations. . . . .	98
2.4.6.4	Dynamique multi-échelle . . . . .	100
2.5	Conclusions . . . . .	102
<b>3</b>	<b>Caractérisation structurale et dynamique de systèmes modèles d'électrolytes pour pile à combustible</b>	<b>105</b>
3.1	Matériaux modèles . . . . .	107
3.1.1	Les tensioactifs perfluorosulfoniques . . . . .	107
3.1.2	Préparation et Conditionnement des échantillons . . . . .	108
3.2	Caractérisation structurale du PFOS . . . . .	109
3.2.1	Diagramme de phase . . . . .	109
3.2.2	Tailles de confinement et lois de gonflement . . . . .	111
3.2.3	Caractérisation de la phase lamellaire . . . . .	113
3.3	Dynamique de l'eau dans le PFOS . . . . .	115
3.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	115

3.3.2	La dynamique rapide . . . . .	117
3.3.2.1	Données brutes . . . . .	117
3.3.2.2	Analyse phénoménologique tri-lorentzienne . . . . .	117
3.3.3	La dynamique lente . . . . .	123
3.3.3.1	Mesures sur IN16 B . . . . .	123
3.3.3.2	Spectres QENS à température ambiante . . . . .	124
3.3.3.3	Mesures en température . . . . .	125
3.3.3.4	Analyse des données QENS. . . . .	127
3.3.4	Interprétations et discussions . . . . .	128
3.3.4.1	Apport des simulations numériques . . . . .	128
3.3.4.2	Dynamique de l'eau à l'échelle du micron . . . . .	131
3.4	L'ensemble des tensioactifs . . . . .	132
3.4.1	Caractérisation structurale . . . . .	133
3.4.1.1	Spectres SAXS . . . . .	133
3.4.1.2	Lois de gonflement . . . . .	133
3.4.1.3	Tailles de confinement . . . . .	134
3.4.2	Dynamique de l'eau et du proton . . . . .	136
3.4.2.1	Echantillons et données brutes . . . . .	136
3.4.2.2	Analyse mono-lorentzienne sur la famille de tensioactifs . . . . .	137
3.4.2.3	Dynamique de l'eau à l'échelle micrométrique . . . . .	138
3.5	Conclusions . . . . .	139
<b>4</b>	<b>Inclusion de PFOS dans des membranes perfluorées : de la restructuration aux performances en pile</b>	<b>141</b>
4.1	Inclusion du PFOS dans une membrane de Nafion 212 . . . . .	143
4.1.1	Préparation des échantillons . . . . .	143
4.1.1.1	Insertion de PFOS par gonflement . . . . .	143
4.1.1.2	Isotherme de sorption . . . . .	144
4.1.2	Caractérisation structurale du Nafion 212 dopé . . . . .	145
4.1.2.1	Nano-structuration des membranes hydrides . . . . .	145
4.1.2.2	Morphologie caractérisée dans l'épaisseur . . . . .	150
4.1.3	Dynamique de l'eau et performance en pile d'une membrane Nafion dopée . . . . .	157
4.1.3.1	Dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire . . . . .	157
4.1.3.2	Dynamique de l'eau à l'échelle micrométrique . . . . .	158
4.1.3.3	Performances en pile . . . . .	160
4.2	Membranes hybrides préparées par casting de solutions . . . . .	163
4.2.1	Les échantillons . . . . .	163
4.2.2	Isothermes de sorption . . . . .	164
4.2.3	Caractérisation structurale : comparaison gonflement/casting, effet de l'épaisseur . . . . .	165
4.2.3.1	Le Nafion 117 hybride préparé par gonflement . . . . .	165
4.2.3.2	Le Nafion 117 hybride préparé par casting . . . . .	166
4.2.3.3	Propriétés essentielles . . . . .	167
4.2.4	Les films préparés par drop-casting . . . . .	167
4.3	Conclusions et perspectives . . . . .	171

<b>5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>173</b>
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>173</b>
5.1	Conclusions générales . . . . .	173
5.2	Perspectives . . . . .	174
5.2.1	Effet de la température sur la dynamique locale de l'eau . . . . .	174
5.2.1.1	Spectres quasi-élastiques de l'Aquivion . . . . .	175
5.2.1.2	Scans élastiques . . . . .	176
5.2.2	Excitations collectives de l'eau dans le Nafion . . . . .	177
5.2.3	La connectivité de l'eau confinée dans le Nafion . . . . .	179
5.2.4	Encore plus de perspectives . . . . .	181
<b>A</b>	<b>Instruments et techniques expérimentales employées</b>	<b>183</b>
A.1	La Diffusion aux petits angles . . . . .	183
A.2	La diffusion quasi-élastique des neutrons . . . . .	184
A.3	Perspectives . . . . .	185
<b>B</b>	<b>Analyse tri-lorentzienne couplée au modèle gaussien</b>	<b>187</b>
B.1	Deux méthodes d'analyse . . . . .	187
B.2	Comparaison des approches . . . . .	187
B.3	Complémentarité des deux approches . . . . .	188
<b>C</b>	<b>Lexique et Acronymes</b>	<b>191</b>

# Introduction

A l'heure actuelle, la planète connaît un niveau de pollution record, la conduisant irrémédiablement vers des changements climatiques importants. La consommation d'énergies classiques (fossile, nucléaire) est la principale cause de pollution (émission de gaz à effet de serre, déchets radioactifs). Les besoins énergétiques sont croissants mais les ressources limitées. Les énergies renouvelables sont donc au coeur des débats politiques, économiques et écologiques depuis plusieurs années.

L'électricité est aujourd'hui un élément clé de cette crise énergétique. Elle peut être produite à partir de l'énergie solaire, éolienne ou hydraulique, mais nécessite alors d'être utilisée immédiatement ou d'être stockée. Les systèmes de stockage de l'électricité ont suscité un grand intérêt ces dernières années, avec notamment le développement important des batteries au lithium. Une autre alternative est la pile à combustible (PAC) : elle consomme de l'oxygène et de l'hydrogène et n'émet pas de polluants. Bien que l'hydrogène ne soit pas disponible en grande quantité à l'état naturel, il peut être produit à partir d'énergies renouvelables par électrolyse, et possède l'avantage d'être facilement stockable.

Il existe de nombreux types de PAC. L'une des plus répandue est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC<sup>1</sup>). C'est une source d'énergie propre très performante à fort potentiel dans des domaines d'application variés : automobile, stationnaire et portable. C'est actuellement la cible de recherches fondamentales et technologiques avancées, dédiées au développement de catalyseurs basés sur des métaux non-nobles, et d'un électrolyte stable chimiquement et mécaniquement, possédant une conductivité élevée ( $> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) à des températures  $> 100^\circ\text{C}$ . Malgré les efforts de synthèse et de caractérisations déployés depuis plusieurs décennies, le cahier des charges contraignant a limité la production de matériaux innovants et conduit à un échec : aucune membrane pour PEMFC sensiblement meilleure que le Nafion<sup>2</sup> n'a été inventée à ce jour.

Clairement, pour assurer le développement réussi d'un électrolyte de pile à haute performance, la compréhension microscopique des phénomènes est nécessaire : comment la composition chimique et le degré d'hydratation déterminent-ils le transport des protons ?

En effet, non seulement la présence d'eau est critique pour le fonctionnement de la pile PEMFC, mais trop d'eau dans la membrane produit des effets néfastes qui impactent à la fois la conception et le fonctionnement opératif du système. La pile doit être soit pressurisée ou équipée d'un système de refroidissement pour empêcher l'évaporation de l'eau. Travailler à basse température (en dessous du point de condensation à 1 atm) implique l'usage du Platine – une ressource limitée et très chère – en tant que catalyseur dans

---

1. PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

2. Le Nafion, découvert il y a plus de 50 ans par Dupont de Nemours, est un ionomère perfluorosulfonique constitué d'un squelette de polytetrafluoroéthylène (PTFE) et possédant une conduction protonique élevée, seulement dans son état hydraté.

les électrodes et l'emploi d'hydrogène purifié pour éviter l'empoisonnement au monoxyde de carbone. L'électroosmose de l'eau, qui assèche l'anode et noie la cathode, aggrave encore la situation. Le niveau d'hydratation détermine la morphologie du polymère - et par conséquent la morphologie des domaines ioniques connectés entre eux, formant les chemins de transport des protons - mais aussi la capacité de dissociation des charges sulfoniques, et le nombre de porteurs de charge disponibles. Le transport efficace des protons via un mécanisme similaire à la diffusion structurale de défauts protoniques dans l'eau liquide (diffusion véhiculaire et de type Grotthuss) dépend également de la présence d'eau.

On ne sait pas à l'heure actuelle comment la microstructure hydratée, laquelle dépend de la chimie du polymère, du choix et de la densité des groupements protogéniques, détermine les propriétés de transport. Le but de ce travail est d'apporter des réponses à cette question déterminante.

Nous avons choisi de travailler en parallèle sur des membranes commerciales et des systèmes modèles. Les membranes sont le Nafion produit par Dupont de Nemours, en tant que référence incontournable, et un ionomère de la famille des perfluorosulfoniques présentant de très bonnes qualités en pile : l'Aquivion, développé en 2005 par Solvay. Les systèmes modèles sont des phases auto-assemblées de tensioactifs perfluorosulfoniques, qui présentent des propriétés physico-chimiques – hydrophobicité de la chaîne et superacidité de la tête sulfonique – proches du Nafion et de l'Aquivion. Ces tensioactifs ne sont pas des matériaux d'intérêt technologique – ce sont des gels – mais permettent un contrôle simple de la nanostructure et en particulier de la géométrie confinante (phases lamellaires ou hexagonales). La diffusion de l'eau et des protons y est pilotée par le confinement à l'échelle nanométrique et l'interaction eau-charges, de la même manière que dans une membrane ionomère.

Afin de caractériser le lien structure-transport, nous avons mis en place une approche multi-échelle combinant des techniques de caractérisation complémentaires. La variable de l'étude est l'hydratation. Les propriétés de sorption ont été déterminées au préalable. La microstructure a été caractérisée par diffusion des rayons X et des neutrons aux petits et grands angles, avant de déployer les techniques de mesure de la dynamique de l'eau et du proton : la diffusion quasi-élastique des neutrons à l'échelle moléculaire, et la RMN à gradients de champs pulsés à l'échelle micrométrique. Nos résultats sont systématiquement discutés au regard de la littérature, en particulier les simulations numériques.

Nous avons découpé ce manuscrit en 5 parties. Tout d'abord, le chapitre 1 positionne les questions relatives à l'application pile et décrit les propriétés des membranes perfluorosulfonées. Nous rappelons les propriétés fondamentales du Nafion, sur lequel il existe une littérature abondante concernant la structure, et un travail complet de caractérisation dynamique effectué au laboratoire des Polymères Conducteurs Ioniques (INAC/SPrAM). Le focus est mis d'emblée sur l'Aquivion, qui est l'objet principal de notre étude. Nous présentons un résumé de l'état de l'art sur ce matériau, dans lequel nous avons choisi d'inclure nos mesures de sorption et de diffusion micrométrique, pour discuter efficacement les propriétés macro- et microscopiques. Nous présentons également la technique QENS et son apport pour l'étude de la dynamique locale de l'eau libre et confinée, ainsi que les modèles de diffusion utilisés pour analyser les spectres expérimentaux. L'accent est mis sur le modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée déjà employé dans le Nafion.

Le chapitre 2 présente l'étude structure / transport dans l'Aquivion. Dans un premier temps, la nanostructure du matériau est caractérisée par diffusion de rayonnement. Ensuite, nous présentons les résultats obtenus par l'analyse des spectres QENS à température ambiante et sur une large gamme d'hydratation. Deux approches ont été employées : une analyse phénoménologique de la dynamique rapide, et une analyse avec le modèle Gaussien généralisé. Les résultats structuraux et dynamiques sont comparés à ceux obtenus dans le Nafion et discutés au regard des travaux de simulation numérique.

Dans le chapitre 3, nous nous intéressons à des systèmes modèles d'électrolyte pour PAC : les tensioactifs perfluorés sulfoniques. La démarche abordée est similaire à celle du chapitre 2 avec l'accent mis sur un tensioactif en particulier : l'acide PerFluoOctane Sulfonique (PFOS). Le diagramme de phase du PFOS est établi en concentration et température, les phases auto-assemblées sont identifiées (lamellaires et hexagonales), puis la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire et micrométrique est analysée. Les résultats sont mis en relation avec ceux de l'Aquivion et quelques travaux de simulations numériques.

A l'issue des études sur l'Aquivion et le PFOS, nous avons exploré l'intérêt de fabriquer des matériaux hybrides composés de polymères dopés au tensioactif. Le chapitre 4 présente les premiers résultats obtenus : nanostructuration, propriétés de transport et performances en pile. L'intérêt du dopage est double. D'une part, il s'agit de proposer une stratégie pour améliorer les performances en pile via l'augmentation du taux de charge du matériau et l'apport de mobilité moléculaire dans la phase ionique. D'autre part, c'est une méthode originale pour mieux caractériser la nano-structuration du Nafion.

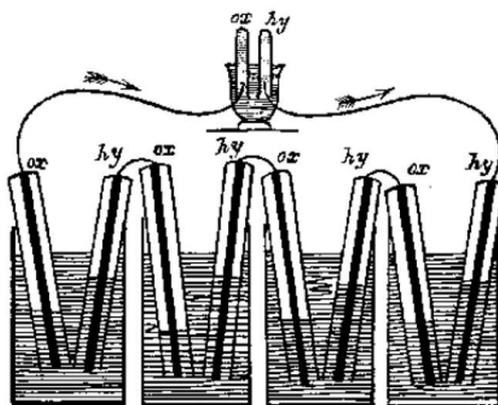
Enfin, le chapitre 5 dresse une conclusion générale et détaille les perspectives ouvertes par cette thèse. Nous aborderons en particulier les études déjà amorcées sur l'effet de la température sur la dynamique locale dans les membranes et le tensioactifs, la dynamique collective de l'eau mesurée par diffusion cohérente de neutrons, et la connectivité de l'eau mesurée par infra-rouge lointain.

Pour positionner mon travail par rapport à la littérature, notamment l'état de l'art des propriétés des membranes, j'ai utilisé et synthétisé les revues très complètes publiées à ce jour [1, 2] ainsi que les travaux précédents obtenus au laboratoire [3, 4].



# Chapitre 1

## Relation structure-transport dans les conducteurs protoniques pour pile





## 1.1 La pile à combustible PEMFC

### 1.1.1 Différents types de piles

La pile à combustible (PAC) est un système électrochimique capable de convertir directement l'énergie chimique d'un carburant - hydrogène, hydrocarbure, méthanol - en énergie électrique avec un haut rendement et une faible émission de polluants.

Le principe de la PAC a été découvert par Grove il y a plus de 170 ans [5], mais il a fallu attendre les années 60 et les missions spatiales Gemini<sup>1</sup> et Apollo de la NASA pour que cette technologie suscite à nouveau un intérêt croissant.

Il existe de nombreux types de PAC qui diffèrent de part l'électrolyte qu'elles utilisent (figure 1.1). On trouve :

▷ les *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* : elles fonctionnent à haute température (500-1000°C) et sont utilisées pour des utilisations en stationnaire nécessitant une forte puissance. L'ion transporté est  $O^{2-}$ .

▷ les *Molten-Carbonate Fuel Cell (MCFC)* : elles fonctionnent à environ 650°C et présentent des avantages et inconvénients similaires aux SOFC. L'ion transporté est  $CO_3^{2-}$ .

▷ les *Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)* : l'électrolyte est constitué d'acide phosphorique liquide, transportant les protons. La pile fonctionne à environ 200°C, et est principalement utilisée dans le stationnaire.

▷ les *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)* : elles fonctionnent à des températures basses ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) et utilisent une membrane ionomère<sup>2</sup> hydratée conductrice protonique comme électrolyte. Elles sont principalement utilisées dans le transport et les technologies portables.

▷ les *Alkaline Fuel Cell (AFC)* : l'électrolyte est une solution de potasse concentrée, transportant des ions hydroxydes. La pile fonctionne à basse température ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ), et trouve son application surtout dans le domaine spatial.

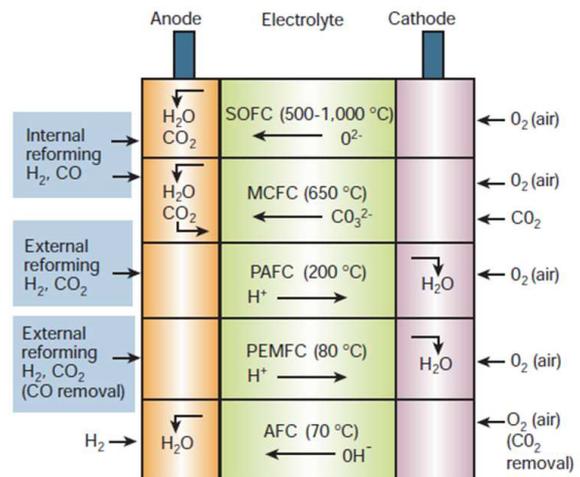


FIGURE 1.1 – Différents types de PAC : à électrolyte solide (SOFC), à carbonates fondus (MCFC), à acide phosphorique (PAFC), à membrane polymère (PEMFC) et alcalines (AFC). La figure est issue de la référence [6].

### 1.1.2 La PEMFC

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,

1. C'est en 1965 lorsque l'on apprend que les astronautes consomment l'eau produite par la pile que l'intérêt pour cette dernière se concrétise.

2. Les ionomères sont des polymères contenant une faible proportion de groupements ioniques (généralement sulfoniques). Les films formés, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ , sont insolubles dans l'eau.

et des technologies portables. De nombreux prototypes existent : chaque grand constructeur automobile a 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. Le schéma de fonctionnement d'une PEMFC est représenté figure 1.2, on y voit une cellule élémentaire (1.2 a) et l'assemblage en "stack" (1.2 b) nécessaire pour générer une puissance suffisante ( $\sim 80 \text{ kW}$  pour une voiture).

La cellule élémentaire est composée d'une membrane prise en étau entre les électrodes, formant l'Assemblage Membrane Electrode (AME). Chaque électrode est constituée d'une couche catalytique active et d'une couche de diffusion des gaz. L'approvisionnement en gaz et la collection du courant sont assurés par les plaques bipolaires situées de part et d'autre des électrodes (figure 1.2 a).

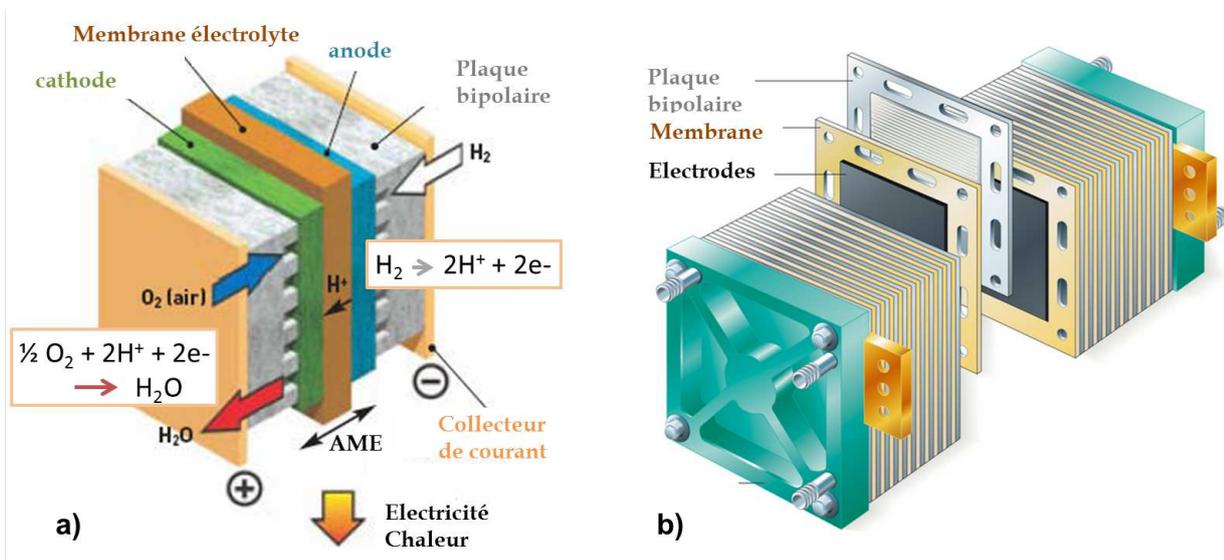


FIGURE 1.2 – a) Schéma de fonctionnement de la PEMFC. b) Empilement en stack.

Le bon fonctionnement de la PEMFC requiert :

- la diffusion des gaz et la vaporisation/condensation de l'eau dans les pores et les canaux des couches actives et des couches de diffusion,
- la circulation et la conversion électrochimique des électrons, des protons et des gaz réactifs dans la couche active de l'électrode,
- la migration des protons à travers la membrane.

Le contrôle et l'amélioration de ces trois fonctions de la structure multi-couche de la pile est un objectif important pour la commercialisation à l'échelle industrielle, notamment dans le secteur automobile où une rupture technologique est attendue pour s'affranchir de l'utilisation des combustibles fossiles. Actuellement, les principaux problèmes limitant le développement industriel demeurent la réduction des coûts de fabrication, la durabilité des composants et l'augmentation des performances. Le ratio densité de puissance / coût doit être amélioré d'un facteur au moins 10. L'optimisation de la *conductivité protonique* est liée à un problème général dans les cœurs de pile : *la gestion de l'eau*. Pendant le fonctionnement d'une pile, l'état d'hydratation de la membrane varie au cours de temps et suivant les conditions opératoires (température, densité de courant ...). La quantité

d'eau dans la membrane est extrêmement difficile à contrôler et très inhomogène. La répartition résulte de la compétition entre trois processus :

- *L'adsorption* : la présence d'eau dans la membrane est obligatoire pour assurer ses propriétés conductrices,
- *l'électro-osmose* : lorsque la pile est en fonctionnement, la conduction protonique se fait via l'eau d'hydratation de la membrane, dont une partie diffuse avec les protons de l'anode à la cathode. L'eau additionnelle produite peut noyer la pile et provoquer son arrêt,
- *la rétrodiffusion* : lors du fonctionnement de la pile, de l'eau est produite à la cathode et crée un gradient de concentration entre les deux électrodes. Des molécules d'eau diffusent donc vers l'anode sous l'effet de ce gradient.

## 1.2 Les membranes électrolytes polymères

### 1.2.1 Cahier des charges

La membrane est l'élément central du dispositif. Elle détermine en grande partie le domaine de fonctionnement de la pile, c'est-à-dire les températures accessibles, la pression et l'humidité requises pour les gaz. En sus des propriétés essentielles de conduction protonique et de stabilité chimique, elle doit remplir un cahier des charges très contraignant :

- 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  $10\text{ m}^2$  de membrane électrolyte).

### 1.2.2 Des polymères nanostructurés hydratés

Les membranes utilisées pour l'application PAC sont des polymères chargés possédant un squelette hydrophobe qui assure les propriétés mécaniques, et des groupements acide, généralement sulfoniques, qui assurent les propriétés de sorption et de conduction. Le double caractère hydrophobe / hydrophile est à l'origine d'une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Les domaines ioniques contenant les groupements acides, l'eau et les protons (figure 1.3), forment un réseau tridimensionnel connecté dans lequel s'effectue le transfert des charges.

Dans les spectres de diffusion par rayonnement des membranes, cette séparation de phase, typique des ionomères, est caractérisée par l'apparition d'un pic appelé « pic ionomère » [7]. Sa

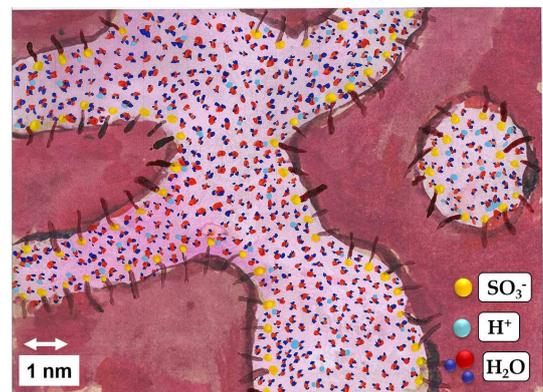


FIGURE 1.3 – Nanoséparation de phase d'une membrane hydratée pour PAC. Le polymère est en rouge et le domaine hydrophile contient les groupements acides sulfoniques, l'eau et les protons.

position évolue avec l'hydratation, traduisant le gonflement local de la membrane [8,9].

La présence d'eau est nécessaire au fonctionnement de la PAC, pour hydrater la membrane et permettre la diffusion des protons grâce à l'existence d'un réseau dense de liaisons hydrogène. La quantité d'eau que contient la membrane peut être définie par sa fraction volumique  $\phi_{v\ eau}$  ou par la variable locale  $\lambda$  [10], représentant le nombre de molécules d'eau par site ionique (figure 1.4). Cette variable a été introduite car elle permet de comparer les propriétés de membranes de natures chimiques ou taux de charges différent.

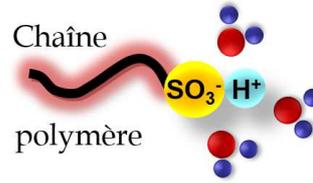


FIGURE 1.4 –  $\lambda$  est défini comme le nombre de molécules d'eau par site ionique. Ici  $\lambda = 3$ .

### 1.2.3 La référence : le Nafion

La membrane de référence est le Nafion, inventé par Dupont de Nemours en 1962. C'est un polymère perfluorocarboné avec des chaînes pendantes perfluorées dont l'extrémité se termine par un groupement acide sulfonique (figure 1.5).

Par la synthèse chimique, le paramètre  $x$  peut être modifié, de sorte que le taux de charges est modulable. La densité de charge est caractérisée par la masse équivalente, notée ME, correspondant à la masse de polymère par unité de groupements sulfoniques. La famille des Nafion extrudés 112, 115 et 117 de ME 1100 g/eq est la plus couramment employée. Le chiffre final (2,5 et 7) indique l'épaisseur nominale :  $2 \times 25 = 50\ \mu m$ ,  $5 \times 25 = 125\ \mu m$  et  $7 \times 25 = 175\ \mu m$ . Une version plus récente a été proposée, les N212 / N211, d'épaisseurs  $50 / 25\ \mu m$  et de ME 1100 g/eq, stabilisés chimiquement et préparés par coulée-évaporation. La tendance actuelle est la réduction de l'épaisseur afin de limiter les chutes ohmiques dans la pile et améliorer les performances.

Le Nafion est majoritairement employé dans les systèmes commercialisés parce qu'il possède une conductivité ionique élevée (de l'ordre de  $10^{-1}\ S/cm$  dans les meilleures conditions [11]), une très grande stabilité à la réduction et à l'oxydation, et une grande stabilité chimique à l'hydrolyse en milieu acide. Lors d'un fonctionnement en stationnaire (sans arrêt de la PAC), une durée de vie de 50000 heures a été mesurée [12]. Toutefois, il possède un certain nombre d'inconvénients :

- en fonctionnement cyclé, la membrane Nafion subit une alternance de gonflements<sup>3</sup> / contractions qui entraîne des variations dimensionnelles répétées et génère un stress mécanique important : la membrane devient fragile, peut se percer et la PAC cesse de fonctionner,
- 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  $80^\circ C$ ,

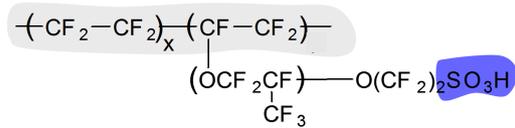


FIGURE 1.5 – Formule chimique du Nafion.

3. Le Nafion gonfle de 15% entre l'état sec et l'état complètement hydraté

- le coût associé à la chimie du fluor est rédhibitoire. Il faut 8000 euros de membrane pour faire fonctionner une voiture électrique alimentée par une PEMFC,
- la dissociation des groupes  $SO_3H$  et le transport protonique dans le Nafion requièrent la présence d'eau liquide, ce qui restreint la température fonctionnelle à  $T < 100^\circ\text{C}$  à pression ambiante. Cependant, le fonctionnement à plus haute température offrirait la possibilité d'accélérer la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes et réduire l'empoisonnement des catalyseurs par le CO. Travailler à plus faible hydratation est également souhaitable pour résoudre les problèmes cruciaux de gestion de l'eau et d'humidification des gaz, et ainsi simplifier / alléger les circuits de refroidissement et de compression. Toutes les recommandations actuelles préconisent donc un fonctionnement optimal à plus haute température ( $> 120^\circ\text{C}$ ) et moindre hydratation ( $< 20\%$ ). Pour cela, il est clair qu'il faut améliorer l'efficacité du transport protonique dans le régime de faible teneur en eau et étendre la gamme de température accessible.

Tous ces verrous doivent être levés ensemble pour produire des PEMFC durant plus longtemps, coûtant moins cher et fonctionnant mieux. L'enjeu sur le marché des nouvelles énergies est très important pour permettre l'émergence de la filière hydrogène, l'usage de systèmes électrochimiques propres en synergie avec les énergies renouvelables, l'émancipation vis-à-vis de la dépendance aux énergies fossiles et la nécessité de limiter la pollution.

La conception de matériaux innovants est ainsi devenu ces dix dernières années une préoccupation majeure [13, 14] et un gros défi industriel. Il est clair que la composition chimique de l'électrolyte détermine la morphologie de la membrane, laquelle à son tour impose la connectivité et le confinement de la phase aqueuse, contrôlant donc le transport des protons et de l'eau. Une compréhension fondamentale à l'échelle moléculaire de la relation entre la composition chimique de la membrane et les propriétés de transport résultantes est une étape indispensable pour imaginer des solutions en rupture avec les technologies actuelles basées sur le Nafion.

#### 1.2.4 Les matériaux alternatifs

On peut classer les membranes en deux familles, principalement : les Polymères Perfluorés (PerFluorinated Sulfonated Acids, PFSA) et les polymères non fluorés à squelette aromatique [15], dont le principal avantage est le faible coût de synthèse.

- *Les PFSA* : en sus du Nafion, on trouve le Flemion<sup>4</sup>, l'Aciplex<sup>5</sup>, ou des membranes à chaînes pendantes plus courtes synthétisées par Dow Chemicals ou par Solvay-Solexis (Aquivion Ion),
- *Les aromatiques* : par exemple, les polyéther éther cétone (sPEEK) [16], les polyimides (PIs) [17, 18], les polyéther aromatiques [19], les polystyrènes [20] ou encore les polyphenylènes [21, 22].

Toutes sortes de stratégies ont par ailleurs été développées ces dernières années (figure 1.7) : fabrication de membranes hybrides par inclusion de nanoparticules inorganiques (sPEEK +  $SiO_2$ , Nafion +  $TiO_2$ , Nafion + Laponites, etc...), matériaux composites à deux réseaux (l'un apportant la tenue mécanique, l'autre la conduction), copolymères à

---

4. Synthétisé par Asahi Glass

5. Synthétisé par Asahi Chemicals

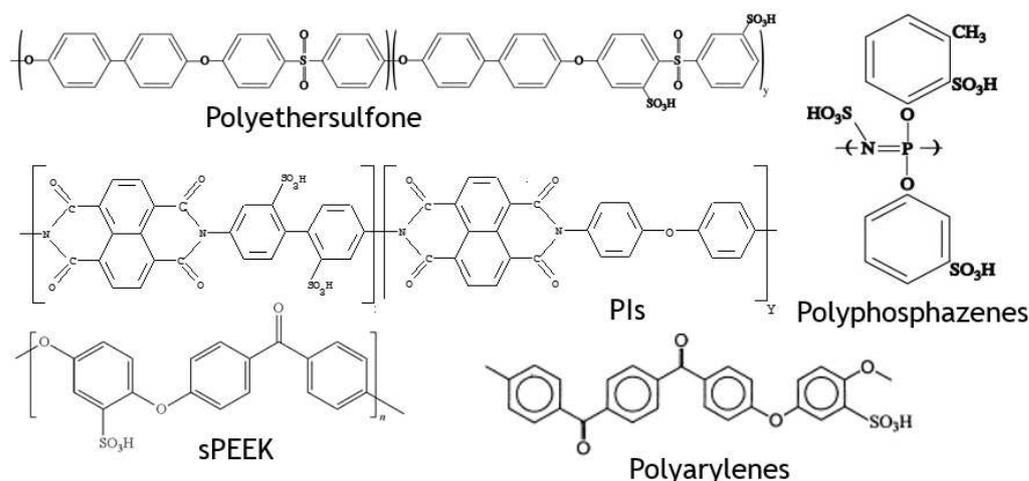


FIGURE 1.6 – Quelques exemples de polymères susceptibles de concurrencer le Nafion.

blocs, membranes réticulées, irradiées-greffées, partiellement fluorées, avec des groupes phosphoniques ou d'autres superacides, etc...

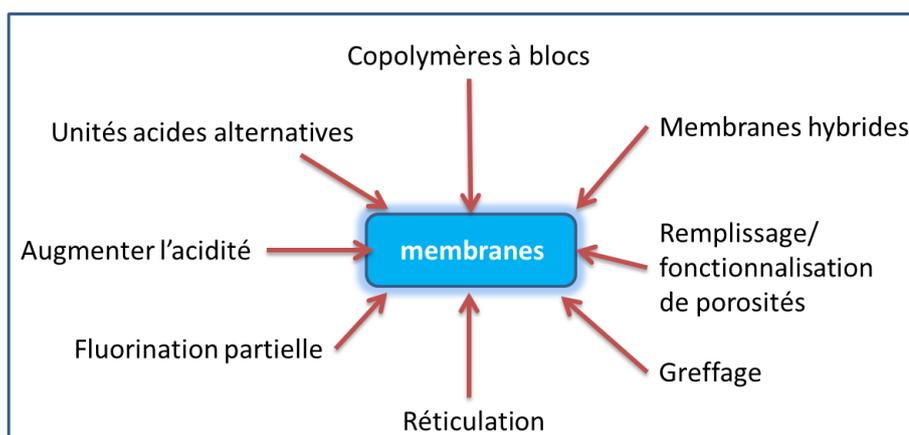


FIGURE 1.7 – Comment améliorer les performances des membranes ?

### 1.3 Les membranes perfluorées sulfoniques PFSA

Dans ce travail, nous avons étudié une membrane récente, l'Aquivion, qui est une membrane PFSA à chaîne courte (SSC = Short Side-Chain). Ce matériau sera systématiquement comparé au Nafion, qui est lui classifié dans la catégorie "chaînes pendantes longues" (LSC = Long Side-Chain)<sup>6</sup>. Nous allons dans cette section résumer les propriétés fondamentales des deux matériaux Aquivion/Nafion : performances en pile, sorption, conductivité, diffusion, mécanismes d'hydratation et de conduction, morphologie.

Ce chapitre synthétise les principaux résultats de la littérature sur l'Aquivion. Un nombre croissant - mais encore faible - d'études a été mené, en particulier à l'échelle

6. On gardera les terminologies anglaises bien commodes - LSC et SSC - dans le manuscrit.

microscopique : par diffusion de rayonnement [23, 24], infra-rouge [25], RMN [23] et essentiellement simulations numériques [26–32].

### 1.3.1 Conductivité et Performances en pile

Dans les années 80, la société américaine Ballard Power Systems a annoncé une amélioration importante des performances en pile grâce à l'emploi de membranes à chaînes courtes (SSC) synthétisées par Dow Chemicals. Malgré les qualités évidentes du ionomère Dow, aucun développement industriel n'a toutefois suivi cette découverte, à cause de la difficulté à synthétiser le monomère fonctionnel. Une véritable renaissance des SSC s'est produite en 2003 lorsque Solvay Solexis propose une voie de synthèse beaucoup plus simple [33, 34] et commercialise l'Hyflon Ion, puis plus tard une version stabilisée nommée Aquivion. Dès lors, les membranes SSC suscitent un regain d'intérêt dans la communauté scientifique. A noter qu'il existe d'autres SSC que les Dow et les membranes Solvay, notamment les membranes 3M, de longueur de chaîne intermédiaire entre Aquivion et Nafion (figure 1.8).

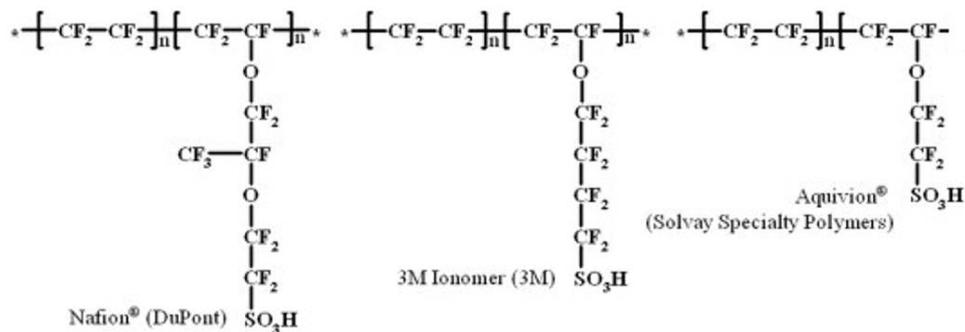


FIGURE 1.8 – Formules chimiques des membranes perfluorées sulfoniques commerciales : le Nafion, les membranes 3M et l'Aquivion.

Un historique des premières études menées sur les SSC est détaillé dans les travaux de Solvay Solexis [33, 34], qui rapportent les caractéristiques essentielles de l'Aquivion : performances en pile, tenue mécanique, sorption et conductivité. Les membranes Dow font aussi l'objet de caractérisations poussées ([23] et références incluses).

Les membranes ionomères sulfoniques doivent posséder deux propriétés souvent antagonistes : une *bonne conductivité protonique* et une *bonne tenue mécanique*. Un compromis entre un taux de charge optimisé (grande ME ou faible Capacité d'Echange Ionique<sup>7</sup>) et de bonnes propriétés visco-élastiques est donc toujours nécessaire. Pour le Nafion, ce compromis est atteint pour des ME de 1100 g/eq. Les membranes SSC possèdent deux propriétés clés, qui permettent de déplacer le compromis vers de plus faibles valeurs de ME (jusqu'à 700 g/eq) : un taux de cristallinité plus important et une température de transition vitreuse plus élevée que celle du Nafion (d'environ 60°C). Des membranes SSC à très forte densité de charge peuvent être préparées, sans que cela conduise à une dissolution ou un gonflement rhédibitoire.

A taux de charges comparables au Nafion commercial (1100 g/eq), les SSC n'offrent pas d'avantage majeur, leur conductivité est même réduite. Mais à plus forte CEI (700-

7.  $CEI = 1000/ME$

900 g/eq), elles s'avèrent *plus stables* et *plus performantes* que le Nafion 1100. Ainsi, les membranes DOW de faible ME possèdent une conductivité plus élevée, notamment à forte hydratation (figure 1.9 a).

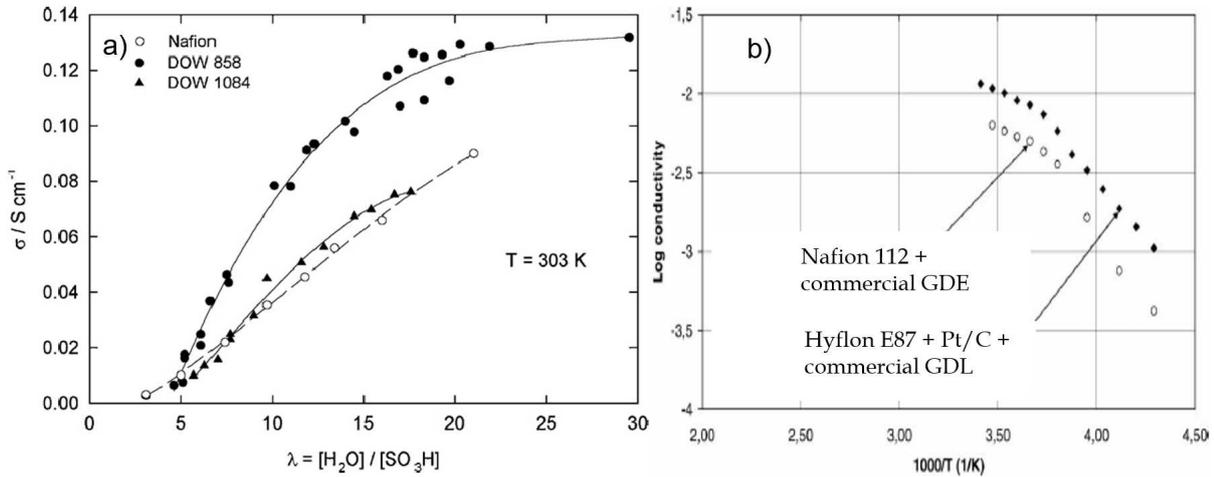


FIGURE 1.9 – a) Conductivité protonique,  $\sigma$ , de deux membranes à chaînes courtes, comparée à celle du Nafion [23] en fonction de l'hydratation locale  $\lambda$ . b) Conductivité des AME à base d'Hyflon et de Nafion en fonction de la température [35].

Les assemblages membranes-électrodes (AME) à base d'Aquivion ont des durées de vie de plusieurs milliers d'heures et aucune dégradation apparente en pile n'est observée [35,36]. La conductivité des Aquivion est supérieure à celle du Nafion sur toute la gamme de température utile (figure 1.9 b), notamment au delà de  $100^\circ C$ . A haute température ( $110-130^\circ C$ ), les performances de la pile sont nettement meilleures avec de l'Aquivion [37,38] (1.10).

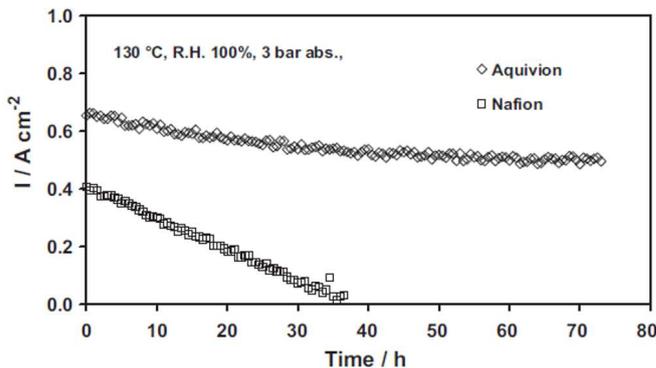


FIGURE 1.10 – Performances d'assemblages membrane-électrodes à base de Nafion et Aquivion à haute température [38]. Tension de la cellule : 0,7 V à  $130^\circ C$ , 100% HR, 3 bars abs.  $H_2 - O_2$ .

Par ailleurs, la fabrication récente de couches catalytiques imprégnées d'Aquivion a montré une amélioration des performances catalytiques et électrochimiques à  $95^\circ C$  et HR = [30-70] %, par rapport aux électrodes standard à base de Nafion [39]. Enfin, la version lithiée de l'Aquivion est un électrolyte potentiel pour d'autres systèmes électrochimiques comme les batteries Lithium [40]. Ce faisceau d'observations montre l'intérêt des SSC : la combinaison stabilité mécanique / forte densité de charge est une approche prometteuse pour améliorer les performances des membranes en pile.

### 1.3.2 Propriétés macroscopiques : sorption et diffusion de l'eau

Luo *et al* [41] ont reporté en 2011 l'étude comparative de membranes SSC et LSC de différentes ME. Ils ont caractérisé la sorption, la conductivité, la concentration d'acide, la perméation au gaz et la mobilité protonique. Le résultat majeur est un paradoxe apparent : compte-tenu du gonflement important des SSC ( $\sim 2$  fois celui du Nafion) et de l'importante concentration en groupements sulfoniques ( $\sim 2$  fois supérieure), les SSC de basses ME présentent une conductivité vraiment décevante, très inférieure à ce qu'on pourrait attendre (figure 1.11 a). La mobilité protonique n'est pas du tout ce qu'elle devrait être ! Pourquoi ? Les auteurs supposent que la réduction de la taille de chaînes pendantes supprime de la mobilité. Ils suggèrent que le réseau de canaux hydrophiles est pauvrement développé par rapport au Nafion, voire frustré, présentant d'importants rétrécissements ou "dead-end channels" (figure 1.11 b et c). L'eau en excès incorporée par l'Aquivion ne serait pas complètement utilisée au bénéfice du transport de charges. De plus, il faudrait davantage de molécules d'eau dans les SSC pour favoriser le transfert efficace des protons.

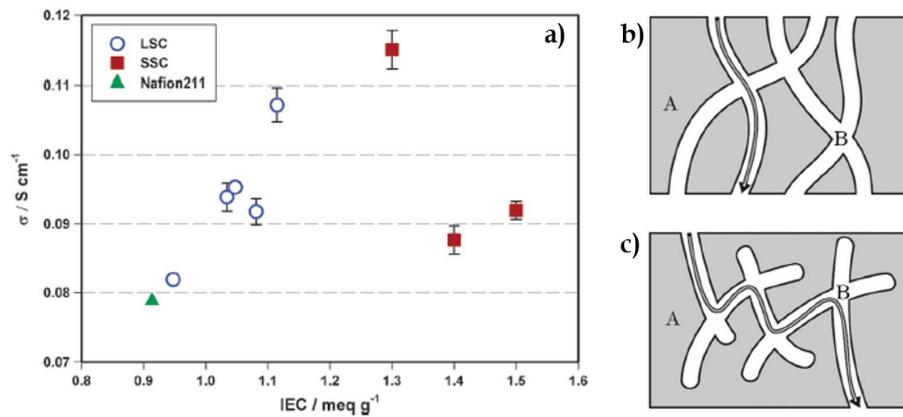


FIGURE 1.11 – a) Conductivité protonique de membranes à chaînes courtes (SSC), à chaînes longues (LSC) et Nafion 211 dans l'état hydraté, en fonction de la Ionic Exchange Capacity à 25 °C. Schéma illustrant les différents chemins de conduction dans la membrane LSC (b) et SSC (c). A représente la matrice perfluorée, et B les canaux ioniques. Figures issues de la référence [41].

#### 1.3.2.1 Sorption

L'augmentation du taux de charge des SSC par rapport au Nafion standard a pour effet une capacité de sorption accrue (figure 1.12).

Nous avons mesuré l'isotherme de sorption d'un Aquivion 790 g/eq (E79, épaisseur 50  $\mu\text{m}$ ) et du Nafion 1100 g/eq sur une balance de sorption (figure 1.13). La membrane est séchée sous flux d'air sec à 60°C, la masse de la membrane en fonction du HR imposé à température ambiante est alors mesurée. La valeur de la variable locale  $\lambda$  est 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.

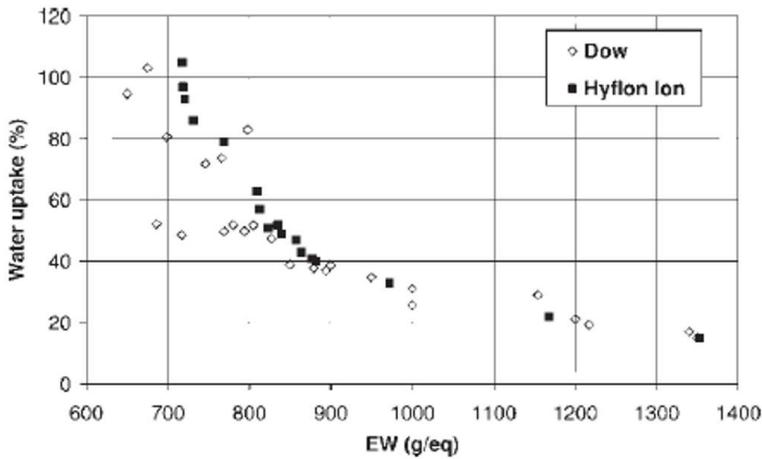


FIGURE 1.12 – Gonflement dans l'eau liquide à 100°C de membranes Hyflon et Dow en fonction de la masse équivalente ME [35].

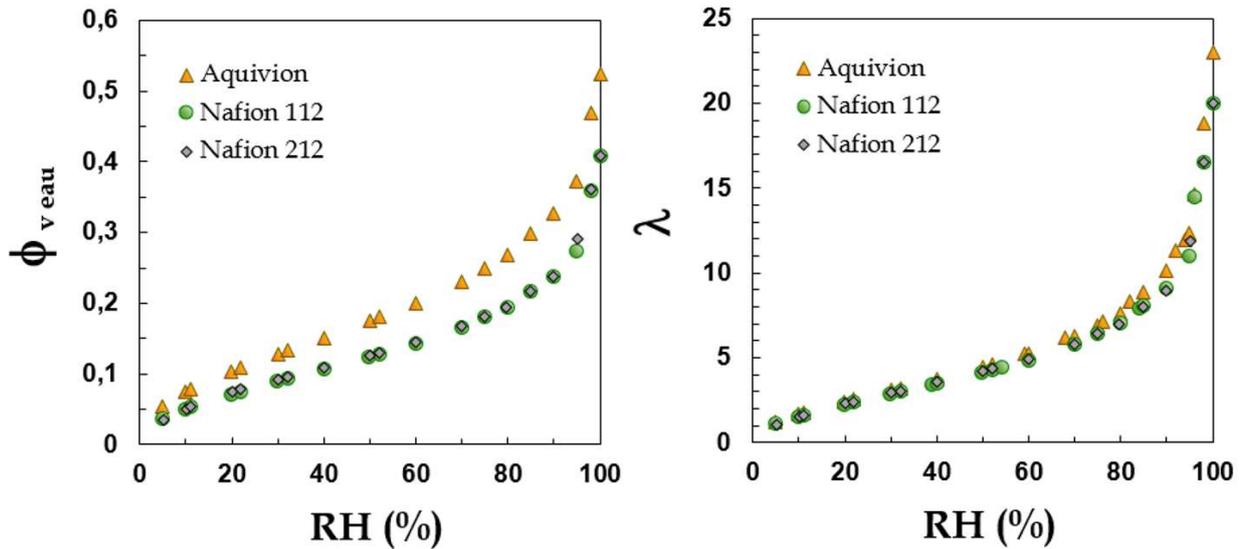


FIGURE 1.13 – Isothermes de sorption de l'Aquivion 790 g/eq et du Nafion 1100 q/eq à 25°C exprimés en fraction volumique d'eau ( $\phi_{v \text{ eau}}$ ) et en nombre de molécules d'eau par site ionique ( $\lambda$ ) en fonction du HR.

La fraction volumique d'eau incorporée dans l'Aquivion est supérieure à celle du Nafion. Toutefois, localement, le nombre de molécules d'eau par site ionique est très similaire. A première vue, l'effet de sorption est donc purement un effet de densité de charges.

### 1.3.2.2 Diffusion de l'eau.

L'efficacité de la conduction protonique dans une membrane ionomère est directement corrélée à la mobilité de l'eau dans la phase ionique (Figure 1.14).

Les coefficients de diffusion du proton,  $D_{H^+}$ , et de l'eau,  $D_s$ , sont obtenus respectivement par la mesure de la conductivité macroscopique (extraits via la relation de Nernst-Einstein) et par RMN à gradients de champs. L'étude pionnière de Kreuer *et al* [23] a révélé que (figure 1.15) :

- à forte hydratation, il n'existe pas de différence entre les DOW et le Nafion.  $D_{H^+}$  et  $D_s$  ne sont pas affectés par la modification de taille de chaîne et densité de charge.
- à faible hydratation, aussi bien  $D_{H^+}$  que  $D_s$  dans les membranes DOW sont inférieurs aux coefficients de diffusion correspondants dans le Nafion.

Les auteurs invoquent deux raisons possibles : d'une part la solvataion des groupes sulfoniques requiert plus d'eau dans les SSC, d'autre part la microstructure longue chaîne est plus favorable à l'incorporation de structures aqueuses bien connectées, même à faible teneur en eau.

Nous avons mesuré le coefficient d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , dans l'Aquivion 790  $g/eq$  par RMN à gradients de champs pulsés. La figure 1.15 compare les valeurs obtenues à celles du Nafion 112, en fonction de (a) la variable locale  $\lambda$  et (b) la fraction volumique d'eau. Dans la représentation en fraction volumique nous retrouvons les résultats de Kreuer. En revanche, il est clair que le choix de la variable - macroscopique ou locale - mène à des conclusions différentes. En effet, dans une représentation en  $\lambda$ , qui tient compte des différences de taux de charge entre les membranes, les coefficients de diffusion Nafion/Aquivion sont identiques à faible hydratation, mais la mobilité est supérieure dans l'Aquivion dès  $\lambda > 4$ .

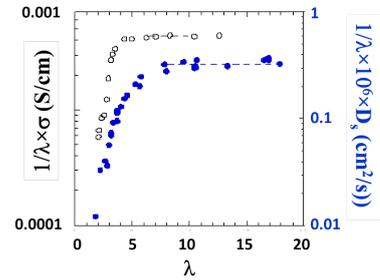


FIGURE 1.14 –  $1/\lambda \times$  Conductivité et  $1/\lambda \times D_s$  du Nafion [4].

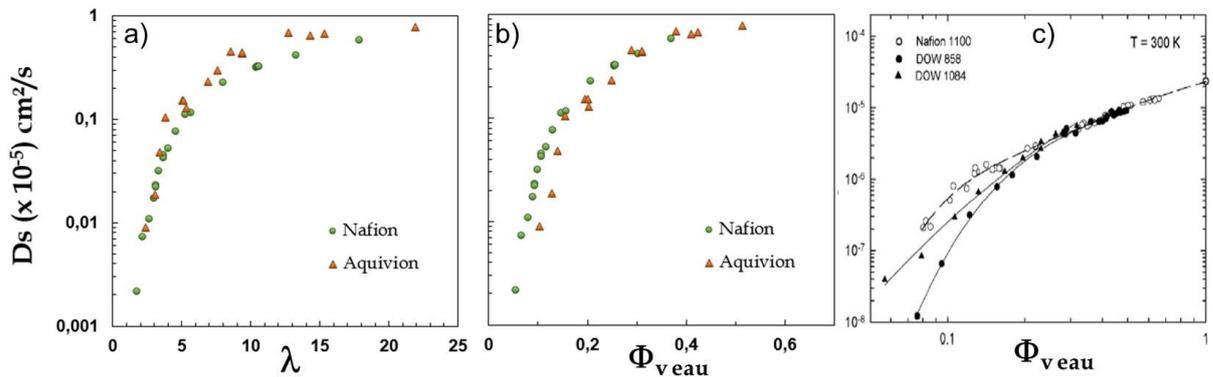


FIGURE 1.15 – Coefficient d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , mesuré par RMN à gradients de champs pulsés dans l'Aquivion 790  $g/eq$  et le Nafion 112 en fonction de a)  $\lambda$  et b)  $\phi_{v\ eau}$ . c)  $D_s$  mesuré dans les Dow et le Nafion par Kreuer [23], en fonction de  $\phi_{v\ eau}$ .

### 1.3.3 Mécanismes d'hydratation.

Le groupe  $SO_3H$  est un acide fort et se dissocie facilement dans un solvant polaire comme l'eau. Les premières molécules d'eau adsorbées servent à la solvatation du proton et de l'ion sulfonate.

#### 1.3.3.1 Le Nafion.

Des simulations numériques *ab initio* ont montré que la dissociation est totale pour  $\lambda = 3$  [42]. Diverses études d'Infra-Rouge (par exemple [43]) montrent également que l'ionisation des charges est le premier processus moléculaire qui s'établit : l'ion hydronium est en équilibre avec  $R - SO_3^-$  et  $R - SO_3H$ . Les avis divergent toutefois sur la valeur seuil éventuelle qui marque la dissociation totale (plage de  $\lambda$  variant de 2 à 6). Une modélisation de la courbe de sorption<sup>8</sup> basée sur une analyse thermodynamique (modèle de Flory-Huggins), prenant en compte notamment la constante de dissociation des groupes acides, permet de relier la forte augmentation initiale de la sorption à la phase d'ionisation, jusqu'à une valeur de  $\lambda = 2$  [44].

L'existence de plusieurs types d'eau dans le Nafion [2,45–48] a été observée expérimentalement par plusieurs techniques [43,49–59]. Ainsi, les travaux récents de l'équipe de Moilanen par IR résolu en temps [53–55,59] montrent que la relaxation vibrationnelle est bi-exponentielle à toutes les hydratations, ce qui indique l'existence d'au moins deux environnements différents. Par spectroscopie de relaxation diélectrique, l'équipe de Macdonald a observé en 2008 [57] l'existence de trois types d'eau : libre, fortement liée (observée à travers la rotation des groupes sulfonate) et plus faiblement liée, trois fois plus lente que l'eau libre. Les différentes études de DSC<sup>9</sup> montrent également l'existence d'une eau « qui gèle » et « qui ne gèle pas », pouvant être associée, moyennant certaines précautions [58], à l'eau libre et liée. La distinction entre eau libre et eau liée est compatible avec les mesures de chaleur moyenne d'adsorption de l'eau [60].

La distinction entre une eau de « surface » plus ou moins liée et une eau « volumique », reliée à la force des interactions entre l'eau et les groupes polaires de surface via des liaisons hydrogène, est à la base de la plupart des modélisations du transport dans un pore [44,61–63]. Elle est abondamment discutée dans les simulations numériques [2,64–67].

#### 1.3.3.2 L'Aquivion.

La FT-IR a été employée pour étudier les mécanismes d'hydratation dans la membrane Aquivion entre 0 et 50% HR [25]. Une déconvolution sophistiquée des bandes de vibrations associées à l'eau a permis de proposer l'existence de quatre populations distinctes d'eau dans le Hyflon : trois sont en interaction plus ou moins forte avec la charge, dans une structure en couche, la dernière est associée à des molécules d'eau interagissant avec d'autres molécules d'eau uniquement (figure 1.16). Ce travail toutefois ne compare pas dans les détails les résultats à ceux obtenus dans le Nafion, et reste phénoménologique,

8. Notons que la présence d'eau résiduelle dans les membranes séchées (typiquement il reste 1 à 2 molécules d'eau par site ionique quand on sèche un Nafion à 60°C pendant 24 heures) pose un problème de définition du "zéro" des courbes de sorption. Il faut toujours faire attention :  $\lambda$  n'est pas une grandeur absolue et d'un auteur à un autre on peut avoir des décalages.

9. DSC : Differential Scanning Calorimetry.

dans la mesure où les états de l'eau sont plus probablement distribués de manière continue [68].

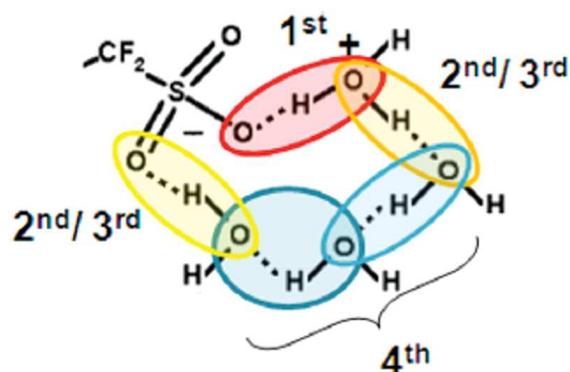


FIGURE 1.16 – Structure de l'eau au voisinage d'un groupement sulfonique à faible hydratation, déduite de l'analyse des spectres IR [25]. Les quatre populations d'eau proposées sont colorées, et les liaisons H possibles représentées en traits pointillés.

Les processus d'hydratation ont été principalement étudiés dans les SSC par les simulations numériques *ab initio*. Le groupe de Paddison [69–74] a caractérisé les structures hydratées de SSC par des calculs de structure électronique. Ils ont montré que :

- la longueur du squelette, sa conformation, la flexibilité du squelette et de la chaîne pendante, et la présence d'un réseau de liaisons H impliquant les molécules d'eau et les têtes sulfoniques, jouent un rôle important dans la dissociation ionique (figure 1.17). En particulier, à faible hydratation ( $\lambda < 3$ ), les ions hydronium et Zundel sont préférentiellement formés au voisinage des groupes sulfoniques, tandis que les molécules d'eau restantes interagissent directement avec les  $SO_3^-$  et les complexes protoniques,
- les protons hydratés pontent les fonctions acides à faible  $\lambda$ . La dissociation des charges et la formation d'ions Zundel ( $H_5O_2^+$ ) sont favorisées par la distorsion du squelette (figure 1.17 a-b),
- la distance de séparation entre les groupes acides sulfoniques disposés sur le squelette affecte la quantité d'eau minimum nécessaire au transfert du proton jusqu'à la première sphère d'hydratation, et la nature de ce proton hydraté.

L'ensemble de ces travaux souligne l'importance des interactions entre les ions hydronium et les groupes sulfonate.

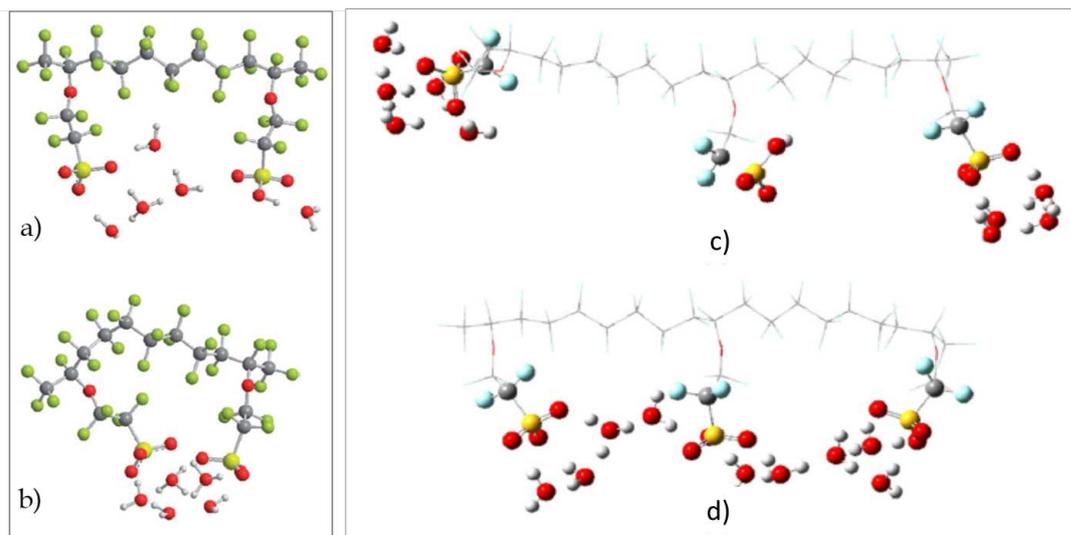


FIGURE 1.17 – Fragments moléculaires de polymère SSC avec 6  $H_2O$  [72]. Effet de la flexibilité du squelette : a) étendu et b) distordu, montrant que les groupes sulfoniques se rapprochent davantage dans la configuration distordue. Structures optimisées des fragments SSC portant trois chaînes pendantes avec 9 molécules d'eau ( $\lambda = 3$ ) [73]. c) Des "clusters" de quatre ou cinq molécules d'eau hydratent seulement les deux groupes sulfonate extérieurs. d) Les molécules d'eau hydratent chaque groupe sulfonique, formant un réseau continu de liaisons hydrogène.

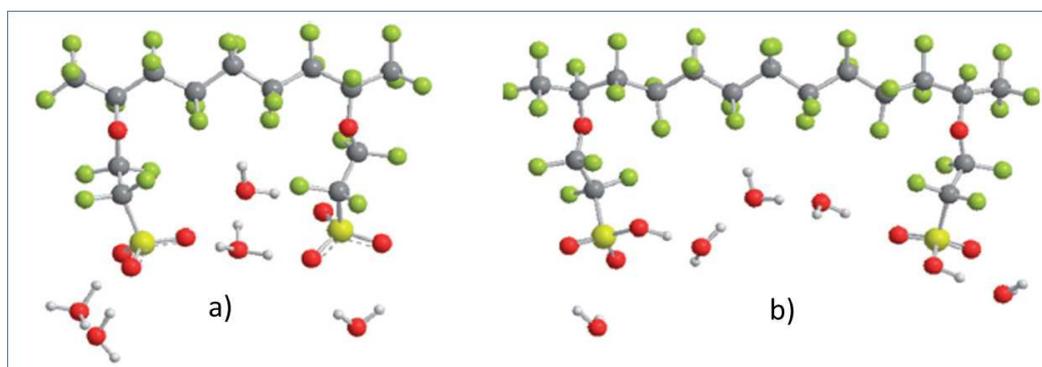


FIGURE 1.18 – Fragments moléculaires de polymère SSC avec 5  $H_2O$  [72]. Effet de l'espacement des chaînes pendantes : a) avec 5  $CF_2$ , tous les protons sont dissociés, b) avec 9  $CF_2$  aucun proton n'est dissocié.

### 1.3.4 Mécanismes de conduction.

L'existence de plusieurs modes de conduction protonique dans les membranes PFSA est largement débattue dans la littérature [1, 2, 75] :

- *Diffusion en masse* d'ions hydronium, appelée aussi mécanisme véhiculaire.
- *Transfert de protons* via des liaisons H d'un véhicule à un autre. Il s'agit d'un processus de type Grotthuss<sup>10</sup>, dont les détails moléculaires ont été établis par Tuckerman dans l'eau liquide [76–78]. Le principe de la diffusion structurale est le déplacement ultrarapide de charge dans des domaines hydratés de type Eigen ( $H_7O_3^+$ ) via la création et l'annihilation de liaisons H dans la deuxième sphère de coordination [1].
- *Conduction surfacique*. Un tel mécanisme opérant par diffusion à l'interface eau-matrice dans la première couche d'hydratation (lorsqu'il n'existe pas de phase bulk où puisse se produire une diffusion en masse) a été proposé par Paddison en 2002 [79]. Ce mécanisme opèrerait à très faible hydratation ( $\lambda < 2$ ).

La compétition et la corrélation entre ces différents modes, qui dépend du degré d'hydratation, a été principalement étudiée par les simulations numériques.

**Transport dans des pores modèles.** Des modèles de *transport dans des pores simples* ont été développés pour caractériser principalement les processus de surface et volumiques. Ainsi, Eikerling *et al* [63, 80] ont employé une approche de continuum diélectrique et montré l'existence de deux mécanismes de conduction. Le premier, similaire à celui de l'eau pure, domine au centre du pore, tandis que le second domine près de la surface, le long du réseau de charges. La *région de conduction surfacique* est confinée à environ une monocouche d'eau près de l'interface. La mobilité du proton en surface est généralement moindre que la mobilité volumique ; toutefois, ceci peut être compensé par l'accumulation de protons à l'interface. Dans des petits pores, on peut s'attendre à ce que le mécanisme surfacique prédomine. La transition d'une conduction surfacique à une conduction « bulk » est prédite à très faible  $\lambda$ . La balance entre les deux mécanismes est déterminée par la densité surfacique de groupes sulfonate et la taille des pores. Un travail similaire a été développée en 2005 par Choi *et al* [44], en considérant cette fois trois types de diffusion : surfacique (tout proton situé à moins de 10 Å de la surface du pore), de type Grotthuss et véhiculaire. La conduction surfacique se ferait par une *série de sauts d'un groupe sulfonate à un autre* via les molécules d'eau liées, ce qui suppose que le proton possède l'énergie suffisante pour surmonter la barrière électrostatique due à l'attraction entre  $SO_3^-$  et  $H_3O^+$ . Le mécanisme de Grotthuss serait prédominant à tout  $\lambda$ .

**La liaison H.** Les méthodes de simulation de DM classiques négligent par construction les liaisons H et fournissent uniquement des informations sur la diffusion des ions hydronium. Les modèles phénoménologiques EVB (Empirical Valence Bond) permettent en revanche de tenir compte de la formation ou destruction des liaisons H. Après les premiers travaux dans un pore simple (modèle EVB à deux états, Spohr [81]), des modèles plus complets ("self-consistent multistate Empirical Valence Bond") ont été utilisés pour évaluer l'effet du confinement dans des pores de taille nanométriques et le rôle des parois chargées sur la solvatation et le transport des protons.

---

10. Physico-chimiste allemand qui a introduit en 1806 le concept rudimentaire de la diffusion structurale d'entités positives (les protons) dans les solutions acides.

Petersen et Voth [82, 83] ont ainsi montré dans le Nafion l'*effet inhibiteur des groupes sulfonate* sur les mouvements du proton : les groupes  $SO_3^-$  agissent comme des pièges à protons et limitent la diffusion de  $H_3O^+$ . Les mécanismes de diffusion véhiculaire et structurale seraient aussi importants l'un que l'autre, quoique négativement corrélés. Au final la diffusion totale des protons est comparable à sa composante véhiculaire, ce qui contraste avec la situation de l'eau liquide où la diffusion structurale constitue environ 70% de la diffusion totale. Kornyshev et Spohr [75, 84, 85] ont évalué l'effet d'une délocalisation de la charge négative du  $SO_3^-$ , et montré que le proton est d'autant plus mobile que la charge est délocalisée. La *mobilité des groupes sulfoniques* ainsi que les *mouvements conformationnels des chaînes pendantes* favoriseraient donc la mobilité protonique. En 2006, Dokmaisrijan et Spohr [86] ont évalué le transport protonique dans trois géométries planaires « modèles ». Ils concluent que la distinction entre un mécanisme surfacique et un mécanisme de type « bulk » n'est pas pertinente : les simulations indiquent plutôt l'existence d'un seul mécanisme de diffusion structurale plus ou moins modifié par la *topologie du paysage* autour des fonctions sulfonate.

### 1.3.5 Morphologie et microstructure.

Bien que le Nafion soit étudié depuis plus de 60 ans, il n'existe toujours pas de modèle structural faisant l'unanimité. C'est en partie dû aux problèmes qui ont longtemps limité l'imagerie directe. Les modèles structuraux ont été longtemps basés sur les caractérisations par diffusion de rayonnement aux petits et grands angles (SAXS<sup>11</sup>, WAXS<sup>12</sup> et SANS<sup>13</sup>). Ces techniques indirectes et complexes nécessitent un modèle pour être interprété. Depuis dix ans, les simulations par la méthode de coarse-graining se sont développées, en complément des investigations expérimentales. Nous allons présenter ici un résumé des modèles du Nafion établis sur la base des mesures SAXS/SANS, puis les progrès récents par les techniques directes, et enfin l'apport essentiel des simulations. On terminera avec les quelques études menées sur les SSC.

#### 1.3.5.1 Modèles structuraux.

Différents modèles de microstructure du Nafion ont été proposés depuis les années 80 : l'arrangement de domaines ioniques sphériques dans une géométrie dite à micelles inverses (Gierke, 1981) [7, 87, 88], une structuration en couches formées par l'enchevêtrement des chaînes fluorocarbonées (Tovbin, 1993) [89], une structure de type lamellaire (Litt, 1997) [90], une structure en « sandwich » (Haubold, 2001) [91], un réseau de canaux connectés (Kreuer, 2001) [92].

Depuis les années 2000, l'enregistrement de spectres de RX plus précis, obtenus sur une gamme de vecteurs de diffusion très étendue, a posé des contraintes supplémentaires imposant notamment une structuration à plus grande échelle (figure 1.19).

Rubatat *et al* proposent ainsi, en 2002, le modèle de « rubans » [93–95], basé sur l'agrégation de cylindres ou rubans hydrophobes plongés dans un milieu ionique continu et assemblés en faisceaux de grande taille (figure 1.20 a). En 2007, Schmidt-Rohr réinterprète

11. SAXS : Small Angle X-ray Scattering.

12. WAXS : Wide Angle X-ray Scattering.

13. SANS : Small Angle Neutron Scattering.

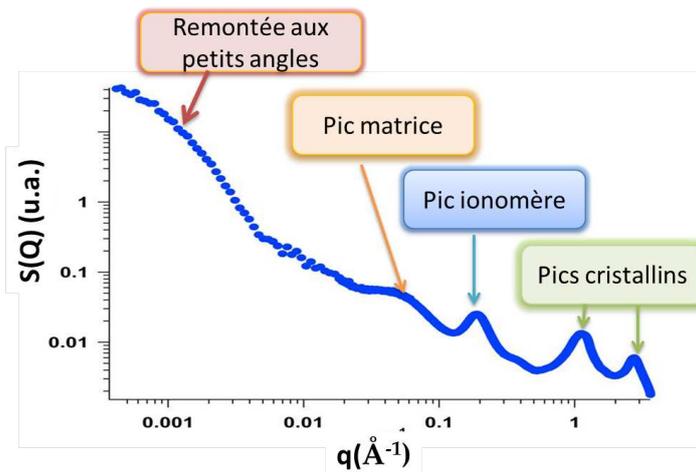


FIGURE 1.19 – Spectre RX du Nafion sur une très large gamme de vecteurs de diffusion  $Q$  : pics cristallins (corrélations inter- et intra-chaînes dans les zones amorphes et cristallines), pic ionomère (séparation de phase, nm), pic matrice (corrélé à l'existence de cristallites, 10 nm) et remontée aux petits angles (organisation à l'échelle de 100 nm) [93].

les mêmes spectres de diffusion et propose une structure tubulaire, où des canaux d'eau de forme cylindrique, localement alignés, sont plongés dans la matrice polymère [96] (figure 1.20 b). Ce modèle est critiqué dans la mesure où il explique difficilement la très bonne percolation du réseau d'eau notamment à faible hydratation. En 2013, Kreuer revisite la question et propose une morphologie locale plate et étroite (figure 1.20 c) [97], réminiscente des travaux antérieurs de Litt et Haubold. Les modèles de Rubatat et Kreuer ont un point commun : l'organisation *semi-lamellaire* d'agrégats hydrophobes à l'échelle locale.

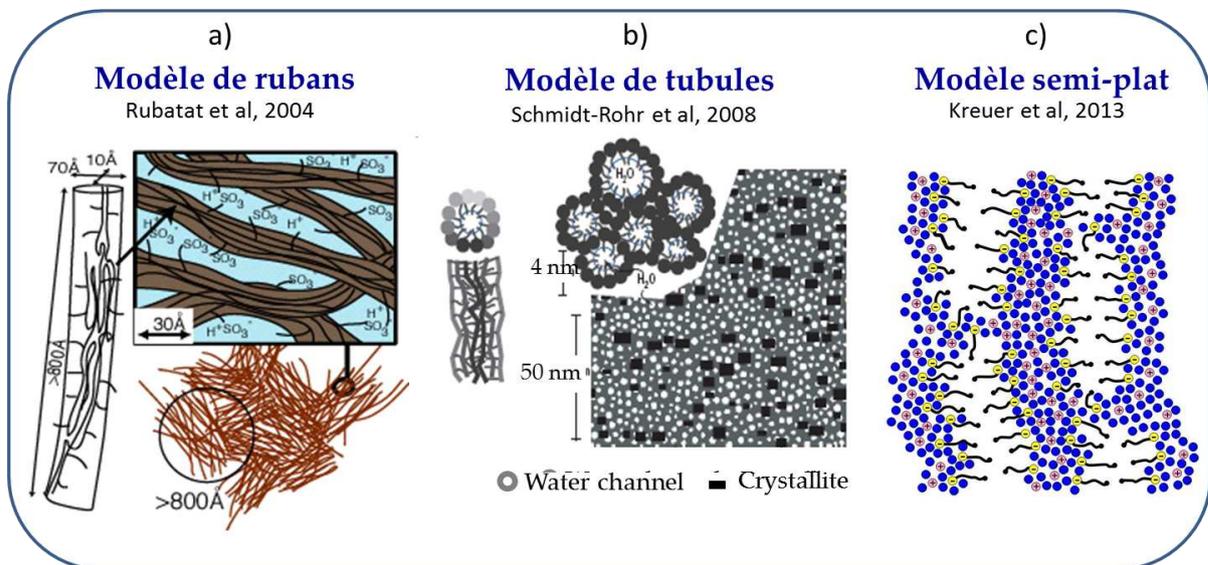


FIGURE 1.20 – Modèles structureaux récents du Nafion : a) rubans [93], b) tubules d'eau [96] et c) semi-plat [97].

### 1.3.5.2 Imagerie : progrès récents

Le polymère se dégrade sous un faisceau d'électrons, ce qui a rendu difficile les mesures par microscopies électroniques [98]. Quelques études par spectroscopie par annihilation de positrons [99], microscopie électrochimique à balayage [100,101] et microscopie à force atomique (AFM) [102–104] ont été reportées. Deux travaux récents apportent des éléments vraiment intéressants.

- Awatani *et al* ont couplé en 2013 des mesures d'AFM avec une caractérisation chimique par infra-rouge [105]. Les images chimiques basées sur l'étude des transitions vibrationnelles de l'étirement de la liaison O-H ont montré la localisation de deux types de molécules d'eau (figure 1.21) : les molécules fortement liées aux cristallites du Nafion s'aggrègent dans des domaines, et les molécules libres se trouvent dans un réseau de canaux entre ces domaines. Cette description est intéressante car la distribution des zones cristallisées du polymère dans la matrice amorphe est un point encore très peu connu, corrélé à l'existence d'un deuxième pic dans les spectres RX (le pic matrice, Q environ  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ ). Schmidt-Rohr par exemple propose l'inclusion régulière de cristallites entre les tubules d'eau. Rubatat fait l'hypothèse d'une corrélation le long des rubans de zones cristallisées.

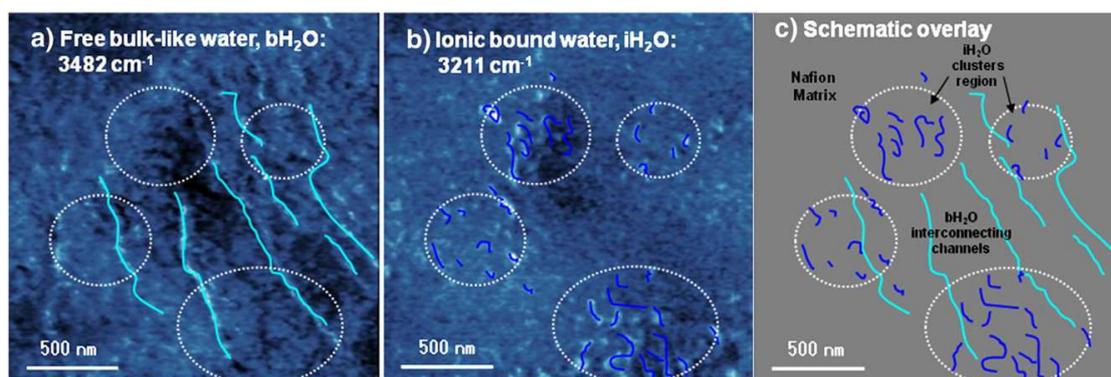


FIGURE 1.21 – Images AFM couplées aux mesures IR réalisées par Awatani *et al* [105]. Deux types de molécules d'eau sont observés.

- L'équipe de R. Riesgen a obtenu des images topographiques électriques haute résolution par AFM (figure 1.22) [106]. Les forces d'adhésion locales, la dureté, la déformation, le potentiel de surface et la conductivité ont été obtenus avec une résolution nanométrique. On voit sur la très belle image les "plis" formés par le polymère, avec un assemblage localement semi-lamellaire.

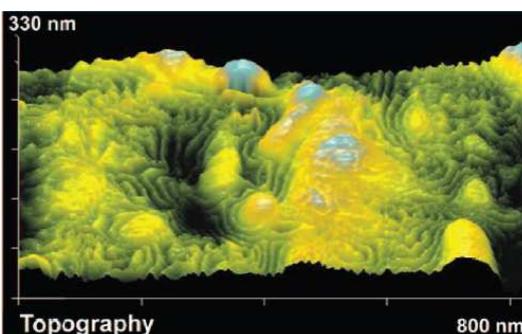


FIGURE 1.22 – Image topographique d'une tranche de Nafion 212 par AFM haute résolution.

### 1.3.5.3 Apport des simulations numériques

Les simulations numériques dans les PFSA à l'échelle méso-, micro- et jusqu'à l'échelle atomique, ont pris un essor considérable depuis dix ans [1, 2, 69, 74]. Leur objectif est de déterminer la forme, la taille et l'organisation des domaines ioniques dans le Nafion en fonction de certains critères chimiques ou structuraux (densité de charge, longueur des chaînes, hydratation, etc). La difficulté majeure demeure la nécessité d'inclure les détails de l'architecture chimique et des interactions locales, tout en permettant d'atteindre des échelles de temps et d'espace suffisantes pour décrire convenablement la complexité du système, *i.e.* jusqu'à 100 ns et 50 nm. Différentes méthodes ont ainsi été employées : les calculs *ab initio* de mécanique quantique [42, 67, 70–73, 107–110], des simulations de dynamique moléculaire classique [27–29, 64–66, 84, 111–117], des approches mésoscopiques et "coarse-graining" (CG) [26, 30, 118–125]. La figure 1.23 résume les échelles spatio-temporelles accessibles.

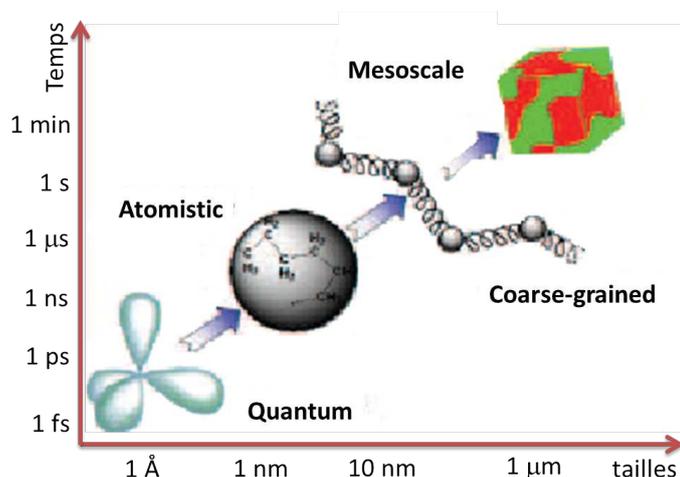


FIGURE 1.23 – Techniques de simulations et échelles correspondantes. Courtoisie de A. Soldera.

Les techniques mésoscopiques ont l'avantage de prendre en compte le phénomène d'agrégation. En particulier, la méthode DPD (Dissipative Particle Dynamics) a été utilisée par plusieurs groupes pour étudier la structuration mésoscopique des PFSA à différents degrés d'hydratation<sup>14</sup>.

Toutefois, les méthodes DPD ou SCMF (champ moyen) ne sont pas capables de décrire des propriétés liées à des fonctions de corrélation (par exemple la diffusion), ce qui limite leur pertinence pour discuter les relations transport-structure dans les membranes. L'alternative est la méthode de CGMD (Coarse-Grained Molecular Dynamics). En 2008, Malek et Eikerling [124] reportent des simulations par CGMD obtenues avec la plus longue chaîne de Nafion utilisée jusque-là. L'analyse des cartes de densité et des fonctions de distribution radiales indique l'existence de domaines d'eau peu connectés et de forme sphérique à faible hydratation, lesquels grossissent (de 1 à 3 nm typiquement) et se transforment en agrégats allongés de forme cylindrique, hautement connectés à forte hydratation. La percolation s'obtient pour  $\lambda = 4$  (10 %m eau). Les protons, l'eau et les chaînes pendantes forment alors un *réseau aléatoire tridimensionnel plongé dans la matrice hydrophobe*.

14. Pour une revue complète, se reporter à [4]. Khalatur et Khokhlov en 2002 [118], Wescott et Galperin en 2006 [120, 121], Yamamoto et Hyodo en 2003 [119], Visnyakov en 2005 [122], Malek en 2008 [124], Wu, Paddison et Elliott [26, 30, 123].

Récemment, Knox et Voth [125] ont effectué des simulations de DM multi-échelle pour évaluer les phénomènes inter-domaines à une résolution atomique (2 millions d'atomes, boîte de 30 nm). Ils ont montré qu'il est impossible de discriminer les principaux modèles structuraux sur la base de leur spectre de structure  $S(Q)$ .

La taille et la distribution des domaines ioniques dans les PFSA demeure ainsi un sujet controversé. Toutefois, la *ségrégation de régions hydrophobes et domaines hydrophiles* est une propriété essentielle, commune à tous les modèles. Un consensus apparaît 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 compatible avec l'aspect aléatoire que présente la structure chimique. Toutes les études révèlent une *structure complexe et organisée à différentes échelles* d'espace, depuis l'architecture chimique locale du ionomère jusqu'à la morphologie aléatoire et hétérogène de la membrane à l'échelle macroscopique.

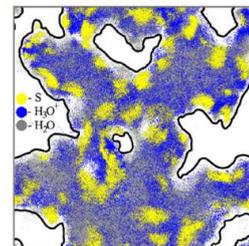


FIGURE 1.24 – Nanoséparation de phase dans les PPSA [126].

#### 1.3.5.4 Morphologie des SSC

**Etudes expérimentales.** Il existe peu de travaux expérimentaux consacrés à l'étude de la relation morphologie-transport à l'échelle microscopique dans les SSC.

Dans l'article très complet qu'il consacre aux membranes DOW, dont le titre est emblématique : *why they perform better in PEM fuel cells?*, K-D. Kreuer ne constate aucune différence notable entre SSC et Nafion du point de vue de la nanoséparation de phase [23]. La morphologie est étudiée par SAXS à différents taux de gonflement. Il est observé que le pic ionomère des Dow est plus large que celui du Nafion, positionné à plus grands  $Q$ , et se déplace moins (vers les petits angles) quand la teneur en eau augmente. En d'autres termes, le séquençage hydrophobe/hydrophile est moins périodique, et la séparation de phase moins prononcée dans les SSC hydratées. La taille moyenne des canaux hydrophiles hydratés dans les SSC serait inférieure à celle du Nafion, du moins à forte et moyenne hydratation. Ceci serait dû à une plus grande rigidité de la microstructure des SSC par rapport aux polymères à chaîne pendante longue.

Une étude intéressante par SAXS [127], menée sur des membranes hybrides haute température obtenues par incorporation de liquides ioniques dans le Nafion et l'Aquivion ("Supported Liquid Membranes" SLM), parvient à des conclusions similaires. La chaîne pendante longue autorisait davantage de mobilité des groupements sulfoniques, ce qui favorise l'agrégation des charges en domaines ioniques de plus grande taille. La chaîne courte en revanche réduit la mobilité des  $SO_3^-$ . Un nombre plus faible de groupes ioniques s'agrège, formant des domaines ioniques plus petits que dans le Nafion. Dans les SLM, on observe ainsi une meilleure connectivité dans le cas du Nafion, tandis que dans l'Aquivion, les domaines ioniques sont plus irrégulièrement dispersés et la connectivité moins bonne.

**Simulations numériques.** Depuis 2007, des travaux focalisés sur les SSC (Aquivion, Dow, 3M) ont fait leur apparition. L'objet de cette section n'est pas d'en faire une présentation exhaustive, ni même détaillée, car nous présenterons les résultats majeurs des études théoriques lorsque nous les comparerons à nos propres résultats (chapitre 2

et 3). Ce qui se dégage de la littérature est une impression de relative confusion. Des résultats contradictoires sont obtenus par des équipes différentes, voire par une même équipe à quelques années d'intervalle. Prenons ici le parti d'un historique chronologique afin de dégager les points les plus intéressants.

En 2007, Brandell *et al* [31] ont effectué des simulations de dynamique moléculaire (DM) tout-atome sur un Nafion 1100  $g/eq$ , un SSC (Aquivion), et un Nafion à plus longue chaîne (Aciplex). Ils montrent que le Nafion possède une longueur de chaîne optimale vis-à-vis de la connectivité des domaines ioniques et de la mobilité de chaîne (permettant la meilleure mobilité ionique locale). La chaîne pendante est distordue et forme un coude qui en réduit la longueur apparente, laquelle n'excède celle du SSC que de 1,5 Å.

En 2008, Cui *et al* [29] ont simulé par DM classique une membrane SSC (ME 978  $g/eq$ ) en utilisant un champ de forces unifié pour le squelette et les groupes  $CF_x$  le long de la chaîne pendante. Ils ont conclu que le réseau aqueux est mieux connecté, les ions hydronium davantage liés aux  $SO_3^-$ , et les coefficients de diffusion de  $H_2O$  et  $H_3O^+$  plus faibles dans la membrane SSC que dans le Nafion (ME 1144  $g/eq$  modélisé par le même groupe en 2007, [115]).

Toujours en 2008, Hristov *et al* [27] ont effectué des simulations tout-atome d'une membrane SSC (ME 580  $g/eq$ ) en développant un champ de force spécifique pour les SSC. Cette étude attribue la meilleure conductivité protonique de la SSC par rapport au Nafion à la proportion plus importante d'ions  $H_3O^+$  libres dans la membrane. Ce résultat est en contradiction avec les travaux de Brandell.

En 2008/2009 encore, Wu, Paddison et Elliott [26, 30] ont effectué des simulations par la méthode DPD. Leurs simulations ont montré que les chaînes longues mènent à une meilleure agrégation des  $SO_3^-$  et la formation de domaines d'eau plus grands (figure 1.25).

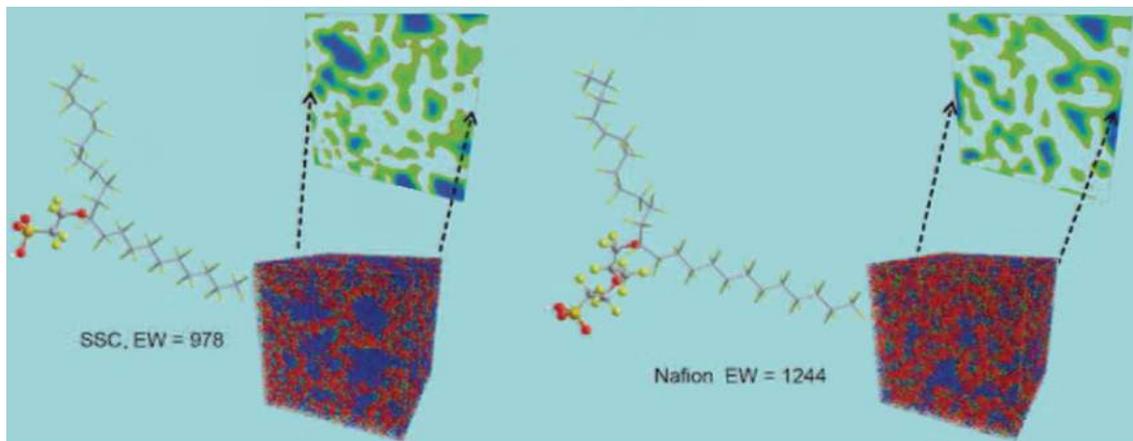


FIGURE 1.25 – Microstructure d'une SSC et du Nafion obtenus par la méthode DPD [26].

En 2010, Liu *et al* [28] fournissent une étude systématique par simulations MD tout-atome sur l'effet du poids moléculaire et de la densité de charge (ME) sur la diffusion de l'eau et de l'hydronium dans les membranes SSC et Nafion. Première conclusion : les coefficients de diffusion de l'eau dans la SSC (ME 978  $g/eq$ ) et le Nafion (ME 1144  $g/eq$ ) sont similaires, tandis que le coefficient de diffusion de  $H_3O^+$  est plus faible dans la SSC. Deuxième conclusion : l'influence d'une réduction de ME sur la mobilité a été expliquée

en termes de compétition de deux effets opposés, amélioration de la mise en réseau des domaines d'eau, et confinement accru. Quant au poids moléculaire, apparemment il ne joue aucun rôle.

En 2010 de nouveau, le groupe de Brandell (Karo *et al* [32]) propose une simulation MD à haute température (363 K) dans le Nafion et la SSC, à un seul état d'hydratation. Ils montrent une meilleure diffusivité de l'eau et de l'hydronium dans la SSC, ce qui contraste d'une part avec leur première étude (Brandell 2007) et d'autre part avec les travaux de Liu. Ils suggèrent que la longue chaîne pendante du Nafion exerce un effet restrictif sur la dynamique des molécules à l'intérieur des canaux ioniques. Ce travail se base en partie sur l'image moléculaire proposée par Urata *et al* (2005 [113]) selon laquelle la chaîne pendante est orientée perpendiculairement à l'interface hydrophobe/hydrophile.

Enfin, en 2012, l'équipe de Dupuis, qui s'est illustrée en 2007 en produisant les plus belles simulations tout-atome dans le Nafion [65] [66], s'empare du problème et propose une analyse détaillée par DM de la nanostructure des SSC et son effet sur la formation des domaines aqueux, la diffusion des espèces  $H_2O$  et  $H_3O^+$  et les temps de résidence au voisinage des groupes chargés [128]. Afin de se focaliser sur les effets de taille, les simulations sont faites à "squelette" constant, c'est-à-dire ME comparables. Cette stratégie diffère sensiblement des études précédentes, dans lesquelles souvent on compare des membranes de ME différentes, ce qui couple les effets de taille et de densité ionique. Les conclusions principales de Dupuis sont les suivantes. La taille des domaines aqueux est sensiblement la même dans le Nafion et la SSC, avec une agrégation des têtes sulfoniques plus importante dans la SSC : *la séparation de phase hydrophobe/hydrophile est très similaire dans les deux membranes*. La chaîne du Nafion est tordue à toute hydratation, ce qui la rend de taille comparable à celle de la SSC. *Les coefficients de diffusion  $H_2O$  et  $H_3O^+$  sont également similaires*, le mécanisme est un transport véhiculaire entre groupes sulfoniques. Enfin, l'effet d'un accroissement de température sur la dynamique est bien plus spectaculaire qu'une variation de longueur de chaînes (facteur 4 quand on passe de 300 à 360 K).

Tous ces travaux s'accordent à prédire que réduire la chaîne pendante, tout en gardant le même squelette, n'offre guère d'avantage du point de vue de la diffusion moléculaire et du transport, mais ils sont limités à l'évaluation de la mobilité des ions hydronium. Les différences de performances SSC/LSC pourraient provenir d'une amélioration du *transfert des protons par sauts* (diffusion structurale).

Il n'existe pas de simulations EVB sur l'Aquivion permettant d'évaluer explicitement l'effet du réseau de liaisons H et des mécanismes de type Grotthuss. Tse et Voth ont en revanche étudié en 2013 les membranes 3M (chaîne pendante intermédiaire entre Nafion et Aquivion) [129]. Ils ont observé que *la mobilité des protons réactifs (établissant des liaisons H) est supérieure à celle des  $H_3O^+$* . Cet effet est légèrement plus prononcé dans les SSC, mais pas au point d'expliquer les différences macroscopiques de conductivité (au moins un facteur 2 à forte hydratation entre la membrane 3M 825 g/eq et le Nafion 890 g/eq). Ils font une remarque importante : aucune morphologie spécifique n'est imposée dans les boîtes de simulation, qui sont trop petites pour tenir compte de la cristallinité. Or, il a été suggéré [130] que l'organisation et la morphologie des domaines hydrophobes cristallins du squelette puissent être déterminants pour la migration à longue distance des protons dans la membrane. De plus, une autre étude récente par EVB, toujours menée par le groupe de

Voth, [131] a montré *l'impact de morphologies types (lamellaire, cylindrique ou sphérique) sur les constantes d'auto-diffusion du proton hydraté*. La figure 1.26 montre les trajectoires des protons entre deux lamelles ou dans un pore cylindrique. La géométrie confinante affecte directement l'agrégation des protons au voisinage des sulfonates et l'évolution en hydratation, la formation des espèces protoniques (ions Zundel), et la vitesse de diffusion des protons.

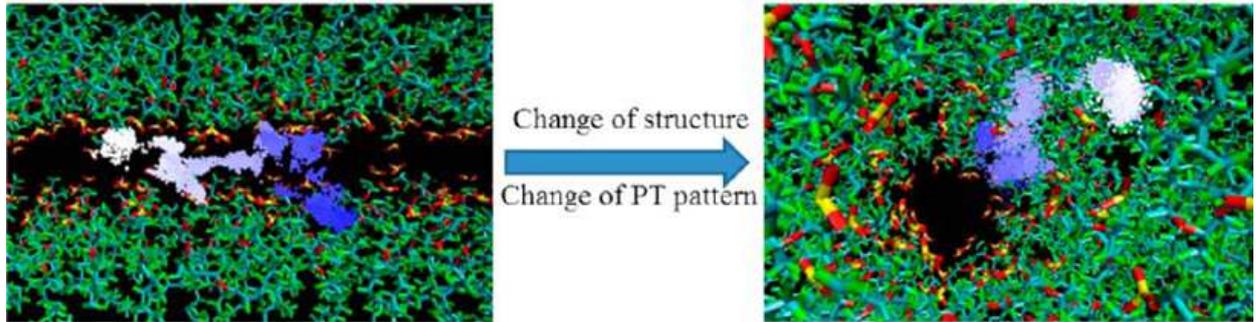


FIGURE 1.26 – *Trajectoires du proton confiné dans une structure perfluorosulfonée lamellaire ou cylindrique (simulations EVB, [131]).*

Ainsi, les facteurs déterminants pour comprendre la différence entre SSC et LSC pourraient, davantage que les interactions locales ou la taille de la chaîne pendante, résulter :

- de la plus grande concentration des espèces protoniques,
- des géométries très locales de confinement,
- des aspects plus grande échelle comme la cristallinité et la connectivité.

### 1.3.6 Conclusions et Motivations

Nous avons vu que les membranes PFSA possèdent une morphologie complexe. Un faisceau convergeant de résultats expérimentaux et théoriques soutient de plus en plus l'auto-organisation du squelette polymérique en *agrégats fibrillaires interconnectés*. La dissociation des groupes acides hydrophiles  $-SO_3H$  rejette les protons mobiles dans la sous-phase aqueuse qui remplit l'espace entre les agrégats. Les chaînes pendantes, qui portent les anions hydratés  $-SO_3^-$ , sont fixées à la surface des agrégats hydrophobes, où elles forment une couche interfaciale chargée, flexible, le long de laquelle se déplacent les protons et les molécules d'eau. De la structure de cette interface dépendent la stabilité de la membrane, l'état de l'eau, la force des interactions dans le système polymère/eau/protons, les modes vibrationnels des chaînes pendantes, et la mobilité des ions et des molécules d'eau. Cette région interfaciale très complexe pourrait être en partie à l'origine des différences de performance de membranes d'architectures chimiques différentes.

Il n'existe *pas de compréhension unifiée des phénomènes moléculaires* pouvant expliquer la meilleure efficacité des SSC en pile par rapport au Nafion. Aucune donnée expérimentale ne vient valider ou invalider les différents scénarii proposés par les travaux théoriques à l'échelle pertinente, celle de la *diffusion ionique locale*. Il est possible que la taille et la flexibilité des chaînes pendantes impactent la nanostructuration locale

et les propriétés de transport. La conformation du squelette polymérique et des chaînes pendantes peut affecter les mécanismes d'hydratation, notamment la dissociation ionique à faible teneur en eau, mais aussi la connectivité des domaines ioniques, la formation préférentielle de clusters hydratés, l'état de l'eau plus ou moins liée et la mobilité locale. L'effet de la densité de charges pourrait être prédominant et générer un accroissement de performances grâce à une meilleure percolation.

Toutefois, l'existence d'une telle percolation dans les PFSA pouvant expliquer l'accroissement considérable de la conductivité avec l'hydratation n'est pas prouvée ; la valeur du seuil diffère d'un auteur à l'autre. La difficulté intrinsèque, concernant la dynamique, est qu'il faut tenir compte de l'impact du *confinement* ionique à l'échelle nanométrique, des effets d'*interface* et de l'*interaction* avec les groupements sulfoniques, des obstacles à la mobilité dans les *surstructures polymériques*, mais aussi de la spécificité du *mécanisme de la conduction protonique* dans l'eau à l'échelle moléculaire.

Toutes ces questions restent ouvertes. Aussi, dans ce contexte, la pertinence d'une *approche expérimentale* permettant de quantifier les *paramètres dynamiques et les mécanismes de la diffusion à l'échelle moléculaire* est claire. C'est pourquoi nous avons entamé l'étude exhaustive par *diffusion quasi-élastique des neutrons* de membranes Aquivion hydratées, depuis l'état quasi-sec jusqu'à l'état saturé. La deuxième partie de cette introduction sera consacrée à la description de cette technique et son potentiel pour l'étude des membranes PFSA.

## 1.4 Dynamique locale du proton et de l'eau

Les mouvements des protons d'hydratation et des porteurs de charge dans une membrane pour pile sont complexes et la dynamique est par nature multi-échelle (figure 1.27) :

- Le transport protonique s'effectue dans un réseau plus ou moins dense de liaisons hydrogène, lesquelles se forment et disparaissent typiquement à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Les mouvements vibrationnels et rotationnels des molécules d'eau sont des phénomènes rapides, à l'échelle des distances inter-atomiques, qui permettent les processus de réorientation dans le solvant (a).
- L'eau est en forte interaction avec les charges et diffuse localement dans un "pore" nanométrique (b).
- L'eau diffuse d'un pore à l'autre (c).
- A une échelle mésoscopique et macroscopique, l'eau diffuse à travers les domaines ioniques localement organisés (d).
- Le proton traverse la membrane pour assurer la conduction protonique (e).

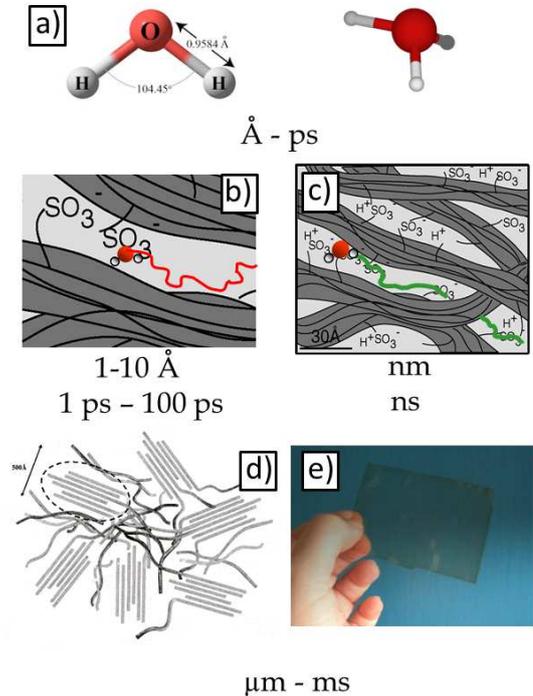


FIGURE 1.27 – *Dynamique multi-échelle de l'eau dans une membrane pour pile.*

Il est clair qu'une approche couplant des techniques expérimentales complémentaires est nécessaire. La Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie diélectrique, la spectroscopie infra-rouge résolue en temps (FTIR<sup>15</sup>), et les simulations numériques ont été largement employées pour étudier la dynamique du réseau de liaisons H et les mécanismes de diffusion. La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS<sup>16</sup>) est également un outil de choix pour sonder les détails mécanistiques de la diffusion, et permet de se focaliser sur les trois premières échelles caractéristiques de la figure 1.27 : de la picoseconde à la nanoseconde, de l'Å à quelques nanomètres.

L'objectif des expériences de QENS est d'obtenir la fonction d'auto-corrélation de paires des protons,  $G(\vec{r}, t)$ , c'est-à-dire la probabilité de trouver un proton à la position  $r$  au temps  $t$  s'il était à la position  $0$  au temps  $0$ . Nous allons dans cette introduction rappeler les principes élémentaires de la technique, et décrire les modèles canoniques de diffusion employés pour analyser les spectres expérimentaux. La présentation se veut concise et didactique, et le lecteur est invité à consulter les ouvrages de référence pour une approche complète et détaillée de la théorie et des spectromètres utilisés [132, 133]. Notre objectif est ici de décrire les concepts utiles à la compréhension de notre travail.

15. FTIR : Fourier-Transform Infra-red. C'est une technique très sensible aux réarrangements structuraux du réseau de liaisons H. Les techniques modernes ultrarapides, avec une résolution temporelle de l'ordre de la femtoseconde, permettent l'observation résolue en temps de la dynamique des liaisons H à travers la mesure de la fréquence vibrationnelle de la bande d'étirement de la liaison OH.

16. QENS : Quasi-Elastic Neutron Scattering.

Nous nous focalisons d'emblée sur l'étude de la dynamique de l'eau, d'abord à l'état liquide puis en situation de confinement. Une courte revue des modèles de la littérature décrivant le confinement est proposée, avec l'accent sur le modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée [134], employé dans le Nafion. Ce modèle sera notre principal outil dans cette thèse pour analyser les données de QENS. Les résultats majeurs obtenus dans le Nafion par Perrin *et al* [135] sont synthétisés en conclusion et comparés aux simulations, afin de positionner notre propre étude.

### 1.4.1 La technique de diffusion quasi-élastique des neutrons

**Fonction de diffusion.** La diffusion quasi-élastique des neutrons est une technique spectroscopique particulièrement adaptée à l'étude de la dynamique des ions et des molécules. En effet, la longueur d'onde des neutrons (quelques Å) et leur énergie (quelques  $meV$ ) sont du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques en milieu condensé, et les énergies des mouvements de relaxation ou de diffusion. Une expérience classique consiste à irradier un échantillon d'un faisceau de neutrons, et collecter les neutrons diffusés dans des détecteurs situés à différents angles par rapport au faisceau incident. Les neutrons incidents ( $E_i$  et  $\vec{k}_i$ ) interagissent avec la matière. On définit le transfert de moment  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  et d'énergie  $\hbar\omega = E_f - E_i$ , où  $E_f$  et  $\vec{k}_f$  sont l'énergie finale et le vecteur d'onde final des neutrons<sup>17</sup>. L'expérience de QENS permet de mesurer l'intensité diffusée :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = N \frac{k_f}{k_i} \sigma S(Q, \omega) \quad (1.1)$$

où  $\partial \Omega$  est l'angle solide dans lequel les neutrons sont diffusés,  $N$  le nombre de diffuseur,  $\sigma$  la section efficace de diffusion et  $S(Q, \omega)$  le facteur de structure dynamique, qui contient toute l'information sur la dynamique des atomes dans l'échantillon.

**La résolution expérimentale.** Un spectre quasi-élastique typique est représenté sur la figure 1.28. Ce spectre expérimental est la convolution de la fonction de résolution et de la fonction de diffusion théorique de l'échantillon :

$$S_{exp}(Q, \omega) = S_{th}(Q, \omega) \otimes Re(Q, \omega)$$

Le choix de la fonction de résolution est critique pour réussir une expérience : il faut cibler correctement la gamme temporelle où les processus dynamiques se produisent. C'est aussi un véritable outil de travail : on peut choisir une excellente résolution en énergie ( $\Delta E = 1 \mu eV$  par exemple, temps longs), ou une résolution dégradée ( $\Delta E = 100 \mu eV$ , temps très courts). La gamme de transfert d'énergie accessible dépend de la résolution : plus elle est dégradée, plus la gamme d'énergie est importante. La résolution permet donc de sélectionner un processus par rapport à un autre. Elle peut être approximée à une gaussienne que l'on mesure expérimentalement avec un échantillon purement élastique comme le Vanadium.

---

17. Les transferts de moment et d'énergie seront notés par convention  $Q$  et  $\omega$  dans la suite du manuscrit.

**Diffusion élastique et quasi-élastique.** Le spectre est en général composé de deux parties (figure 1.28) :

- *un pic élastique* : centré sur zéro (pas de transfert d'énergie), il provient de la diffusion par les atomes immobiles à l'échelle de la mesure. Sa forme et sa largeur sont celles de la résolution expérimentale de l'appareil. Dans le cas de matériaux polymères ou plus généralement de matrices contenant un fluide, le pic élastique provient principalement de la réponse structurale de la matrice hôte. Il peut aussi contenir des composantes dynamiques trop lentes pour être résolues, ou bien les facteurs de structure inélastiques de processus localisés, comme on le verra par la suite.
- *un signal quasi-élastique* : il s'agit d'un élargissement situé de part et d'autre du pic élastique, à faibles transferts d'énergie ( $<$  quelques  $meV$ ). Ce signal provient des neutrons ayant échangé de l'énergie avec les atomes mobiles de l'échantillon, et contient toute l'information sur leur dynamique locale. La dépendance en  $Q$  de la largeur et de l'intensité de ce signal permet d'identifier les mécanismes de la diffusion moléculaire.

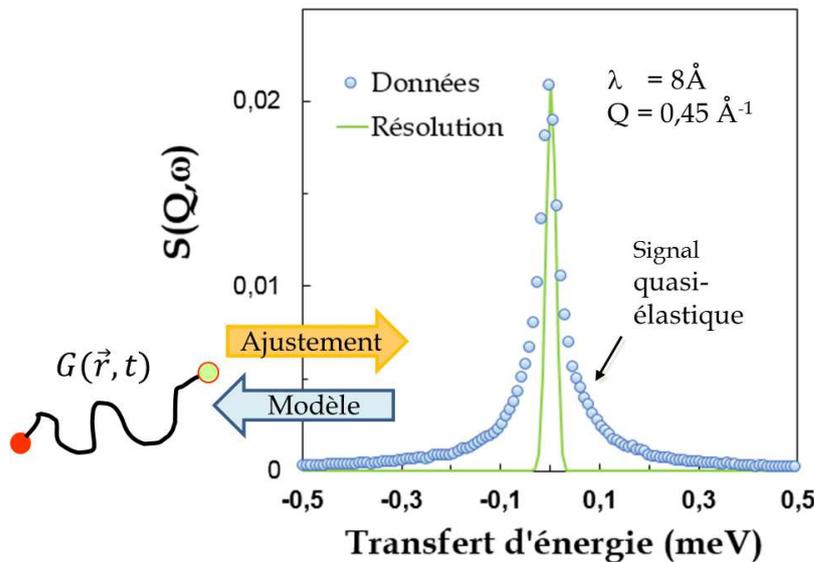


FIGURE 1.28 – Spectre de diffusion quasi-élastique typique d'une membrane Aquivion hydratée, obtenu à  $Q = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$  sur le spectromètre à temps de vol IN5 ( $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$ ). En vert on voit la résolution expérimentale de l'appareil et de part et d'autre, le signal quasi-élastique.

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

$$S_{tot}(Q, \omega) = S(Q, \omega = 0) + S_{dyn}(Q, \omega) \quad (1.2)$$

**Espace réel, espace réciproque.** La fonction mesurée dans une expérience de diffusion des neutrons est la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation totale  $G(\vec{r}, t)$  :

$$S_{exp}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (1.3)$$

L'expérience permet d'obtenir des spectres dans l'espace réciproque. Le but est de connaître les mouvements du proton dans l'espace réel de l'échantillon. Pour analyser les spectres, il faut alors procéder en deux temps :

- faire l'hypothèse d'un modèle de diffusion, c'est-à-dire expliciter la forme de la fonction  $G(\vec{r}, t)$ ,
- calculer la fonction théorique  $S_{th}(Q, \omega)$  correspondante, la convoluer avec la résolution expérimentale puis la comparer avec la fonction mesurée  $S_{exp}(Q, \omega)$  : c'est la procédure d'ajustement des données.

La composante quasi-élastique  $S_{dyn}(Q, \omega)$  est souvent approximée par une fonction Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur HWHM<sup>18</sup> est notée  $\Gamma$ .  $\Gamma$  est inversement proportionnelle au temps caractéristique de la dynamique observée. Ainsi, un signal quasi-élastique large traduit une dynamique rapide, et inversement. Par QENS, on arrive à sonder la dynamique locale pour des transferts d'énergie compris entre  $1 \mu eV$  et quelques  $meV$ , ce qui correspond à des temps caractéristiques de quelques dixièmes à plusieurs centaines de  $ps$ .

Dans les systèmes complexes (par exemple l'eau dans le Nafion), il existe plusieurs types de dynamiques à des temps caractéristiques différents, et la description à une seule Lorentzienne est insuffisante.

**Diffusion cohérente et incohérente.** Chaque atome est caractérisé par une section efficace de diffusion cohérente et incohérente. On distingue donc deux types de diffusion (cohérente et incohérente) et l'intensité diffusée peut s'écrire :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right)_{incoh} + \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \right)_{coh} \quad (1.4)$$

La fonction de corrélation de paires peut également se scinder en deux termes. On distingue la corrélation temporelle et spatiale d'un atome donné (terme de "self-correlation",  $G_S(\vec{r}, t)$ ) ou de deux atomes distincts (terme de "distinct correlation",  $G_d(\vec{r}, t)$ ) :

$$G(\vec{r}, t) = G_S(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

$S(Q, \omega)_{incoh}$  est la double transformée de Fourier de la fonction d'auto-correlation  $G_S(\vec{r}, t)$  et  $S(Q, \omega)_{coh}$  la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire  $G_d(\vec{r}, t)$ .

La diffusion cohérente (*incohérente*) permet de caractériser les mouvements moléculaires collectifs (*individuels*).

**Cas du proton.** L'atome d'hydrogène H (ou le proton  $H^+$ ) est un diffuseur incohérent naturel dont la section efficace de diffusion est un ordre de grandeur supérieur à la section efficace de tous les autres atomes (cohérente ou incohérente). Cette propriété est à l'origine de l'intérêt du QENS pour l'étude de la dynamique individuelle du proton et de l'eau, et des systèmes hydrogénés en général. En particulier, l'analyse des données QENS permet de caractériser l'état d'un fluide dans deux situations intéressantes :

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

Dans les membranes perfluorées hydratées telles que le Nafion, la technique QENS est très pertinente. Les échantillons sont en effet parfaitement adaptés aux spécificités de la diffusion neutronique :

---

18. HWHM : Half Width at Half Maximum.

- le contraste entre les atomes de la matrices (C, F) et les protons de la phase ionique est élevé,
- la matrice confinante ne contient aucun proton, du fait de la très forte hydrophobicité du squelette polymérique. Tous les protons sont dans la phase aqueuse.

Ces deux caractéristiques assurent une situation optimale d’un point de vue expérimental : on attribuera sans ambiguïté la composante quasi-élastique des spectres mesurés sur des membranes hydratées à la dynamique individuelle du proton. Cette dernière, comme on l’a vu, est complexe et met en jeu des processus opérant sur une large gamme de temps.

## 1.4.2 Dynamique de l’eau libre

Les anomalies dynamiques et thermodynamiques de l’eau intriguent depuis des siècles : l’existence d’un point critique à basse température est l’un des problèmes les plus excitants de la matière condensée à l’heure actuelle. L’eau est un liquide possédant des propriétés spécifiques très particulières, liées à l’existence d’un réseau dynamique de liaisons H labiles, qui se réarrange par établissement/destruction de liaisons H via la réorientation des molécules d’eau. La spectroscopie vibrationnelle résolue en temps [136–139] et les simulations [140–142] ont permis l’étude approfondie de la dynamique ultra-rapide, notamment les étapes élémentaires de basculement de la liaison H. Les processus collectifs de réarrangement dans le réseau de liaisons H, qui gouvernent la dynamique de l’eau à plus grande échelle temporelle, sont bien moins connus. La diffusion quasi-élastique des neutrons est de ce point de vue la technique la plus riche, puisqu’elle sonde la dynamique individuelle du proton sur une large gamme de temps et d’espace. Toutefois, il n’existe pas de consensus sur l’interprétation des données QENS dans l’eau liquide (et a fortiori dans les systèmes plus complexes). Nous présentons ici un historique non-exhaustif des travaux les plus marquants réalisés par QENS depuis trente ans sur le sujet.

### 1.4.2.1 Diffusion translationnelle et rotationnelle

En 1982, Teixeira *et al* ajustent les spectres QENS de l’eau libre recueillis en fonction de la température avec deux composantes spectrales. La première, très large, est attribuée à la rotation moléculaire. La seconde, plus étroite, à la diffusion translationnelle par sauts. Cette analyse suppose que l’on peut découpler les mouvements de rotation et de diffusion du centre de masse (ainsi que les vibrations, beaucoup plus rapides, qui sont traitées sous la forme d’un bruit de fond dans les spectres QENS). La fonction de diffusion totale s’écrit alors :

$$S(Q, \omega) = S_{vib}(Q, \omega) \otimes S_{trans}(Q, \omega) \otimes S_{rot}(Q, \omega) \quad (1.6)$$

Les deux composantes de diffusion rotationnelle et translationnelle sont traitées par des Lorentziennes.

**La composante translationnelle.** La largeur de la composante Lorentzienne étroite dévie fortement de la limite fickienne de diffusion continue,  $\Gamma = DQ^2$  (figure 1.29). Cet effet traduit la "granularité" du milieu lorsque la fenêtre spatiale d'observation devient de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. La diffusion est alors décrite par un mécanisme de diffusion par sauts des protons d'un site équivalent à un autre (modèle de Hall et Ross [144]). La distance de saut n'est pas fixe mais distribuée de manière gaussienne. Le signal quasi-élastique correspondant est une Lorentzienne dont  $\Gamma$  varie avec  $Q$  selon la relation  $\Gamma(Q) = D_{eff}Q^2$ , où  $D_{eff}$  est un coefficient de diffusion effectif dépendant de  $Q$ , défini par :

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + DQ^2\tau_0} \quad (1.7)$$

où  $D$  est le coefficient d'auto-diffusion macroscopique de l'eau et  $\tau_0$  la durée du processus élémentaire. A grands  $Q$ , l'élargissement quasi-élastique tend vers la limite  $\Gamma(Q \rightarrow \infty) = 1/\tau_0$ .

A 20°C,  $\tau_0$  est estimé à 1,25 ps [143], et le coefficient de diffusion  $D$  est identique à celui obtenu par RMN à gradients de champs pulsé :  $D = 2,22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La distance caractéristique de saut est donnée par  $l = \sqrt{6D\tau_0}$  et vaut 1,29 Å, valeur proche de la distance entre deux protons dans la molécule d'eau.

**La composante rotationnelle.** Elle correspond à la rotation de la molécule d'eau autour de son axe, et est décrite par le modèle de Sears [145]. Il n'existe pas d'expression analytique du facteur de structure dynamique. La fonction de diffusion intermédiaire  $I(Q, t)$  est une somme infinie de fonctions de Bessel faisant intervenir la longueur de la liaison O-H dans la molécule d'eau et  $\tau_1$ , le temps de relaxation rotationnel.

$\tau_0$  et  $\tau_1$  sont très proches à température ambiante (environ 1 ps) mais ils se différencient par leur comportement en température [143] :

- $\tau_1$  est faiblement dépendant de la température (1 ps à 20°C et 2 ps à -20°C) et suit une loi d'Arrhenius (avec une énergie d'activation  $E_a = 1,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ),
- $\tau_0$  dépend fortement de la température (1,25 ps à 20°C et 20 ps à -20°C) et ne suit pas une loi d'Arrhenius.

Le temps de corrélation rotationnel est bien plus petit et sa dépendance en température plus modérée que ce qui est obtenu par des mesures de relaxation des spins nucléaires [146]. L'hypothèse sur laquelle est basée l'analyse de Teixeira *et al*, à savoir un processus élémentaire de petites réorientations donnant lieu à la diffusion rotationnelle, a été remise en question par les travaux théoriques de Laage *et al* [147], lequel décrit la rotation via des sauts angulaires de large amplitude. D'autre part, d'autres travaux de simulations

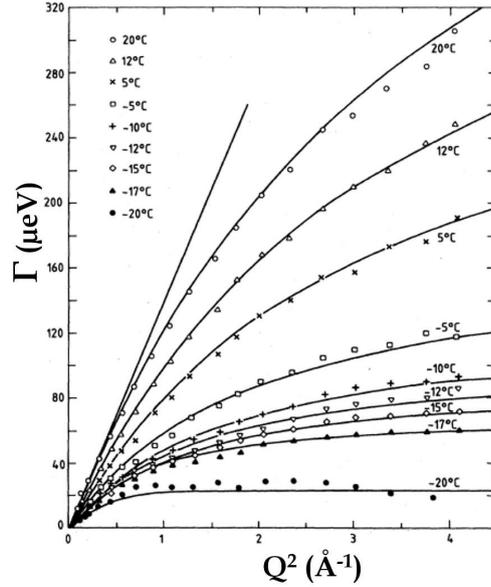


FIGURE 1.29 – Dépendance en  $Q$  de la largeur de la composante de diffusion translationnelle dans l'eau liquide à différentes températures [143].

numériques [148, 149] indiquent que la contribution d'un terme de couplage rotation-translation dans les spectres QENS est nettement plus importante que le terme de rotation seul, pratiquement éteint. De fait, la pertinence du QENS pour identifier et caractériser les mouvements de rotation est largement remise en question.

Une approche alternative à celle de Teixeira a été proposée par l'équipe de Chen [150, 151] : le modèle dit de RCM ("Relaxing Cage Model"). L'idée est d'ajuster les processus de relaxation par des exponentielles étirées (fonction Kohlraush,  $\exp\left(-(\tau/\tau_K^\beta)\right)$ ). L'hypothèse de départ découplant rotation/translation reste cependant valide, et les ajustements faits avec deux composantes indépendantes.

#### 1.4.2.2 QENS et simulations numériques : une approche moderne.

En 2011, la dynamique de l'eau libre a été revisitée par Qvist *et al* en combinant des mesures de QENS sophistiquées<sup>19</sup> et des simulations numériques de dynamique moléculaire [152]. Les auteurs ambitionnent un traitement des spectres QENS non-modèle dépendant, c'est-à-dire qu'ils n'imposent pas la dépendance en  $Q$  des élargissements quasiélastiques. Ils annoncent pouvoir analyser complètement leurs données avec deux composantes Lorentziennes bien identifiées (dont les largeurs diffèrent d'un facteur 3-5) :

$$S(Q, \omega) = C(Q, \omega)[A(Q)L_1(Q, \omega) + [1 - A(Q)]L_2(Q, \omega) \otimes Re(Q, \omega) + B(Q)] \quad (1.8)$$

Le travail se focalise sur la composante étroite  $L_1(Q, \omega)$ , associée à la diffusion translationnelle. La largeur de cette composante paraît peu affectée par les modalités d'ajustement (deux ou trois Lorentziennes, bruit de fond, fenêtre en énergie, résolution expérimentale) tandis que la composante large  $L_2(Q, \omega)$  dépend, elle, fortement de tous ces facteurs.  $L_2(Q, \omega)$  correspond à une dynamique à l'échelle de 1 à 5 *ps* qui ne peut être due à la rotation moléculaire. Qvist *et al* concluent qu'il est impossible de déterminer par QENS la nature des mouvements associés à des temps caractéristiques  $< 1$  *ps*, typiquement. Le terme  $C(Q, \omega)$  est le Debye-Waller, et le bruit de fond  $B(Q)$ , considéré comme plat dans la fenêtre étudiée, contient les mouvements vibrationnels (librations O-H et vibrations des liaisons H) de temps caractéristiques typiquement 100 *fs*. Pour caractériser la composante large, il faudrait prendre en compte explicitement la dynamique vibrationnelle. En d'autres termes, pour élucider les mécanismes de sauts rapides, il faut considérer la dynamique collective du réseau de liaisons H.

L'analyse QENS est confrontée aux résultats des simulations. La position du centre de masse d'une molécule d'eau est représentée sur la figure 1.30 (trajectoire de 75 *ps* à 254 K). On observe l'existence de domaines dynamiques bien définis (taille caractéristique  $< 1$  Å), que les auteurs nomment "bassins". La dynamique structurale de l'eau est alors décomposée en fluctuations locales intra-bassins (mouvement restreint, analysé donc par une fonction de diffusion localisée), et sauts d'un bassin à l'autre (analysé par une diffusion fickienne standard). Le temps de résidence dans un bassin est d'environ 10 *ps*, temps pendant lequel la molécule subit des mouvements vibrationnels ( $< ps$ ) et des fluctuations locales à l'échelle de quelques *ps*. Les trajectoires intra-bassins reflètent donc la dynamique

---

19. Bénéficiant des progrès techniques sur les spectromètres, effectuées à trois longueurs d'onde incidentes 5, 8 et 12 Å pour couvrir une très large gamme temporelle, avec des ajustements effectués dans une fenêtre étendue en énergie [-2,5 - 0,4 *meV*].

vibrationnelle et la composante rapide de la dynamique structurale. La transition d'un bassin à l'autre est rapide par rapport au temps de résidence intra-bassin, et peut donc être approximée par un saut instantané. La composante lente (Lorentzienne étroite) est identifiée à ces sauts inter-bassins.

Au final, ce travail révèle l'existence de trois échelles de temps caractéristiques de la dynamique (au moins) :

- mouvements vibrationnels,
- dynamique structurale rapide (intra-bassins),
- dynamique structurale lente par sauts (inter-bassins).

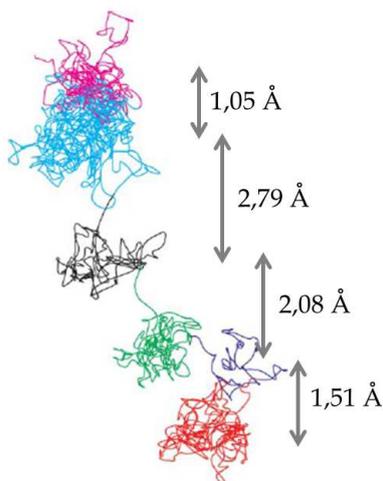


FIGURE 1.30 – Trajectoire d'une molécule d'eau obtenue par simulations numériques (dynamique moléculaire) à 245 K [153]. Les distances de sauts entre "bassins" sont indiquées sur le schéma.

### 1.4.3 Dynamique de l'eau confinée

#### 1.4.3.1 Etat de l'art et principes généraux

L'eau confinée a été largement étudiée ces dernières années, pour deux raisons. D'abord, comprendre les effets de confinement de l'eau dans un certain nombre de matériaux (argiles [154–156], clathrates [157, 158], poreux [159], ciments [160], électrolytes [135], verres de stockage nucléaire, membranes cellulaires, etc..) est un enjeu dans de nombreux domaines d'application, allant des nanosciences à la biologie. Ensuite, confiner l'eau est un moyen bien connu pour altérer les propriétés du liquide, notamment la température de fusion [161]. Le confinement est alors un outil pour explorer les propriétés de l'eau dans un domaine inaccessible dans le liquide : le *no man's land* situé entre 150 et 235 K.

Lorsque la molécule d'eau ne peut plus diffuser que dans des volumes restreints, le facteur de structure dynamique  $S_{dyn}(Q, \omega)$  est fortement affecté. Les mouvements diffusifs rotationnels et translationnels sont modifiés par l'existence d'une interface qui impose des contraintes géométriques et/ou des interactions avec l'eau. De nouveaux modèles prenant en compte ce confinement doivent être utilisés pour exploiter les mesures expérimentales. La fonction  $S_{dyn}(Q, \omega)$  a ainsi été calculée pour différentes géométries de confinement : diffusion sur un segment [144], dans un cercle [162], un cylindre [163], une sphère [164].

Les informations sur la géométrie d'un mouvement confiné sont accessibles à partir des variations relatives des intégrales quasi-élastique et élastique. Elle sont quantifiés par

le facteur de structure incohérent élastique, noté EISF<sup>20</sup>. Par définition l'EISF est la limite à temps infini de la fonction de diffusion intermédiaire :  $EISF = I(Q, t \rightarrow \infty)$ . Dans le cas où l'eau n'est pas confinée,  $I(Q, t)$  tend vers zéro et l'EISF est donc nul. En revanche, quand l'eau est confinée, l'EISF est non nul, dépend de  $Q$ , et sa dépendance en  $Q$  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 [165]. On peut écrire la fonction de diffusion dynamique de manière très générale :

$$S_{tot}(Q, \omega) = S(Q, \omega = 0) + S_{dyn}(Q, \omega)$$

avec

$$S_{dyn}(Q, \omega) = EISF\delta(\omega) + S_{q-el}(Q, \omega) \quad (1.9)$$

Expérimentalement on peut déterminer l'EISF en calculant le rapport suivant :

$$EISF = \frac{\text{Intégrale élastique}}{\text{Intégrale élastique} + \text{Intégrale quasi-élastique}}$$

*Remarque :* Lorsque le système étudié possède une composante élastique cohérente (cas d'une matrice confinante), la détermination expérimentale de l'EISF n'est pas directe et doit être faite avec précaution. Une alternative est alors d'ajuster l'intégrale du signal quasi-élastique,  $I_{qel}$ , avec le facteur de structure  $A(Q)$  suivant :

$$I_{qel} = A(Q) \times DW = (1 - EISF) \times \exp\left(\frac{-Q^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right) \quad (1.10)$$

où DW est le facteur de Debye-Waller qui décrit l'atténuation de l'intensité diffusée due à l'agitation thermique des molécules. En fonction des modèles utilisés, l'EISF peut prendre plusieurs formes analytiques. Par exemple, dans le cas d'un saut entre deux sites équivalents, distants de  $d$ , on a  $EISF = 1/2[1 + j_0(Qd)]$ , où  $j_0$  est la fonction de Bessel d'ordre 0; et dans le cas d'une sphère de rayon  $a$  uniformément occupée, on a :  $EISF = [3j_1(Qa)/(Qa)]^2$ , avec  $j_1$  la fonction de Bessel d'ordre 1.

La figure 1.31 représente l'évolution de  $\Gamma$  en fonction de  $Q$  de différents modèles (diffusion dans une sphère, diffusion libre par sauts et diffusion Fickienne). L'inclusion d'un confinement géométrique dans le modèle de diffusion dans une sphère induit un plateau aux faibles valeurs de  $Q$ . La limite asymptotique est  $\Gamma = 4,33D_{sph}/R^2$  où  $D_{sph}$  est le coefficient de diffusion dans la sphère de confinement et  $R$  le rayon de la sphère. A partir d'une valeur de  $Q$  seuil,  $Q^*$ , on retrouve un comportement similaire à celui de l'eau libre, avec  $\Gamma = D_{eff}Q^2 = \frac{D_{sph}Q^2}{1 + D_{sph}Q^2\tau_0}$  si l'on tient compte de la durée finie  $\tau_0$  du processus élémentaire de la diffusion. Le rayon  $R$  de la sphère peut être déterminé grâce à la relation  $Q^*R = \pi$ , ou l'analyse de l'EISF.

---

20. EISF : Elastic Incoherent Structure Factor.

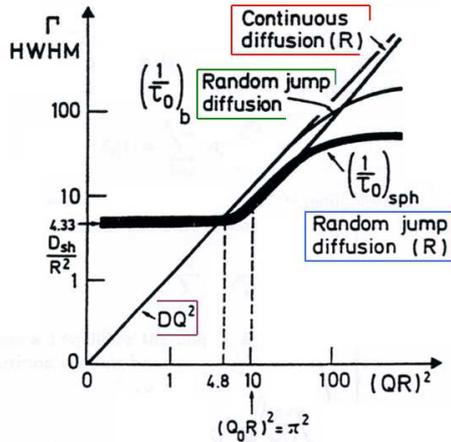


FIGURE 1.31 – HWHM du signal quasi-élastique exprimé en unité  $D/R^2$  en fonction de  $QR^2$  pour les modèles de diffusion translationnelle : continue Fickienne (violet), libre par sauts (vert), dans une sphère avec (bleu) et sans (rouge) prise en compte de la durée finie du processus élémentaire de la diffusion [164].

### 1.4.3.2 Le modèle Gaussien de diffusion translationnelle localisée

Les modèles de confinement existants, bien que largement utilisés pour interpréter les données QENS de molécules diffusant dans des matrices poreuses, des liquides super-refroidis ou des polymères [166, 167], ne correspondent pas à la physique de l'eau confinée dans une membrane ionomère. En effet, dans le Nafion par exemple, l'eau forme un réseau tri-dimensionnel confiné par la matrice polymère dans une géométrie irrégulière à formes molles (non sphériques).

**Formalisme.** En 2006, un nouveau modèle, approprié à ce type de dynamique complexe, a été développé au laboratoire PCI [134]. Le modèle gaussien est basé sur une statistique gaussienne : le déplacement du proton est une variable aléatoire gaussienne, de variance  $\sigma$ . Il décrit la diffusion translationnelle confinée dans une gouttelette d'eau de taille  $2\sigma$  (figure 1.32). La fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$I_{loc}(Q, t) = \exp(-Q^2\sigma^2(1 - \rho(t))) \quad (1.11)$$

avec  $\rho(t)$  la fonction de corrélation qui décrit la manière dont la particule perd la mémoire de sa position initiale. La fonction de corrélation la plus simple est une exponentielle décroissante  $\exp(-t/\tau_0)$ , où  $\tau_0$  est le temps d'exploration du domaine de confinement de taille  $2\sigma$ . On peut alors définir un coefficient de diffusion local :  $D = \sigma^2/\tau_0$ . Pour tenir compte de l'existence des processus élémentaires de sauts / réorientations de H, on introduit un coefficient de diffusion effectif :

$$D_{eff} = \frac{D_{loc}}{1 + 2D_{loc}Q^2\tau_{mi}} \quad (1.12)$$

avec  $\tau_{mi}$  le temps élémentaire associé. La fonction de corrélation est alors :

$$\rho(t) = \exp(-D_{eff}t/\sigma^2) \quad (1.13)$$

et la fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$I_{loc}(Q, t) = \exp\left[-Q^2\sigma^2\left(1 - \exp\left(-\frac{D_{loc}t}{\sigma^2(1 + 2D_{loc}Q^2\tau_{mi})}\right)\right)\right] \quad (1.14)$$

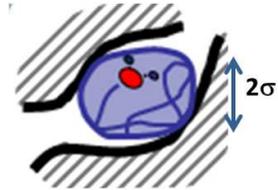


FIGURE 1.32 – Le modèle gaussien.

Le modèle présente plusieurs avantages et caractéristiques :

- il possède une expression analytique relativement simple de la fonction de diffusion intermédiaire (contrairement au modèle de rotation de Sears [145] ou de diffusion dans une sphère de Volino [164]). La fonction de diffusion incohérente  $S(Q, \omega)$  est obtenue par transformée de Fourier de l'équation 1.14,
- l'équation 1.14 donne accès directement à l'EISF du modèle gaussien :

$$EISF = I(Q, t \rightarrow \infty) = \exp(-Q^2 \sigma^2) \quad (1.15)$$

- les conditions aux limites souples sont adaptées au confinement dans une matrice polymère,
- il fait intervenir trois paramètres :  $\sigma$ ,  $D_{loc}$ , et  $\tau_{mi}$ .

**Comparaison avec les modèles existants.** Bien que l'équation 1.14 ne donne pas directement accès à la HWHM, il est possible d'ajuster la fonction de diffusion intermédiaire<sup>21</sup> avec une exponentielle décroissante  $\exp(-t/\tau)$  où  $\Gamma = 1/\tau$ . L'évolution de  $\Gamma$  en fonction de  $Q^2$  est représentée figure 1.33 a. On remarque que le comportement de  $\Gamma$  est très similaire à celui de la diffusion dans une sphère (figure 1.31), et il est intéressant de comparer les asymptotes :

- $\Gamma(Q \rightarrow 0) = D_{loc}/\sigma^2$ ,
- $\Gamma(Q \rightarrow \infty) = 1/\tau_{mi}$ .

L'intégrale quasi-élastique de la Lorentzienne s'écrit :

$$I_{qel} = A(Q) \times DW = C(1 - EISF)DW = C(1 - \exp(-Q^2 \sigma^2)) DW \quad (1.16)$$

où C est un facteur d'amplitude proportionnel au nombre de particules diffusantes. Le maximum de  $A(Q)$  se décale vers les petites valeurs de Q quand  $\sigma$  augmente (figure 1.33 b).

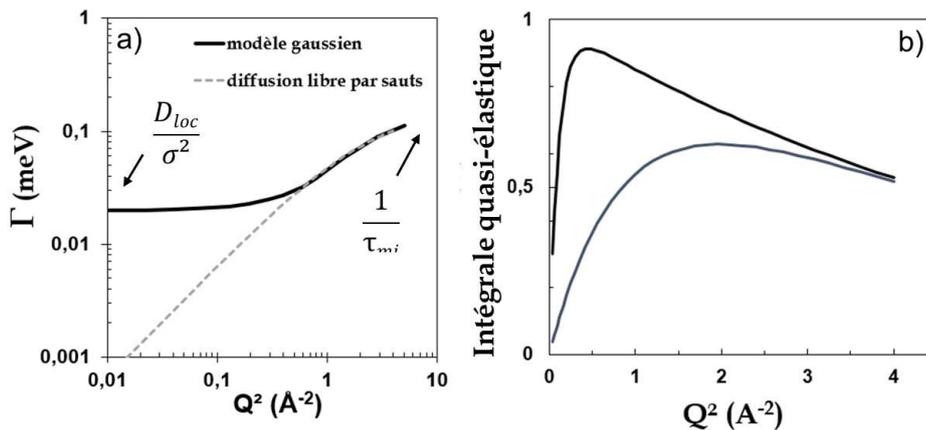


FIGURE 1.33 – a) Evolution de  $\Gamma$  en fonction de  $Q^2$  dans le cadre du modèle gaussien et de la diffusion libre par sauts. b) Evolution de l'intégrale quasi-élastique théorique en fonction de  $Q^2$ .  $A(Q)$  est calculée pour deux valeurs de  $\sigma$  : 1 Å (gris) et 3 Å (noir), avec  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = 0,5$  Å et  $A = 1$  Å.

21. Pour être exact, on ajuste en fait  $I_{loc}(Q, t) = \exp(-Q^2 \sigma^2)$ .

**Le modèle Gaussien généralisé.** L'existence éventuelle d'une diffusion à plus longue distance (de l'ordre du nanomètre) peut être prise en compte en incluant un mécanisme de diffusion Fickien standard entre deux gouttelettes de confinement. La fonction de diffusion intermédiaire devient alors :

$$I_{dyn}(Q, t) = I_{loc}(Q, t) \times I_{ld}(Q, t)$$

avec  $I_{ld}(Q, t) = \exp(-D_{ld}Q^2t)$  où  $D_{ld}$  est le coefficient de diffusion à "longue distance" entre deux gouttelettes d'eau.

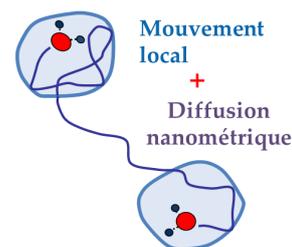


FIGURE 1.34 – *Modèle gaussien généralisé.*

#### 1.4.4 L'eau confinée dans le Nafion

Il n'existe que très peu d'études par QENS concernant l'eau confinée dans le Nafion.

- La première a été réalisée par Volino *et al* en 1982 [168] sur une membrane Nafion saturée ( $\lambda = 22$ ). Les spectres sont ajustés avec un modèle prenant en compte la diffusion d'une molécule d'eau dans un domaine de confinement sphérique [164], et une diffusion à plus longue distance, entre sphères de confinement. Cette étude montre que l'eau diffuse localement très rapidement, avec un coefficient de diffusion proche du liquide ( $1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Le rayon de la sphère dans laquelle l'eau est confinée vaut  $4,25 \text{ \AA}$ . La diffusion entre sphères de confinement est fortement ralentie et vaut  $1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Les auteurs soulignent que la géométrie sphérique n'est sans doute pas réaliste dans le Nafion.
- En 2005, Pivovar *et al* publient une étude sur une gamme d'hydratation étendue afin d'évaluer l'impact de la quantité d'eau sur les distances et les temps caractéristiques de la dynamique confinée. Les données sont ajustées avec une seule Lorentzienne. L'analyse de la dépendance en  $Q$  de la largeur est faite avec deux modèles : aux grandes valeurs de  $Q$ , le modèle de diffusion libre par saut [144], et à petits  $Q$  le modèle de confinement dans une sphère imperméable (pour obtenir la taille de confinement). Le résultat principal est la mise en évidence de l'accélération de la dynamique avec l'hydratation, d'un état très fortement confiné à une mobilité locale élevée à saturation.
- Enfin, en 2007, Perrin *et al* proposent une étude quantitative du Nafion en fonction de l'hydratation sur une gamme étendue d'échelles de temps. Les données QENS obtenues à trois conditions de résolution différentes sont analysées avec le modèle gaussien de diffusion translationnelle généralisée [135]. Une seule expression analytique de la fonction de diffusion totale est employée et les paramètres quantitatifs sont extraits : temps caractéristiques, tailles de confinement et coefficients de diffusion local et nanométrique.

**Nature des mouvements protoniques.** Le premier résultat important de Perrin *et al* est l'existence de deux populations de protons non échangeables à l'échelle de la mesure ( $\sim \text{ns}$ ), et caractérisés par des dynamiques de nature très différente (figure 1.35) :

- une dynamique par sauts de protons lents,
- une dynamique diffusive plus rapide.

La fonction de diffusion totale s'écrit de la manière suivante :

$$S_{tot}(Q, \omega) = A [N_R S_{loc}(Q, \omega) \otimes S_{id}(Q, \omega) + N_L S_L(Q, \omega) + P(Q)] \otimes Re(Q, \omega) \quad (1.17)$$

où  $A$  est un facteur d'amplitude contenant le facteur de Debye Waller,  $P(Q)$  la contribution élastique du squelette polymère,  $Re(Q, \omega)$  la résolution expérimentale,  $N_R$  et  $N_L$  le nombre de protons impliqués dans les mouvements rapide (R) et lent (L). La composante diffusive est la convolution de deux termes correspondant aux mouvements localisés à l'intérieur d'un domaine de confinement ( $S_{loc}(Q, \omega)$ ) et à la diffusion fickienne entre deux domaines ( $S_{id}(Q, \omega)$ ).

Le nombre de protons rapide,  $N_R$ , est proportionnel à la quantité d'eau dans la membrane, alors que le nombre de protons lents,  $N_L$ , est constant et égal à 3. A très faible teneur en eau ( $\lambda < 3$ ), la composante rapide n'existe pas. Les temps caractéristiques associés  $\tau_L$  et  $\tau_{mi}$  diminuent avec l'hydratation, et varient respectivement entre 500 et 160 ps, et entre 8 et 2,5 ps. Le ratio  $\tau_L/\tau_{mi}$  vaut environ 50.

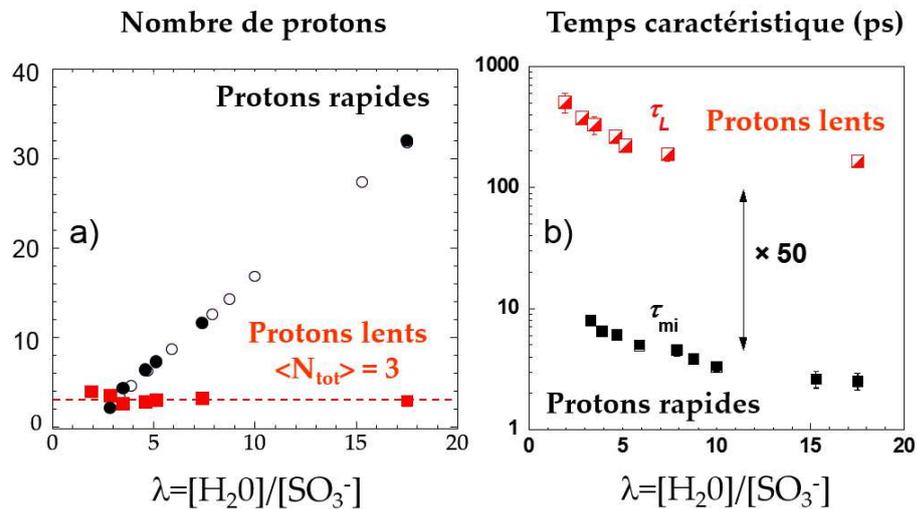


FIGURE 1.35 – a) Nombre de protons impliqués dans la dynamique rapide et la dynamique lente en fonction de  $\lambda$ . b) Comparaison de  $\tau_{mi}$  et de  $\tau_L$  en fonction de  $\lambda$ .

**Paramètres de la diffusion.** La figures 1.36 et illustre les principaux résultats obtenus dans le Nafion : variations des tailles caractéristiques des mouvements protoniques lents et rapides, et coefficients de diffusion associés au processus diffusif.

La distance caractéristique de sauts des protons lents ( $2\sigma_L$ ) est comparable à la taille de confinement dynamique des protons rapides ( $2\sigma$ ) (figure 1.36 a), sur toute la plage d'hydratation, et de l'ordre de grandeur des distances premiers voisins dans la première sphère de coordination de l'eau [169]. Les deux "types" de protons diffusent donc dans des environnements géométriques similaires. Toutes les caractéristiques du processus de saut lent sont compatibles avec une dynamique de l'ion hydronium, hypothèse fortement confortée par la valeur  $N_L = 3$ , qui est le nombre de protons de l'entité  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Dans la membrane "sèche" cet ion est seul. Il appartient en revanche à une gouttelette d'eau dès que  $\lambda > 3$ . Sa taille plus importante et son interaction plus forte avec les groupes

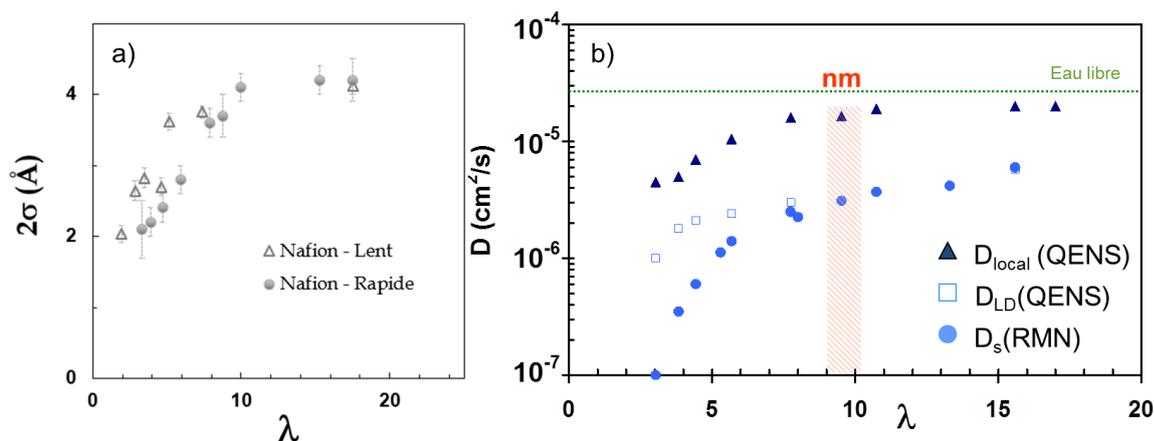


FIGURE 1.36 – a) Comparaison des tailles de confinement des mouvements lents et rapides. b) Evolution des coefficients de diffusion  $D_{\text{loc}}$  et  $D_{\text{ld}}$  en fonction de  $\lambda$ . Le coefficient d'auto-diffusion de l'eau mesuré par RMN à gradients de champs pulsés est également reporté.

sulfonates peut expliquer une mobilité nettement inférieure à celle des molécules d'eau. Comme toutes les espèces sont situées dans la même gouttelette, tous les protons explorent le même volume à temps long, ce qui est compatible avec les valeurs similaires de  $2\sigma_L$  et  $2\sigma$ .

La variation des coefficients de diffusion  $D_{\text{loc}}$  et  $D_{\text{ld}}$  avec  $\lambda$  traduit l'accélération de la dynamique quand les membranes sont de plus en plus hydratées. On distingue deux régimes : dans les premières phases d'hydratation ( $\lambda < 8$ ), on observe une forte croissance de  $D_{\text{loc}}$  et de  $D_{\text{ld}}$ , puis cette augmentation devient moins importante à grands  $\lambda$ . La dynamique locale est extrêmement rapide à forte hydratation, et la mobilité à l'échelle nanométrique est quant à elle réduite d'un facteur typiquement 4, dû à la tortuosité.

Lorsque le Nafion est suffisamment hydraté ( $\lambda > 8$ ), la dynamique locale est très rapide, les complexes Eigen et Zundels ont la place de se construire, et la diffusion du proton n'est pas gênée au delà du  $\text{nm}$ . Ceci peut expliquer les très bonnes performances du Nafion hydraté.

Le coefficient d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , mesuré à l'échelle micrométrique, est étonnamment comparable à  $D_{\text{ld}}$  à forte hydratation : il n'y a pas de ralentissement supplémentaire induit par la matrice polymère lorsque l'on passe du  $\text{nm}$  au  $\mu\text{m}$ . En revanche, à faible hydratation, la mobilité chute considérablement.

**Simulations numériques.** Les deux articles de 2007 par Devanathan, Venkanathan et Dupuis [79, 80] sont les seules études de DM comparant directement des résultats numériques aux valeurs expérimentales obtenues par QENS sur le Nafion aux mêmes échelles de temps et d'espace<sup>22</sup>.

Les conclusions majeures de ce travail sont les suivantes :

<sup>22</sup>. Quarante chaînes pendantes de Nafion espacées de 7 monomères  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ , 40 ions hydronium et jusqu'à 700 molécules d'eau ( $\lambda$  variant de 3 à 20) ont été modélisés sur des échelles de temps de 1-2 ns.

- Les molécules d'eau modulent l'interaction entre les ions hydronium et les groupes sulfonate.
- Les pontages jouent un rôle dominant et empêchent la diffusion véhiculaire des hydronium.
- La proximité des sulfonates est une gêne stérique à l'hydratation des hydronium et empêche la diffusion structurale à faible hydratation.
- Diffusions véhiculaire et structurale sont ralenties à faible  $\lambda$ .
- La comparaison des coefficients de diffusion DM / QENS est pertinente, les ordres de grandeur et les tendances sont en bon accord (figure 1.37).

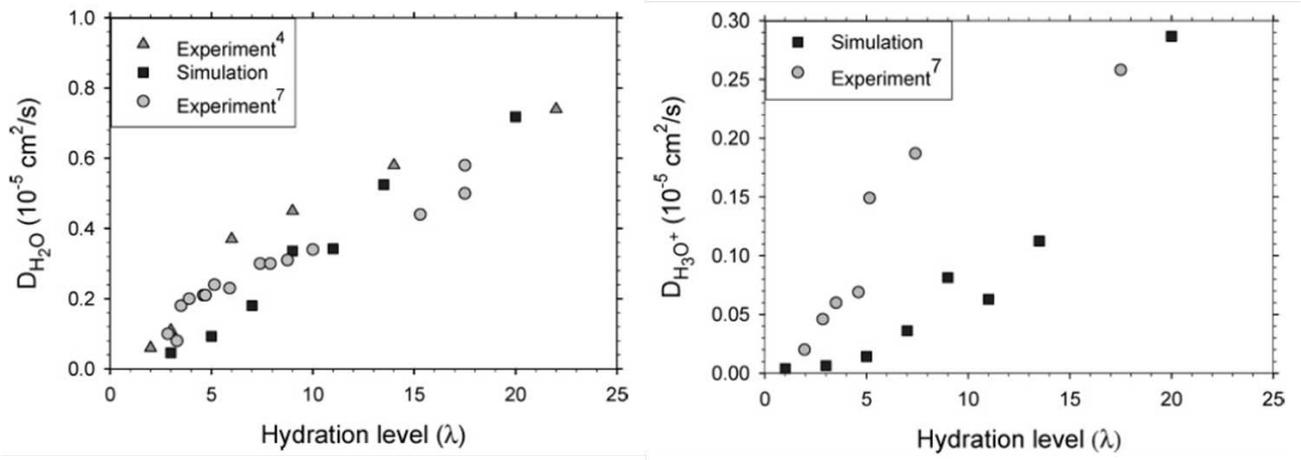


FIGURE 1.37 – Coefficients de diffusion de l'eau et de l'hydronium dans le Nafion obtenus par QENS [135] et simulations numériques [66].

Nous avons vu dans cette partie que le modèle Gaussien remplace avantageusement les modèles de diffusion confinée précédents : il n'impose pas de condition aux limites imperméable (ce qui est adapté à la physique des polymères), et la fonction de diffusion intermédiaire est relativement simple et modulable.

Ce modèle a permis d'analyser de manière cohérente la dynamique de l'eau dans le Nafion sur une large gamme temporelle (plusieurs spectromètres et plusieurs résolutions), et pour une grande plage d'hydratation (de sec à totalement hydraté). Il a été montré que dans une membrane hydratée, la dynamique locale est très rapide, et les réseaux de liaisons H ont suffisamment de place pour se construire, ce qui peut expliquer l'extraordinaire capacité du Nafion à conduire les protons. La combinaison d'une diffusion localisée et d'un transport à longue distance (figure 1.38a) est un atout pour prendre en compte la complexité de la diffusion de l'eau et du proton, lesquelles à l'échelle moléculaire ont été décrites dans l'eau bulk et l'eau confinée par la combinaison de mouvements restreints à des domaines connectés (figure 1.38b et c).

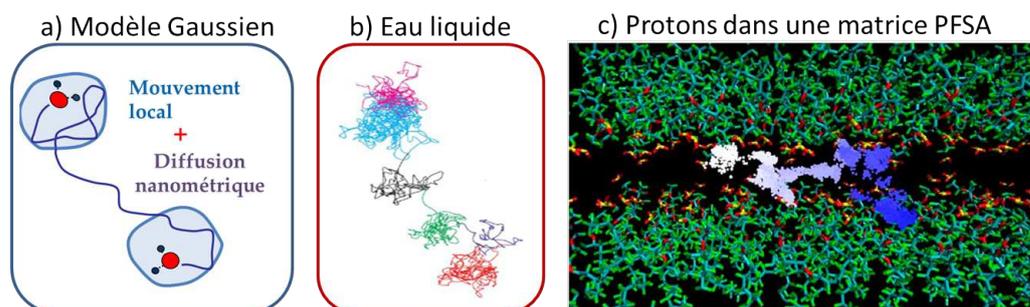


FIGURE 1.38 – a) Schéma du modèle gaussien. Trajectoires du proton b) dans l'eau liquide [153], et c) dans une structure perfluorosulfonée lamellaire [131].

## 1.5 Stratégie expérimentale

L'état de l'art des recherches actuelles sur les membranes PFSA nous a conduit à étudier l'Aquivion par diffusion quasi-élastique des neutrons, afin de comprendre mieux l'origine des différences et points communs avec le Nafion. Etant donné la complexité de la nanostructure des PFSA, et compte-tenu de la géométrie irrégulière des domaines ioniques, une approche "modèle" est judicieuse. L'emploi de composés modèles s'est révélé utile dans les caractérisations par Infra-Rouge (pour mieux attribuer les bandes de vibration), dans l'étude de la dégradation chimique (pour mieux isoler les produits du vieillissement et mécanismes de coupures de chaînes, ou dans les simulations numériques [170].

Ainsi, nous avons en parallèle caractérisé la relation structure-transport dans l'Aquivion (chapitre 2) et dans des gels de tensioactifs perfluorosulfoniques qui s'auto-assemblent en phases mésomorphes bien définies en présence d'eau (chapitre 3) (figure 1.39). L'exploration de l'effet du confinement en géométrie lamellaire s'avère en particulier pertinent pour simuler une membrane PFSA à basse hydratation.

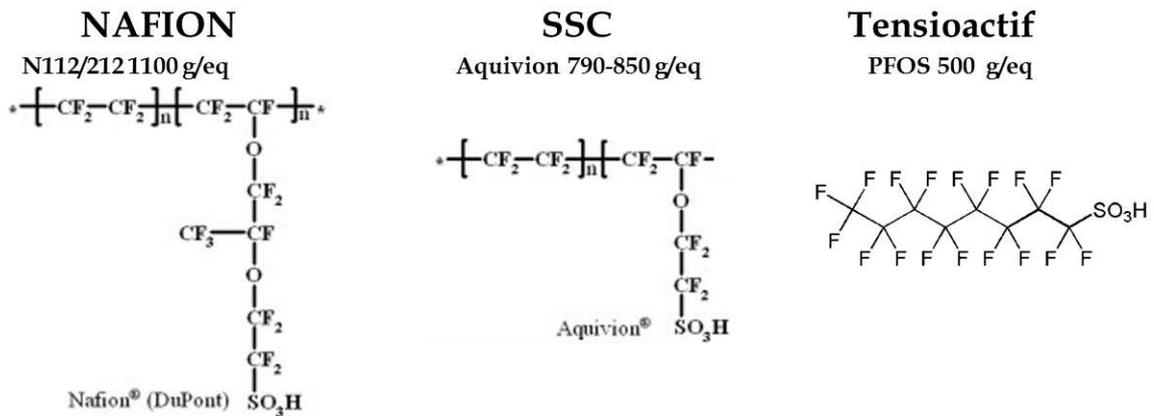
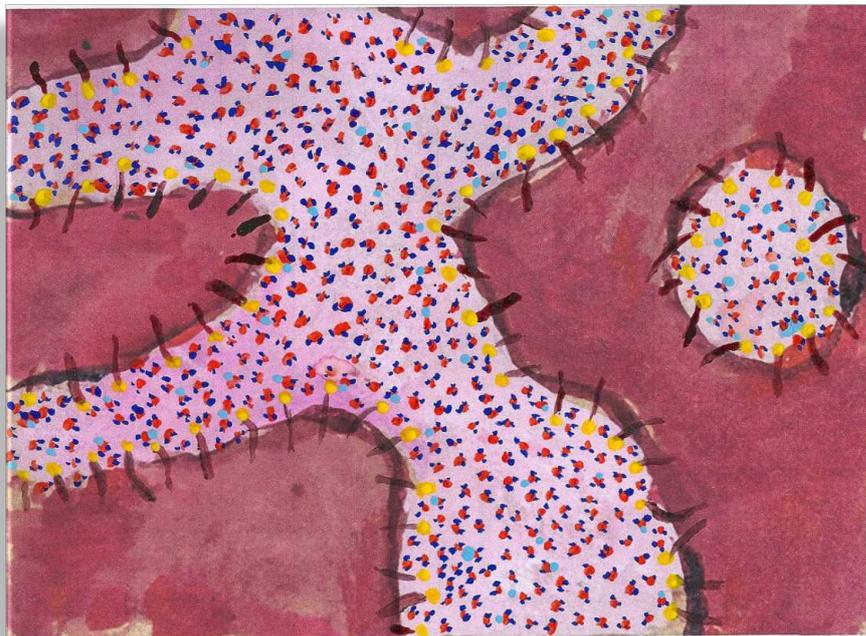


FIGURE 1.39 – Formule chimique du Nafion, de l'Aquivion et du PFOS.



## Chapitre 2

# Dynamique de l'eau et du proton dans une membrane perfluorée





Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la relation structure-transport dans la membrane Aquivion. Nous avons employé les techniques de diffusion des neutrons pour caractériser d'une part la nanostructure (par SANS), et d'autre part la dynamique du proton dans la matrice confinée (par QENS). Ces techniques sont parfaitement adaptées car très sensibles au proton et opérant aux échelles spatiales et temporelles pertinentes. Elles nous permettent de corrélérer les propriétés de transport locales à la morphologie, en comparaison directe avec le Nafion.

La variable de l'étude est l'hydratation, à température ambiante. Des mesures récentes en température ont aussi été initiées et seront présentées dans le chapitre 5, Perspectives.

Nous décrivons d'abord la stratégie expérimentale, les différents spectromètres utilisés et les échantillons préparés. La morphologie de l'Aquivion est discutée dans la sous-section 2, puis les sous-sections 3 et 4 présentent l'analyse des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons. Une analyse phénoménologique est d'abord effectuée (section 3), suivie du traitement quantitatif avec le modèle Gaussien (section 4). La sous-section 5 est consacrée à l'interprétation des mécanismes de diffusion et à la comparaison Aquivion-Nafion.

## 2.1 Expériences et Echantillons

### 2.1.1 Choix des spectromètres et conditions de mesure

Les expériences de diffusion des neutrons ont été réalisées au cours de plusieurs campagnes au Laboratoire Léon Brillouin et à l'Institut Laue Langevin. *Les détails concernant les appareils et les principes de base de la diffusion neutronique sont présentés en Annexe.*

- Les mesures structurales par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été faites sur PAXE (LLB) et D22 (ILL), et ont parfois été complétées par des mesures de diffusion des rayons X (SAXS) menées à l'ESRF ou sur la caméra du laboratoire.

- Les expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons ont été réalisées dans une gamme très étendue de résolution temporelle (de la picoseconde à la nanoseconde), afin d'accéder aux différents mécanismes de diffusion / relaxation. Cette stratégie a déjà été employée pour le Nafion [135]. La technique de backscattering (BS) est utilisée pour accéder à la dynamique lente ( $< 1$  ns), tandis qu'on utilise un spectromètre à temps de vol (ToF) dans différentes conditions de résolution (deux longueurs d'onde incidente typiquement) pour accéder à la fenêtre rapide (1-100 ps). Nous avons ainsi travaillé sur les spectromètres IN16 (BS, ILL), IN5 (ToF, ILL) et Mibémol (ToF, LLB). Les conditions opératoires et résolutions en énergie choisies sont résumées dans le tableau 2.1.

Au cours de la thèse, une centaine d'échantillons de membranes a été préparée et étudiée. Le tableau 2.2 récapitule et classe ces échantillons, ainsi que les mesures effectuées. Au total, le nombre de spectres quasi-élastiques recueillis avoisine les 2000, sur toute la gamme de vecteurs de diffusion sondée.

L'intégralité des données quasi-élastiques ne sera pas traitée dans ce manuscrit. En particulier, les échantillons de Nafion 212 - version moderne du Nafion 112 ou 117 - n'ont pas systématiquement été analysés en détail, et ce pour deux raisons. Ils servaient de référence pour des comparaisons rudimentaires et la vérification des procédures d'analyse des données. La dynamique de l'eau dans le Nafion 112 a été publiée [135] et nous nous appuyerons sur les données existantes pour la comparaison avec l'Aquivion.

Spectromètre	$\lambda_{inc}$ (Å)	Résolution ( $\mu\text{eV}$ )	Temps caractéristique (ps)
Mibémol	6	100	0.1 - 10
	9	30	0.1 - 30
IN5	5	90	0.1 - 10
	8	20	0.1 - 50
IN16	6.27	1	50 - 650

TABLEAU 2.1 – Résolution expérimentale (Full Width at Half-Maximum) et temps caractéristiques sondés sur les différents spectromètres de diffusion quasi-élastique utilisés.

Les données QENS ont été traitées et analysées avec le programme LAMP<sup>1</sup> développé à l'ILL, et QENSH<sup>2</sup> développé au LLB par Jean-Marc Zanotti. Nous avons utilisé les programmes Fit-2D<sup>3</sup>, Sans View<sup>4</sup>, et SAXS Utilities<sup>5</sup> pour les données SAXS et SANS.

Echantillon	HR(%)	IN5	IN16	Mibémol	PAXE
Aquivion	sec	x	x	x	x
	11	x	x	x	x
	22	x	x	x	x
	32	-	x	x	x
	52	T	T	x	x
	75	x	x	x	x
	85	x	x	x	x
	90	-	x	x	x
	98	x	x	x	x
	100	x	-	-	-
N112	sec	-	x	-	-
	32	-	-	x	x
	52	T	T	x	x
N212	sec	-	-	x	-
	22	-	-	x	x
	32	-	-	x	-
	52	T	x	x	x
	75	-	-	x	x
	85	-	-	x	x
	98	-	-	x	x
	100	-	-	x	-

TABLEAU 2.2 – Liste des échantillons mesurés sur les spectromètres à temps de vol (IN5 et Mibémol), à rétrodiffusion (IN16) et de diffusion aux petits angles (PAXE). Les mesures ont été faites à température ambiante (X) ou variable (T, 200 - 330 K)

1. LAMP : <http://www.ill.eu/instruments-support/useful-tools/lamp/>
2. QENSH : <http://www-llb.cea.fr/en/Phoceia/Page/index.php?id=21>
3. Fit-2D : <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
4. Sans View : <http://danse.chem.utk.edu/sansview.html>
5. SAXS Utilities : <http://www.sztucki.de/SAXSutilities/>

## 2.1.2 Préparation et conditionnement des membranes

Les membranes Aquivion / Nafion sont utilisées de préférence neuves. Si elles ne le sont pas, elles sont purifiées et réacidifiées (afin que chaque groupement  $SO_3^-$  soit bien neutralisé par un ion  $H^+$ , sans laisser d'acide en excès) en suivant toujours la même procédure :

- bain d'acide nitrique à 1 mol/L, 60°C pendant 2 heures,
- rinçage rapide à l'eau distillée à température ambiante,
- rinçage à l'eau distillée à 60°C pendant 2 heures,
- on réitère les deux dernières étapes.

### 2.1.2.1 Imposer le degré d'hydratation

La quantité d'eau absorbée par la membrane est imposée par deux méthodes :

**Par pesée.** Cette méthode a été employée pour conditionner les membranes dans les cellules classiques de SAXS (cellules rondes en Laiton avec fenêtres de Mica ou Kapton), de SANS (cuvettes Hellma ou cellules rondes à fenêtres de quartz) ou de QENS (cellules d'Aluminium plates avec joints d'Indium). Ces cellules sont des containers à deux parties, que l'on ferme hermétiquement et dont l'étanchéité est assurée par des joints. On dispose la ou les membranes pré-découpées dans la cellule. On aura préalablement établi la masse d'échantillon sec utilisée (séchage sous vide à 60°C pendant une nuit puis pesée). On sèche à nouveau l'ensemble cellule+membrane, puis, dans une tente sous balayage d'air sec, on ajoute sur la membrane directement la masse d'eau nécessaire pour obtenir la fraction volumique désirée. On ferme hermétiquement le capot de la cellule quelques jours avant l'expérience.

**Par équilibre en pression de vapeur saturante.** C'est la méthode que nous avons préférentiellement employée. Il s'agit de contrôler l'hygrométrie grâce à des solutions salines qui imposent une pression de vapeur saturante et permettent de fixer l'humidité relative (HR), laquelle correspond au rapport de la pression de vapeur saturante de la solution saline sur la pression de vapeur saturante de l'eau,  $P/P_0$ . Les sels utilisés et HR correspondants sont résumés dans le tableau 2.3 (à 298 K). Deux types de conditionnement ont alors été employés. Quelques mesures ont été faites dans des cellules classiques rondes ou plates, les membranes sont alors placées dans le container, l'ensemble est équilibré dans des tentes étanches (type boîte à gant portables) contenant les réservoirs de sels, puis on ferme les cellules *in situ*. La plupart du temps, toutefois, nous avons utilisé des cellules rondes en Aluminium, conçues au laboratoire (figure 2.1). Des bandelettes de  $3 \times 11$  cm de membrane sont prises dans des mords et tenues verticalement dans la cellule. La zone centrale (1 mm d'épaisseur d'aluminium) sera irradiée par le faisceau de neutrons. Le culot contient la solution saline appropriée. On ferme l'ensemble et on pompe sous vide quelques minutes par la soupape d'étanchéité. Il ne reste plus qu'à attendre l'équilibre, environ 3 jours.

La quantité de matière (nombre de bandelettes de membranes) placée dans la cellule est variable. Typiquement, nous avons employé entre 2 et 8 membranes par cellule. Ce nombre dépend du HR imposé (plus ou moins de protons dans l'échantillon) et du spectromètre utilisé (plus ou moins de flux). En effet, il faut maximiser la masse d'eau traversée

Sel	$LiCl$	$KOOCCH_3$	$MgCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	$NaCl$	$KCl$	$BaCl_2$	$KClO_3$
$P/P_0(\%)$	11	22	32	52	75	85	90	98

TABLEAU 2.3 – Sels utilisés pour fixer l'hygrométrie avec les valeurs correspondantes de  $P/P_0$  à 298 K. La valeur HR 100% est obtenue avec de l'eau distillée.

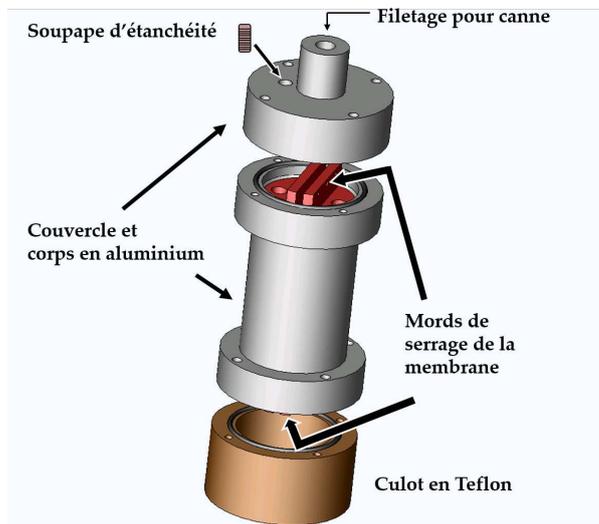


FIGURE 2.1 – Cellule à hygrométrie contrôlée utilisée pour les expériences de diffusion de neutrons (SANS et QENS). L'épaisseur d'aluminium exposée aux neutrons est de 1 mm. Les mords servent à fixer verticalement les membranes de  $3 \times 11$  cm. Le culot contient la solution de sel saturée qui fixe le HR. Les trois parties sont serrées par des vis et l'étanchéité est assurée par des joints toriques.

par les neutrons afin d'obtenir une bonne statistique de comptage, tout en évitant la diffusion multiple. Pour cela, on s'est systématiquement assuré que la transmission est restée supérieure à 95%<sup>6</sup>.

### 2.1.2.2 Contrôler la quantité d'eau adsorbée

La quantité d'eau est un paramètre clé pour cette étude, elle doit donc être connue avec précision. La correspondance entre le HR et la variable locale  $\lambda$  est obtenue par la mesure de l'isotherme de sorption (figure 1.13). Il est important de vérifier à chaque mesure que l'échantillon est hydraté correctement, c'est-à-dire selon le HR de consigne. La durée des cinétiques d'équilibre en pression de vapeur dans la cellule d'hygrométrie a été plusieurs fois vérifiée par SANS au cours d'expériences dédiées à l'étude des mécanismes de sorption [171] [172]. Après 2 jours, on n'observe plus de modifications détectables sur la position du pic ionomère, très sensible au degré d'hydratation. Pour plus de sécurité, nous avons en général attendu une semaine avant de mettre les échantillons dans le faisceau de neutrons.

Par ailleurs, nous avons systématiquement contrôlé la quantité d'eau présente dans les membranes au cours des campagnes QENS en vérifiant les facteurs de structure  $S(Q)$ .

Sur IN5,  $S(Q)$  s'obtient par intégration des spectres sur toute la gamme en énergie. Sur IN16, une mesure directe est effectuée car le spectromètre est équipé de détecteurs de diffraction. Les  $S(Q)$  sont obtenus pour tous les échantillons en parallèle des acquisitions QENS, sur la même gamme angulaire ( $0,4 - 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ ). Aux valeurs de  $Q > 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , aucun pic de structure n'est présent. L'intensité diffusée provient alors essentiellement de la diffusion incohérente du proton, qui est directement proportionnelle à la quantité

6. La transmission est calculée à partir des sections efficaces d'absorption tabulées pour chaque atome.

d'eau dans la membrane. Le niveau de bruit de fond incohérent à grands  $Q$  est donc un indicateur précis qui permet de vérifier l'hydratation réelle d'un échantillon et la comparer à la valeur de consigne.

L'évolution de l'intensité incohérente en fonction du HR consigne est représentée avec l'isotherme de sorption sur la figure 2.2. Note : on a recalé la valeur de l'intensité incohérente sur la courbe de sorption pour l'échantillon saturé (100% HR). Les échantillons "secs" contiennent une faible quantité d'eau résiduelle.

Les écarts entre hydratation imposée et hydratation réelle sont plus importants à faible gonflement. Cette courbe nous a permis de déterminer le HR réel, et donc le  $\lambda$  réel, de chacun des échantillons mesurés. On peut en effet aisément obtenir la quantité d'eau effective en "recalant" les intensités incohérentes sur la courbe de sorption. Par exemple, l'échantillon Aquivion-IN16 préparé à HR consigne 11% correspond en réalité à un HR de 30%. Dans la suite du manuscrit, ce sont ces valeurs réelles qui sont prises en compte.

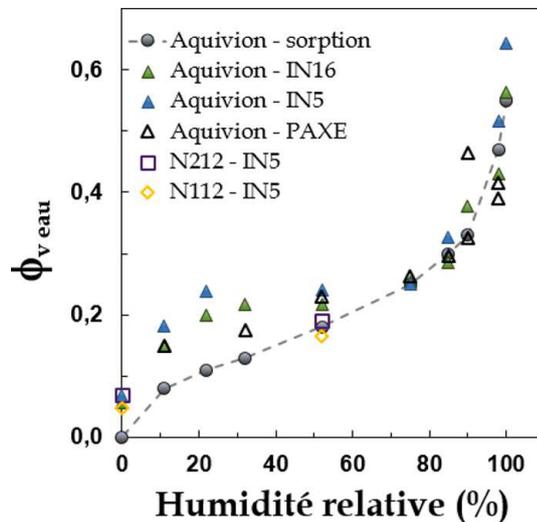


FIGURE 2.2 – Fraction volumique d'eau dans l'Aquivion en fonction du HR imposé : obtenue par mesure sur une balance de sorption à 25°C (ronds noirs), et calculée à partir du niveau d'intensité incohérente mesuré à grands  $Q$  sur IN5, IN16 et PAXE.

## 2.2 Caractérisation structurale de l'Aquivion

### 2.2.1 Spectres de diffusion aux petits angles

Les techniques de diffusion de rayonnement sont parfaitement adaptées à l'étude de la morphologie des membranes ionomères perfluorées. La quantité d'eau impacte directement la position et l'intensité du pic caractéristique de la nanoséparation de phase hydrophobe/hydrophile, appelé pic ionomère. En particulier, le gonflement de la membrane se traduit par un déplacement du pic vers les petits angles. Nous avons mesuré l'intensité  $I(Q)$  de deux membranes Aquivion (790 et 850 g/eq) et des membranes Nafion 112 et 212 (1100 g/eq) par SAXS et SANS, sur toute la plage d'hydratation. Un exemple de spectres est présenté sur la figure 2.3.

Les deux séries de spectres sont sensiblement similaires, avec deux différences toutefois :

- le pic ionomère est un peu plus large dans l'Aquivion que dans le Nafion, ce qui traduit une organisation moins régulière des domaines ioniques,

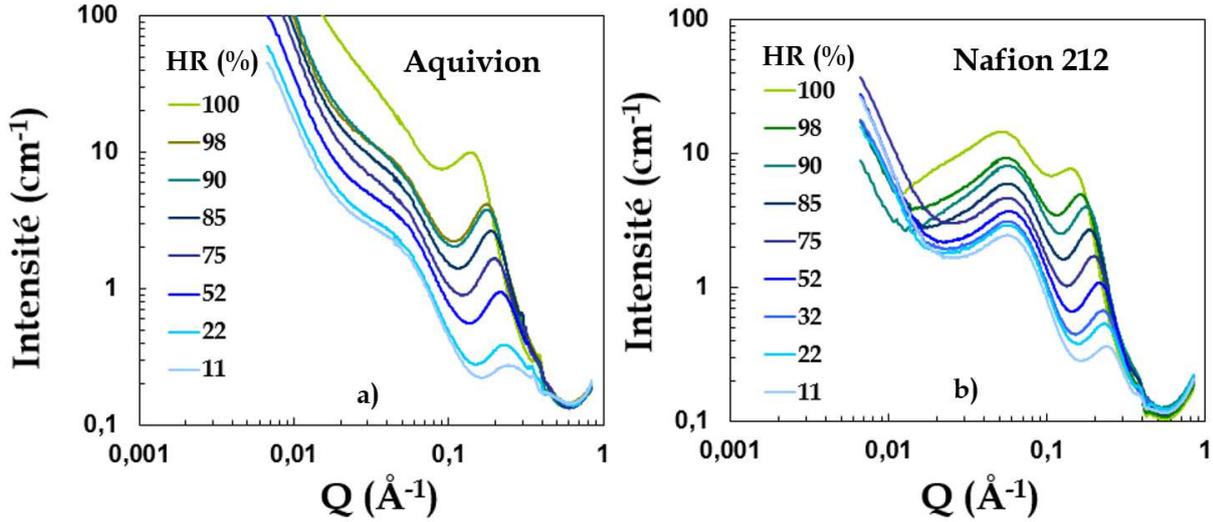


FIGURE 2.3 – Spectres SAXS de a) l'Aquivion 850g/eq et b) du Nafion 212 en fonction du HR.

- le pic de corrélation à plus petits  $Q$ , appelé pic matrice et associé à la présence de cristallites dans la structure amorphe du squelette, est moins marqué dans l'Aquivion que dans le Nafion. Ceci est dû au taux de cristallinité moindre du SSC de forte densité de charge.

## 2.2.2 Lois de dilution

La distance de corrélation  $d_{iono}$  associée au pic ionomère ( $d_{iono} = 2\pi/Q_{iono}$ ), où  $Q_{iono}$  est la position du pic, correspond à une séparation moyenne entre domaines ioniques ou agrégats hydrophobes, suivant le modèle structural qu'on adopte. Nous nous plaçons dans le deuxième cas (modèle de rubans [93, 94]).

La loi de gonflement du matériau est obtenue en traçant  $d_{iono}$  en fonction de  $\lambda$  (figure 2.4 a).

On observe une variation linéaire de  $d_{iono}$  en fonction de  $\lambda$  pour toutes les membranes perfluorées. Dans l'Aquivion et le Nafion 212,  $d_{iono}$  varie entre 25 et 45  $\text{\AA}$ .

Dans le Nafion 112, la distance inter-agrégat est plus grande et varie de 30 à 50  $\text{\AA}$ . En supposant que cette loi de gonflement est linéaire sur toute la gamme d'hydratation, on peut extrapoler à  $\lambda = 0$  et obtenir la distance inter-agrégat à l'état sec, notée  $d_0$  (très difficile à mesurer expérimentalement, puisqu'on ne sèche jamais complètement une membrane, à moins de la chauffer au-delà de 80°C, ce qui altère irréversiblement sa morphologie). On peut dès lors définir la variable  $d_{iono} - d_0$  qui quantifie la phase ionique et correspond à une taille moyenne des canaux aqueux. Les variations de  $d_{iono} - d_0$  sont tracées sur la figure 2.4 b. On observe, de manière frappante, une unique courbe maîtresse indépendante de la méthode de préparation des membranes (extrusion ou coulée-évaporation, N112 ou N212), de la taille de chaîne (Aquivion et Nafion) et de la masse équivalente (Aquivion 790 et 850, Nafion 1100). La distance inter-agrégat dépend donc de la nature du polymère, mais pas la taille des domaines de confinement  $d_{iono} - d_0$ , ce qui implique que les agrégats hydrophobes soient de tailles moyennes différentes dans les différents matériaux. Sur la base de ces résultats, nous avons proposé un schéma de

représentation de la nanoséparation de phase dans un SSC et un Nafion (Figure 2.5). A noter que l'existence d'une phase hydrophile développée en domaines ou canaux ioniques de taille comparable est cohérente avec l'observation de coefficients de diffusion de l'eau comparables dans les deux types de matériaux.

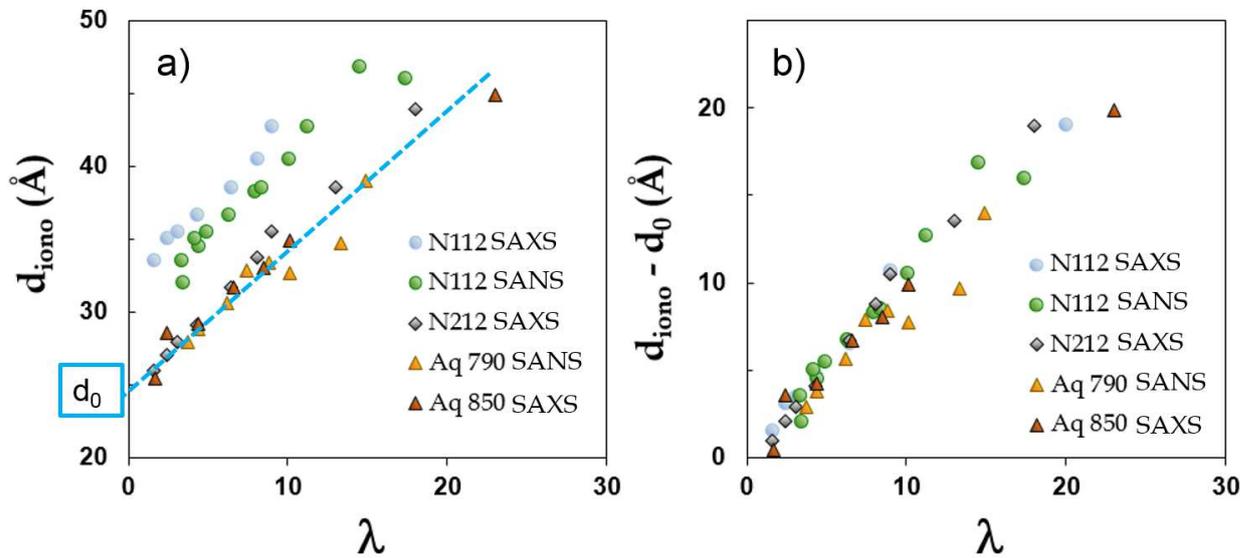


FIGURE 2.4 – a) Distances de corrélation moyennes inter-agrégats hydrophobes de Nafion et d'Aquivion,  $d_{\text{iono}}$ , en fonction de  $\lambda$ , obtenues par SAXS et SANS. b) Taille caractéristique de la phase aqueuse confinée,  $d - d_0$ , dans les différentes matrices polymères.

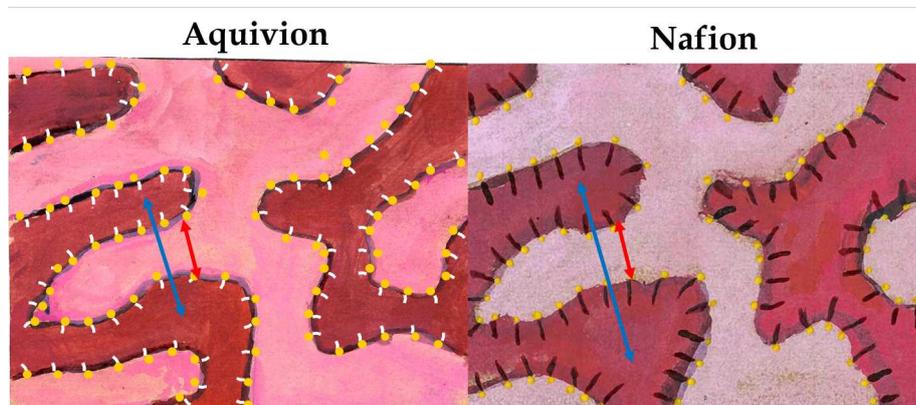


FIGURE 2.5 – Comparaison des tailles caractéristiques  $d$  (flèche bleue) et  $d - d_0$  (flèche rouge) dans les membranes Aquivion et Nafion. Les agrégats hydrophobes sont en moyenne plus petits dans l'Aquivion. Courtoisie de S. Lyonard.

### 2.2.3 Discussion : confinement et connectivité

Nous représentons de nouveau la distance de séparation  $d_{iono}$  en fonction de  $\lambda$ , en superposant à nos données (N212 et Aquivion 850  $g/eq$ ) les résultats de la seule étude SAXS menée sur les SSC (Kreuer *et al* sur les DOW [23]) et des travaux de Wu *et al* [26] par simulations numériques (figure 2.6). On observe un très bon accord entre nos résultats et ceux de Kreuer. L'accord entre expériences et simulations est également excellent à faible hydratation. A forte hydratation, toutefois, les distances de séparation obtenues par les simulations sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales.

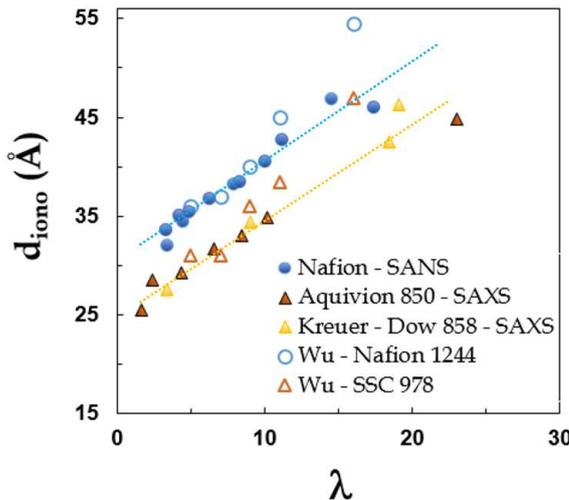


FIGURE 2.6 – Distances de corrélation moyennes inter-agrégats hydrophobes de Nafion et d'Aquivion,  $d_{iono}$ , en fonction de  $\lambda$ . Nos mesures sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues par SAXS sur des DOW [23] et par simulations numériques dans le Nafion 1244 et une SSC 978 [26].

Dans leur article de 2008, Wu et Paddison [26] comparent la structure de trois membranes PFSA : le Nafion, une SSC et des membranes 3M, en fonction de la densité de charges et de l'hydratation. La méthode employée est la simulation mésoscopique par la technique de "Dissipative Particle Dynamics" (boîte de 40 nm, "coarse-grain"). L'eau est représentée par des boules de 6 molécules, limitant donc le travail à  $\lambda > 3$ . La partie finale de la chaîne pendante (tête sulfonique, proton et une molécule d'eau) constitue une entité. Les auteurs obtiennent des cartographies 2D de la densité de distribution des molécules d'eau (figure 2.7). Quelle que soit la membrane, la séparation de phase est plus marquée à haute hydratation, avec l'eau distribuée dans des domaines de plus en plus larges, d'une taille atteignant quelques nanomètres. D'autre part, les domaines ioniques ne sont pas sphériques mais de forme irrégulière, plutôt allongée, notamment à forte teneur en eau où on observe des canaux d'eau plus ou moins bien connectés.

On peut faire trois remarques à partir des cartes 2D :

- La forme des canaux ioniques est moins régulière dans les SSC que dans le Nafion, ce qui est cohérent avec la comparaison des largeurs du pic ionomère (déjà observé par Kreuer).

- Dans le Nafion, de larges régions du plot 2D sont occupées par les composantes perfluorées du squelette et des chaînes pendantes, même à basse hydratation (zones blanches). La taille moyenne des agrégats hydrophobes est plus élevée que dans les SSC.

- les contours 2D révèlent une différence de connectivité entre SSC et Nafion, notamment dans les images à  $\lambda$  maximal. Cet aspect n'est pas discuté en 2008 par Paddison, mais clairement les canaux sont mieux connectés dans le SSC. Dans un travail ultérieur, le même groupe complète cette étude [173] en découplant les effets de longueur de chaîne et

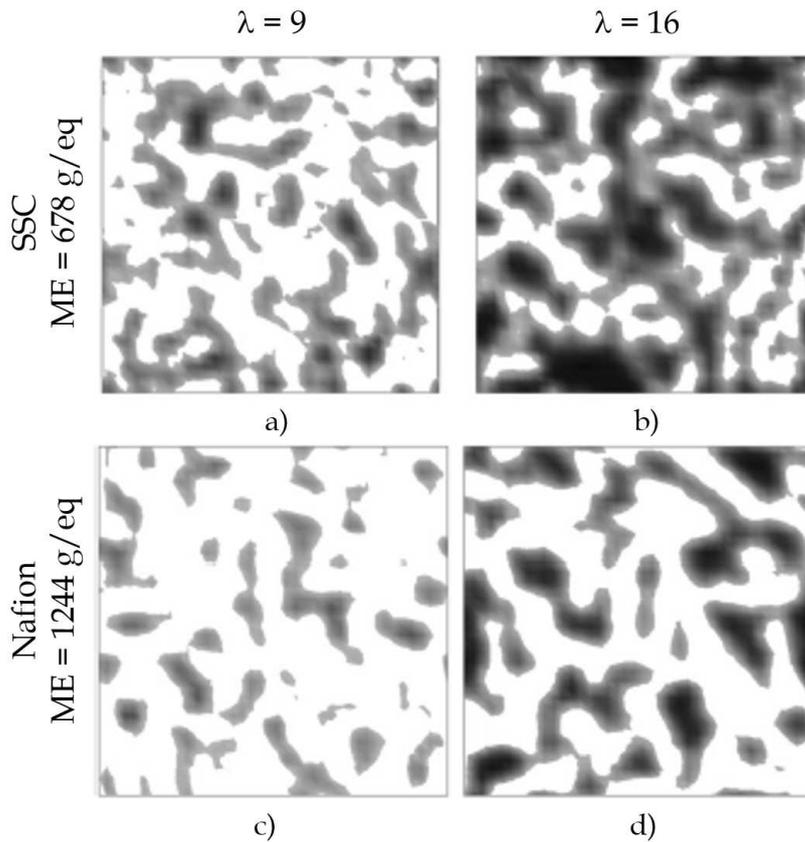


FIGURE 2.7 – Cartographies de la densité de distribution des molécules d'eau dans une SSC ( $ME=678$ ) et un Nafion ( $ME=1244$ ) à deux hydratations  $\lambda = 9$  et  $\lambda = 16$  [26]. Les parties hydrophobes sont en blanc, et les domaines ioniques en noir.

de densité de charge. Ils montrent alors qu'une augmentation de ME (aussi bien dans un Nafion que dans un SSC) se traduit par une augmentation de la distance de séparation, et suggèrent que cela est dû à une augmentation de la taille des domaines hydrophobes. Cet effet s'accompagne également d'une perte de connectivité. L'augmentation de la longueur de la chaîne pendante, à ME constante, affecte elle la dimension des domaines ioniques et détériore la connectivité. Le résultat important est donc que la différence morphologique entre un SSC et un Nafion est une combinaison de deux effets : d'une part la longueur de chaîne pendante, d'autre part la ME. La connectivité de la phase aqueuse est impactée non seulement par la taille caractéristique de cette phase, mais aussi par la taille des agrégats hydrophobes. Les effets de confinement et de connectivité peuvent se contre-balancer.

## 2.3 Dynamique locale par QENS : étude phénoménologique

### 2.3.1 Données brutes

L'eau et les protons sont confinés dans la matrice polymère. Leur dynamique locale est un processus complexe qu'il est nécessaire d'étudier sur une large gamme de temps de relaxation. L'approche employée ici est identique à celle menée par J-C Perrin *et al* dans le Nafion [135], *i.e.* l'acquisition de spectres quasi-élastiques des membranes Aquivion à trois échelles de temps complémentaires (Figure 2.8). Le signal quasi-élastique est

présent dans les trois jeux de données, et évolue en fonction de l'hydratation. On observe clairement 1) l'augmentation du nombre de protons mobiles (augmentation de l'intensité quasi-élastique) et 2) l'accélération de la dynamique associée (élargissement de la ligne quasi-élastique). Un pic élastique est également présent dans tous les spectres, provenant essentiellement de la diffusion cohérente par le squelette polymère et contenant les EISF des mouvements localisés.

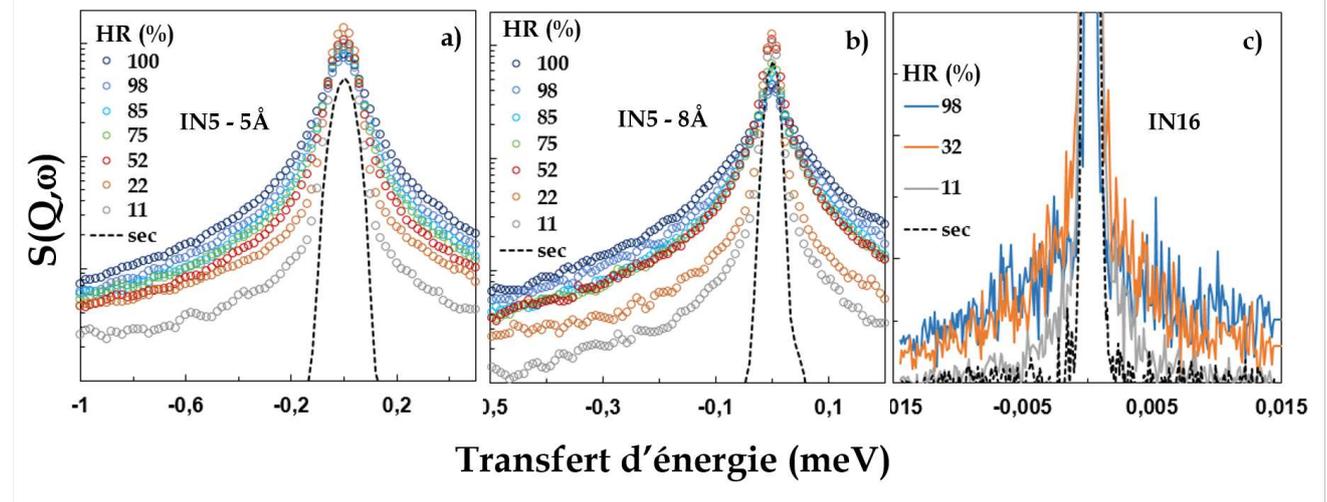


FIGURE 2.8 – Evolution du signal quasi-élastique avec l'hydratation, mesuré sur a) IN5 à  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  ( $Q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ), b) IN5 à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  ( $Q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ), et c) IN16 ( $Q = 0,54 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Dans un premier temps, nous effectuons une analyse phénoménologique à une ou plusieurs Lorentziennes afin d'identifier les composantes présentes dans les spectres aux temps longs (obtenus sur IN16) et aux temps courts (obtenus sur IN5).

### 2.3.2 Dynamique aux temps longs

Dans l'échantillon séché à  $60^\circ\text{C}$ , il existe sur IN16 un signal quasi-élastique très faible, dû à la présence d'eau résiduelle ( $\lambda = 1 - 2$ ). La figure 2.9 montre les spectres obtenus à deux valeurs représentatives de  $Q$ , comparés à la fonction de résolution (spectre du Vanadium) et à l'échantillon hydraté à 11% HR ( $\lambda = 3 - 4$ ). A faibles  $Q$ , il n'existe pas de signal quasi-élastique dans la membrane sèche. Cela signifie qu'il n'existe pas de composante diffusive dans la fenêtre temporelle explorée, au contraire de l'échantillon hydraté à 11%, où la présence de signal à petits  $Q$  est manifeste. Un élargissement faible mais significatif apparaît dans le sec pour typiquement  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ . La largeur moyenne associée est de  $1,5 \mu\text{eV}$ , ce qui correspond à un mouvement à l'échelle de  $100 \text{ ps}$  typiquement. La dépendance en  $Q$  du signal est difficile à visualiser (données bruitées, très peu de signal) mais un ajustement à largeur constante est possible et on obtient alors une intensité du signal qui augmente avec  $Q$  et est modulée par un facteur de structure. Ces caractéristiques sont typiques d'un processus de sauts. De plus, la même membrane séchée a été mesurée aux temps courts (ToF), et il n'existe dans ce cas aucun élargissement quasi-élastique significatif.

Le signal quasi-élastique dans les échantillons hydratés sur IN16 n'est pas ajustable avec une seule Lorentzienne. Il existe systématiquement un excès de signal très étroit à

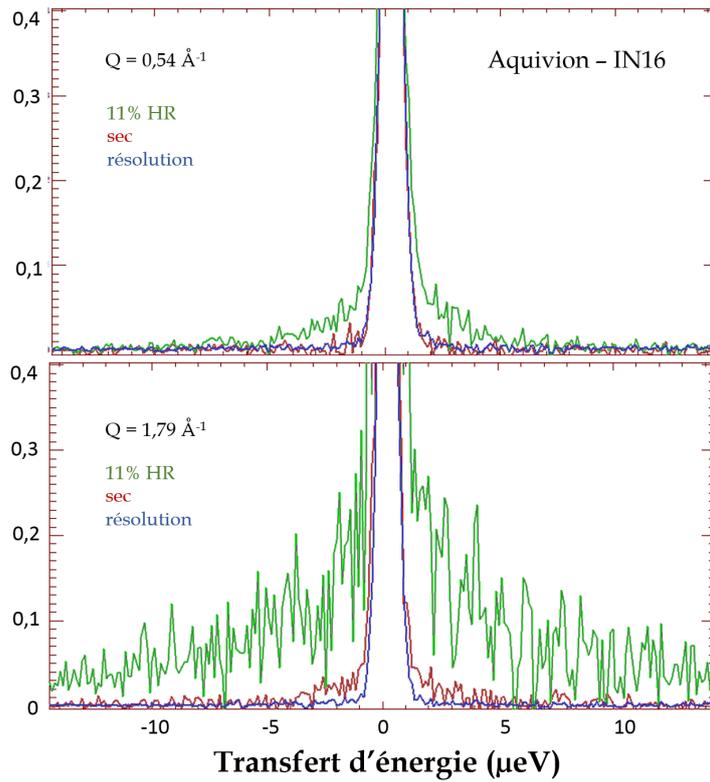


FIGURE 2.9 – Spectres quasi-élastiques mesurés aux temps longs (IN16) pour la membrane séchée et hydratée à 11%, comparés à la fonction de résolution expérimentale, à  $Q = 0,54 \text{ \AA}^{-1}$  et  $Q = 1,79 \text{ \AA}^{-1}$ . L'apparition d'un signal à grands  $Q$  dans l'échantillon séché indique la présence d'un processus lent non diffusif.

grands  $Q$ , similaire à ce qui est observé dans la membrane dite sèche. Il est nécessaire de prendre en compte deux Lorentziennes pour reproduire correctement le comportement à tous les  $Q$  et toutes les hydratations (figure 2.10).

La première Lorentzienne (en violet sur la figure 2.10) est de type diffusif : sa largeur augmente avec  $Q$  et son intensité chute. L'évolution en  $Q$  de la largeur est représentée sur la figure 2.11. La pente permet de déterminer le coefficient de diffusion translationnelle associé  $D_{trans} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette composante sort de la fenêtre dynamique du spectromètre à grands  $Q$  et apparaît comme un bruit de fond plat dans les spectres. La dynamique, trop rapide pour être résolue sur IN16, se retrouvera dans la fenêtre d'IN5.

Au contraire, la deuxième Lorentzienne est une composante étroite de largeur constante (quelques  $\mu\text{eV}$ ), dont l'intensité augmente avec  $Q$  et est modulée. Il s'agit du processus de sauts localisés mis en évidence à très basse hydratation dans la membrane séchée.

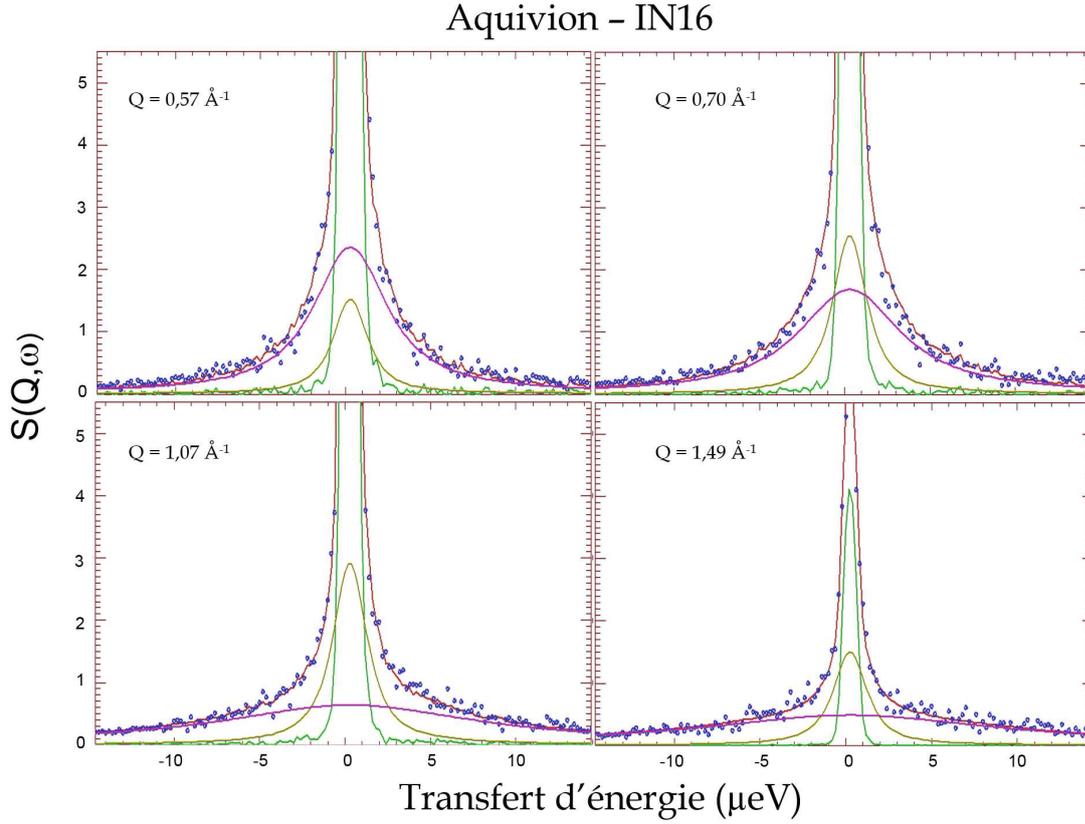


FIGURE 2.10 – Spectres quasi-élastiques obtenus par rétrodiffusion (IN16) sur une membrane Aquivion hydratée à 22% HR, à différentes valeurs de  $Q$ . Ajustement total (rouge) et composantes employées : Lorentzienne diffusive (violet), Lorentzienne de sauts localisés (jaune) et pic élastique (vert).

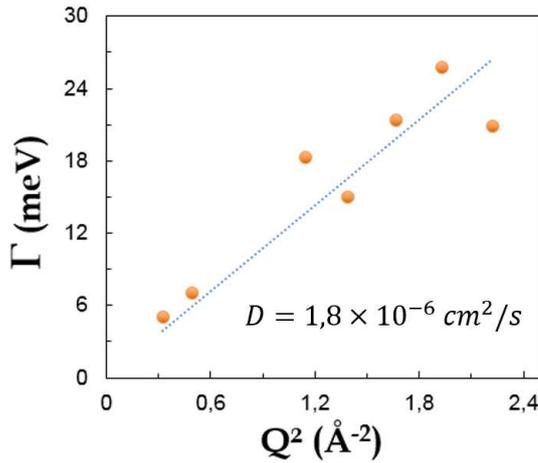


FIGURE 2.11 – Evolution de la largeur quasi-élastique de la Lorentzienne diffusive en fonction de  $Q^2$ . Un ajustement linéaire permet d'obtenir un coefficient de diffusion translationnel :  $D_{\text{trans}} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Il existe donc deux populations de protons dans l'Aquivion, non échangeables à l'échelle de l'expérience ( $ns$ ). Appelons-les protons lents (sauts) et rapides (diffusion). Le même résultat a été reporté dans le Nafion [135]. La fonction de diffusion totale  $S_{\text{tot}}(Q, \omega)$  doit donc s'écrire :

$$S_{\text{tot}}(Q, \omega) = A [N_R S_R(Q, \omega) + N_L S_L(Q, \omega) + P(Q)] \otimes Re(Q, \omega) \quad (2.1)$$

avec

$$S_L(Q, \omega) = EISF\delta(\omega) + (1 - EISF)\left[\frac{\Gamma}{(\Gamma^2 + \omega^2)}\right] \quad (2.2)$$

la fonction de diffusion des protons lents (sauts entre deux sites distants de  $2\sigma_L$ , temps de résidence  $\tau_L$ ).  $\text{Re}(Q, \omega)$  est la fonction de résolution expérimentale.  $N_R$  et  $N_L$  sont les facteurs pondérant les deux populations de protons.  $P(Q)$  est le terme élastique provenant de la matrice polymère.

L'analyse quantitative des deux types de mouvements doit se faire en cohérence avec les observations à temps courts sur les spectromètres de temps de vol, à l'aide d'un modèle de diffusion sophistiqué prenant en compte tous les mécanismes. Avant cela, une étude phénoménologique de la dynamique rapide  $S_R(Q, \omega)$  est utile.

### 2.3.3 Dynamique aux temps courts

Dans cette section, on présente une analyse phénoménologique de la dynamique des protons diffusifs rapides. L'accent est mis ici sur l'analyse des spectres de temps de vol, indépendamment des données de IN16 dans un premier temps. Cette approche est nécessaire pour identifier les mécanismes et évaluer les procédures de traitement.

#### 2.3.3.1 Susceptibilité dynamique

Dans les systèmes où l'on rencontre plusieurs types de mouvements, le spectre quasi-élastique est la superposition de plusieurs lorentziennes (convolution ou somme). Les caractéristiques de ces Lorentziennes - variations de la largeur et de l'intensité en fonction de  $Q$  - dépendent de la nature des déplacements moléculaires : diffusion translationnelle, confinée ou pas, rotations, réorientations, sauts. L'existence de plusieurs processus de relaxation/diffusion peut être identifiée en représentant les spectres quasi-élastiques en terme de susceptibilité dynamique [174] :

$$\chi''(Q, \omega) = \frac{S(Q, \omega)}{\eta_B(\omega, T)} \quad (2.3)$$

où  $\eta_B(\omega, T) = \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right)^{-1}$  est le facteur de population de Bose.

Dans cette représentation, les lorentziennes de largeur (HWHM)  $\Gamma$  se manifestent par des pics centrés à  $\omega \approx \Gamma$ .

Nous avons obtenu les spectres de susceptibilité des membranes Aquivion sur toute la plage d'hydratation, et dans les deux conditions de résolution des expériences de temps de vol ( $\lambda_{inc} = 5$  et  $8 \text{ \AA}$ ). La résolution n'a pas d'impact sur le nombre de modes observés ni sur leurs caractéristiques. Un exemple de spectres obtenus à deux hydratations différentes (52% et 98% HR) avec  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  est tracé sur la figure 2.12.

On observe trois bandes d'excitations<sup>7</sup> sur la gamme d'énergie mesurée [0,01 - 100] meV :

---

7. Il faut noter que les énergies sur lesquelles sont centrées les bandes d'excitation sont à prendre comme des ordres de grandeur.

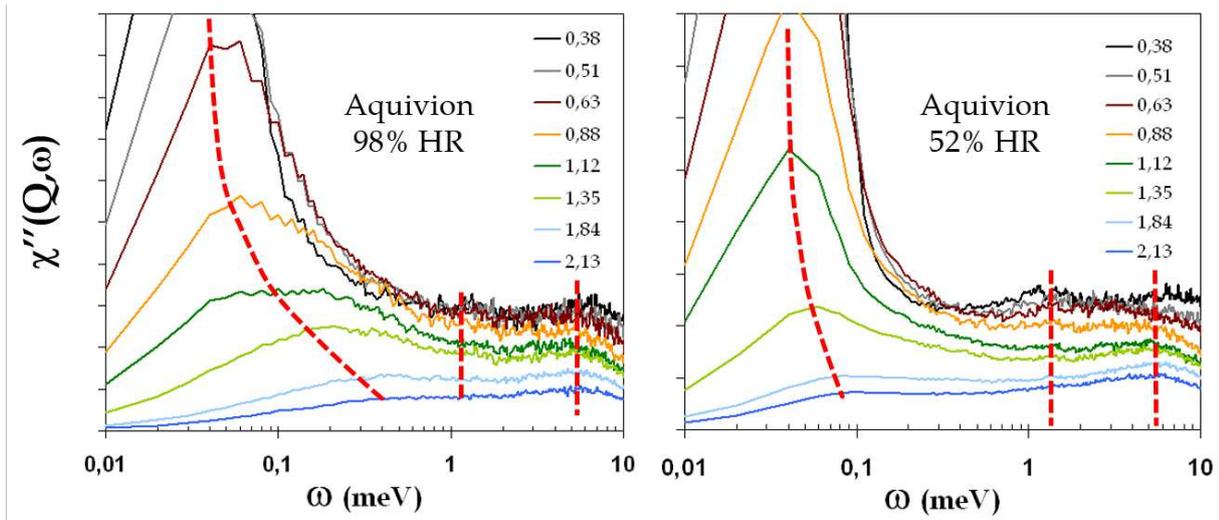


FIGURE 2.12 – Susceptibilité dynamique  $\chi''(Q, \omega)$  d'une membrane Aquivion hydratée à 52% et 98% HR, représentée en fonction du transfert d'énergie sur toute la gamme disponible. La longueur d'onde incidente des neutrons est  $5 \text{ \AA}$  et la gamme accessible en  $Q = [0,3 - 2,13] \text{ \AA}^{-1}$ . Les courbes sont décalées verticalement par mesure de clarté.

- à grands transferts d'énergies, deux processus sont centrés autour de 1 et 6 meV. La position de ces excitations est indépendante de l'hydratation de la membrane. Il s'agit de la signature de mouvements non diffusifs très rapides.
- dans la fenêtre  $[20-200] \mu\text{eV}$ , un pic est dispersif en  $Q$ . Le déplacement du maximum  $\omega_{max}$  en fonction de  $Q$  est représenté sur la figure 2.13. Plus la membrane est hydratée, plus les transferts d'énergie associés à cette excitation sont élevés. Ce mode correspond donc aux mouvements de diffusion translationnelle des protons, accélérés avec l'hydratation. On note un plateau à faibles  $Q$ , qui indique le caractère confiné de la diffusion.

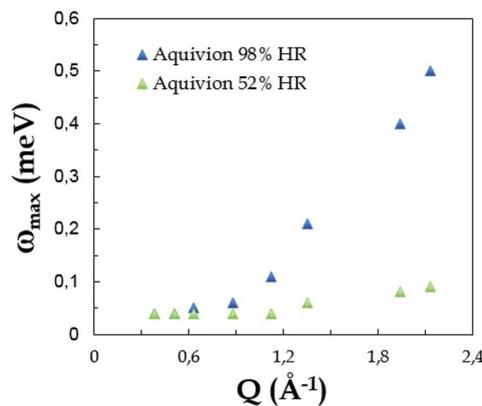


FIGURE 2.13 – Transfert d'énergie  $\omega_{max}$  du mode diffusif en fonction de  $Q$  dans l'Aquivion à 52% et 98% HR.

L'analyse en susceptibilité montre qu'il existe trois excitations dans l'Aquivion, bien découplées en terme de transferts d'énergie. L'analyse des spectres quasi-élastiques doit donc se faire idéalement avec trois Lorentziennes. Notre objectif étant d'étudier la diffusion, nous commençons d'abord par une approche mono-Lorentzienne focalisée sur la composante étroite (le pic dispersif) avant de procéder au traitement complet.

### 2.3.3.2 Analyse mono-lorentzienne

**Principe et Ajustements.** Nous nous focalisons ici sur les mécanismes diffusifs, correspondant à des transferts d'énergies inférieurs à  $0,2 \text{ meV}$ . Dans cette approche, les processus plus rapides sont considérés comme des signaux parasites. La manière la plus simple de s'en affranchir est de se concentrer sur le signal quasi-élastique étroit en ajustant les données sur une fenêtre restreinte en énergie (typiquement  $\pm 1 \text{ meV}$  à  $5 \text{ \AA}$  et  $\pm 0,5 \text{ meV}$  à  $8 \text{ \AA}$ ). Dans cette fenêtre, on considèrera que les mécanismes rapides donnent une contribution quasi-élastique suffisamment large pour être traitée sous la forme d'un bruit de fond linéaire. La figure 2.14 illustre l'ajustement typique d'un spectre  $S(Q, \omega)$ , et montre l'accord satisfaisant obtenu entre la fonction de diffusion expérimentale et la fonction théorique employée<sup>8</sup> :

$$S(Q, \omega) = DW[A(Q)L(\omega) + P(Q)] \otimes Re(Q, \omega) + Bdf \quad (2.4)$$

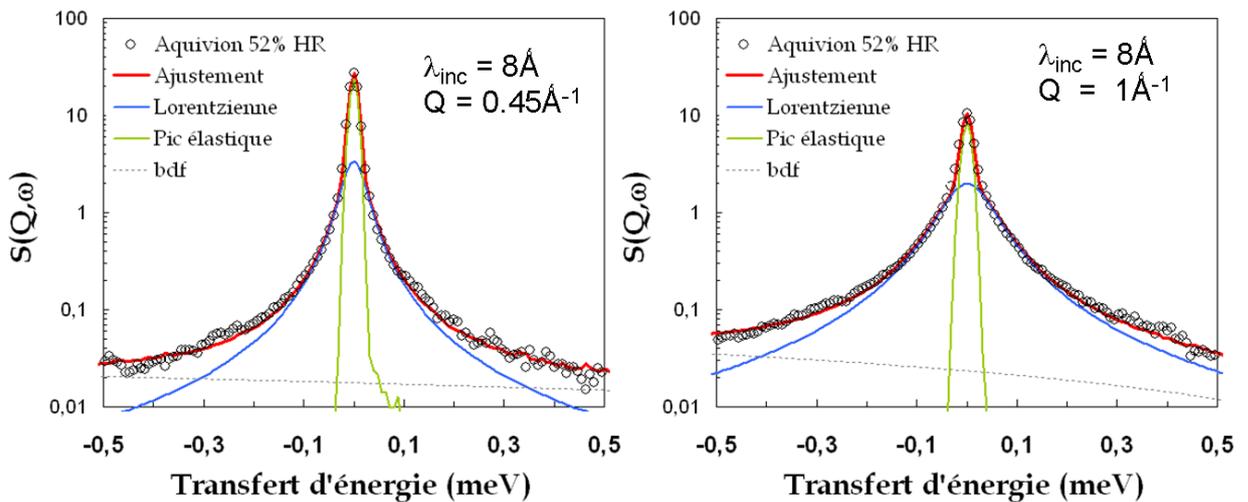


FIGURE 2.14 – Spectres quasi-élastiques d'une membrane Aquivion hydratée à 52% HR à  $Q=0,45$  et  $Q=1 \text{ \AA}^{-1}$ . L'ajustement (rouge) est obtenu avec une composante élastique (vert), une Lorentzienne (bleu) et un bruit de fond plat (pointillé).

**Analyse des données à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$ .** La figure 2.15 représente l'évolution de la HWHM,  $\Gamma$ , à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  et de l'intégrale du signal quasi-élastique en fonction de  $Q$  pour trois états d'hydratations. On observe tout d'abord une variation de la largeur  $\Gamma$  qui est typique d'un mouvement de diffusion confinée : un plateau autour de HWHM  $20\text{-}30 \text{ \mu eV}$  est observé systématiquement à petits  $Q$ , suivi d'un accroissement important à partir d'une valeur seuil  $Q^*$  (typiquement  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ), dans la gamme  $20\text{-}100 \text{ \mu eV}$ . D'autre part, l'intégrale quasi-élastique,  $I_{qel}$  est correctement ajustée par la fonction  $A(Q)$  caractéristique d'une diffusion confinée (nous faisons le choix ici d'utiliser l'EISF du modèle Gaussien) :

$$I_{qel} = A(Q) \times DW = A \times (1 - \exp(Q^2 \sigma_{I_{qel}}^2)) \times \exp\left(\frac{-Q^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right) \quad (2.5)$$

8. Les données sont représentées en échelle semi-log dans tout le document, afin d'exalter les ailes quasi-élastiques et la qualité des ajustements.

où  $2\sigma_{I_{qel}}$  est la taille de confinement obtenue par l'ajustement de l'intégrale quasi-élastique.

Nous avons donc affaire à un processus diffusif en situation de fort confinement. On peut le caractériser en utilisant la variable hydratation.

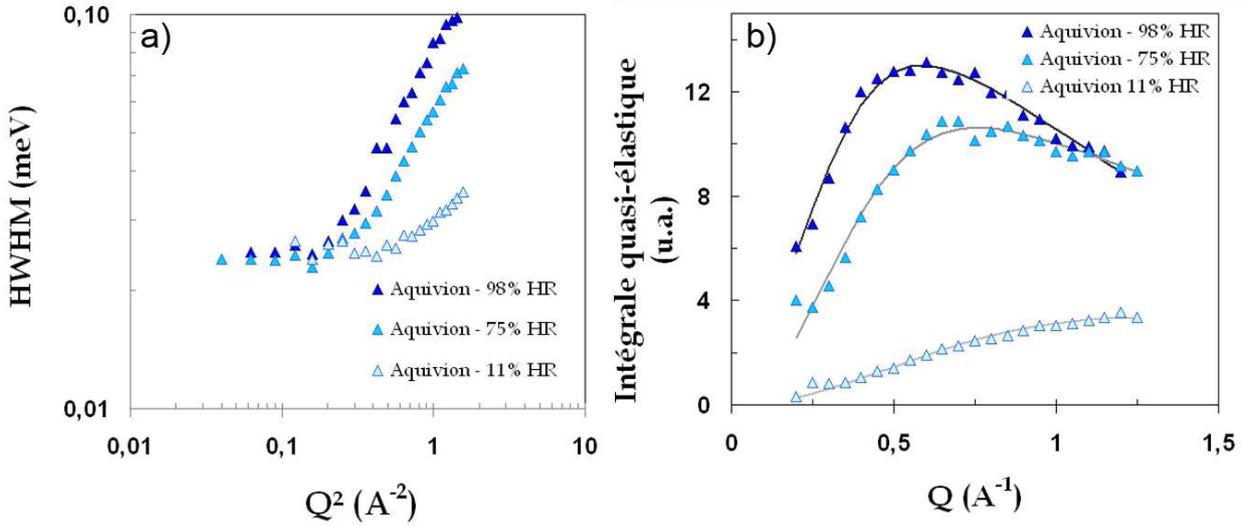


FIGURE 2.15 – Evolution de a) la largeur (HWHM) et b) l'intégrale du signal quasi-élastique de l'Aquivion à trois hydratations différentes. Toutes les hydratations ne sont pas montrées par mesure de clarté. Les lignes continues représentent l'ajustement de l'intégrale avec l'équation 2.5.

L'augmentation de la teneur en eau dans la membrane induit :

1. une augmentation continue de la valeur maximale de la HWHM,
2. un déplacement de  $Q^*$  vers les petits  $Q$ ,
3. une augmentation continue de l'intensité quasi-élastique,
4. un déplacement du maximum de  $A(Q)$  vers les grands  $Q$ .

Ce faisceau d'observations traduit (1) l'augmentation du nombre de protons mobiles dans la fenêtre d'observation, (2) l'accélération des mouvements moléculaires associés, et (3) l'augmentation de la taille caractéristique du domaine de confinement. Pour extraire des paramètres quantitatifs,  $\Gamma$  peut alors être ajustée, en dehors du plateau, par un modèle de diffusion par sauts de Hall et Ross [144] (H&R). On obtient ainsi le coefficient de diffusion translationnelle noté  $D_{H\&R}$  et le temps de réorientation élémentaire associé,  $\tau$  (voir figure 2.16). La taille de confinement  $2\sigma$  est calculée à partir de la valeur du plateau de confinement, et de celle du coefficient de diffusion ( $\Gamma = D_{H\&R}/\sigma_{plateau}^2$ ). Les variations de ces trois paramètres confirment une mobilité protonique accrue quand on hydrate la membrane, et les valeurs absolues sont raisonnables pour de l'eau confinée dans une matrice. Notamment, à forte hydratation le coefficient de diffusion atteint une valeur  $D_{H\&R} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , soit quasiment la valeur de l'eau liquide ( $D_{bulk} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Le temps caractéristique de la mobilité vaut alors  $2 \text{ ps}$ , contre  $1,25 \text{ ps}$  dans l'eau liquide. Ce temps élémentaire est dix fois plus grand à faible teneur en eau, quand les coefficients de diffusion sont réduits d'un facteur deux. La taille de confinement dynamique double sur la plage d'hydratation, passant de  $3$  à  $6 \text{ Å}$ .

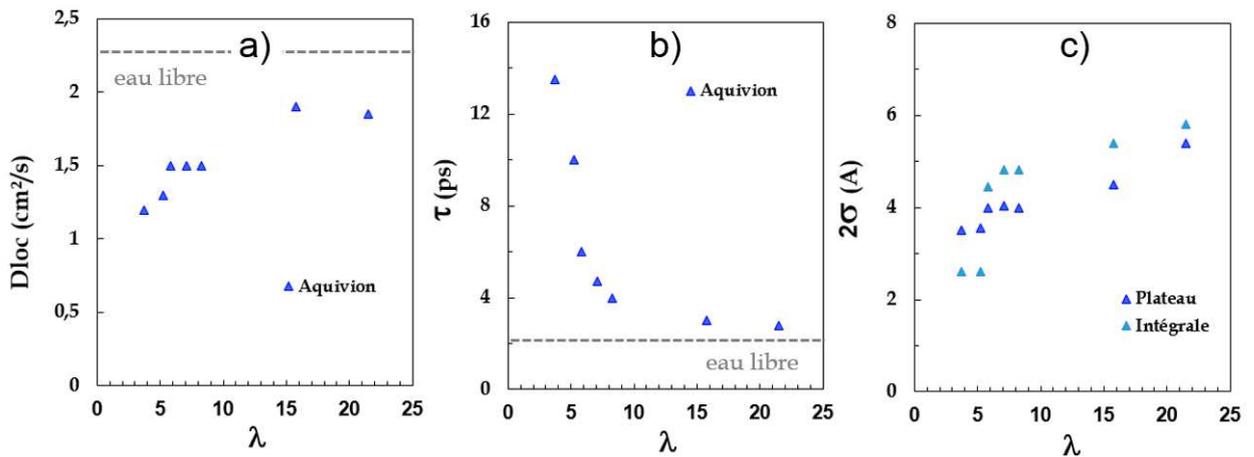


FIGURE 2.16 – Evolution du coefficient de diffusion (a) et du temps de saut élémentaire (b) en fonction de  $\lambda$ . Comparaison des tailles de confinement (c) obtenues par l’ajustement de l’intégrale quasi-élastique et la position du plateau de confinement.

### Analyse des données à $\lambda_{inc} = 5$ Å.

L’analyse des données à 8 Å permet de capturer les tendances générales de la dynamique rapide du proton. Toutefois, nous avons observé que la largeur du signal quasi-élastique  $\Gamma$  dépend de la résolution expérimentale (figure 2.17). L’analyse des données à 5 Å est satisfaisante du point de vue de la qualité des ajustements, mais on obtient des HWHM plus élevées qu’avec  $\lambda_{inc} = 8$  Å. L’écart est typiquement d’un facteur 2 sur toute la gamme en  $Q$ . Cette observation est la preuve qu’il n’existe pas un seul temps de relaxation dans le matériau étudié mais plusieurs modes dynamiques, voire une distribution continue de temps de relaxation.

L’analyse phénoménologique à une Lorentzienne est donc très limitée<sup>9</sup>, comme c’est le cas dans un certain nombre de systèmes complexes ([153, 155, 156, 175–179]).

Il est clair que, même si certains processus peuvent être cachés dans la fonction de résolution (trop lents) et d’autres sortir de la fenêtre de mesure (trop rapides), l’analyse quantitative de la fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  via un modèle de diffusion donné doit être cohérente pour un même échantillon quelles que soient les conditions expérimentales choisies. Ce modèle doit donc décrire correctement chacun des mouvements possibles d’un

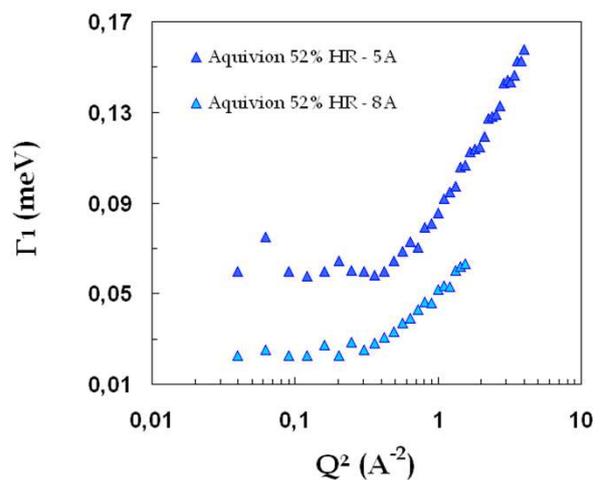


FIGURE 2.17 – Evolution de la largeur (HWHM) du signal quasi-élastique mesuré par temps de vol sur une membrane Aquivion hydratée à 52% HR, aux deux conditions de résolution  $\lambda_{inc} = 8$  et 5 Å.

9. L’ajustement mono-lorentzien des données obtenues à une résolution donnée ne permet donc pas d’identifier finement les mécanismes de diffusion dans l’Aquivion ; ceci dit, cette approche restera utile pour comparer qualitativement différents échantillons entre eux, comme on le verra dans le chapitre 3.

proton et leurs couplages éventuels.

Les écarts obtenus dans le traitement de données acquises à différents  $\lambda_{inc}$  dépendent principalement du choix de la fenêtre d'ajustement, et du bruit de fond employé. Jusqu'ici, et pour commencer le plus simplement possible, le bruit de fond considéré est un niveau continu linéaire. Cependant, les ajustements ne sont pas parfaits, surtout à grands  $Q$  (figure 2.14) : il manque une composante large, ce qui est d'autant plus flagrant dans les mesures à 5 Å où la résolution et la fenêtre en énergie utilisées sont plus larges qu'à 8 Å. Les mouvements rapides non diffusifs ne peuvent donc pas être approximés correctement par un niveau continu linéaire, ils doivent être inclus sous la forme d'une Lorentzienne additionnelle. Cette composante sera suffisamment large pour apparaître comme un bruit de fond linéaire dans les ajustements à 8 Å, mais pas à 5 Å.

### 2.3.3.3 Analyse bi-lorentzienne

Le bruit de fond est maintenant remplacé par une deuxième Lorentzienne de HWHM  $\Gamma_2$ , plus large que la composante diffusive. Dans un premier temps, les deux composantes quasi-élastiques sont laissées libres. Pour la composante large, on observe des valeurs de  $\Gamma_2$  peu distribuées en  $Q$ , et oscillant autour d'une valeur moyenne. Il s'agit donc d'un mode non dispersif, en accord avec ce qui est observé dans la représentation des données en susceptibilité. On évalue  $\Gamma_2$  sur le jeu de données le plus sensible, c'est-à-dire à  $\lambda_{inc} = 5$  Å.  $\Gamma_2$  est ensuite imposée à 8 Å, puis réévaluée afin d'obtenir les meilleurs ajustements possibles.

La figure 2.18 représente le spectre  $S(Q, \omega)$  d'un Aquivion hydraté à 52% aux deux conditions de résolutions. Les ajustements sont nettement meilleurs qu'avec une seule Lorentzienne. La composante large est fixée à  $\Gamma_2 = 750 \mu eV$ . Les caractéristiques de la composante étroite demeurent celles d'une diffusion translationnelle confinée (plateau à petits  $Q$ ). Les valeurs de la HWHM correspondante,  $\Gamma_1$ , ajustées à 5 et 8 Å, sont tracées sur la figure 2.19 sur toute la plage de  $Q$  accessible. On remarque que l'écart obtenu entre les deux jeux de données ( $\lambda_{inc} = 5$  et 8 Å) est réduit par rapport à un fit mono-Lorentzien. Toutefois, il est clair que  $\Gamma_2$  influe effectivement sur  $\Gamma_1$ . Les deux Lorentziennes sont interdépendantes. D'autre part, il n'est pas possible d'identifier une valeur optimale de  $\Gamma_2$  pour laquelle on aurait une composante étroite robuste, indépendante des conditions expérimentales et de la méthode de traitement, soit un  $\Gamma_1$  identique à  $\lambda_{inc} = 8$  et 5 Å. On se retrouve donc une situation qui n'est guère plus satisfaisante qu'avec un ajustement mono-lorentzien.

Les valeurs de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  dépendent grandement de la fenêtre en énergie utilisée pour les ajustements. Afin de minimiser cet effet, nous allons choisir d'étendre la fenêtre au maximum : on choisira  $-3 meV$ , qui apparaît comme le meilleur compromis entre deux exigences antagonistes :

- aller suffisamment loin en énergie, et être ainsi sensible à la troisième bande d'excitation détectée en susceptibilité (6 meV)
- pas trop loin non plus, afin d'éviter une contribution nuisible de la queue des phonons.

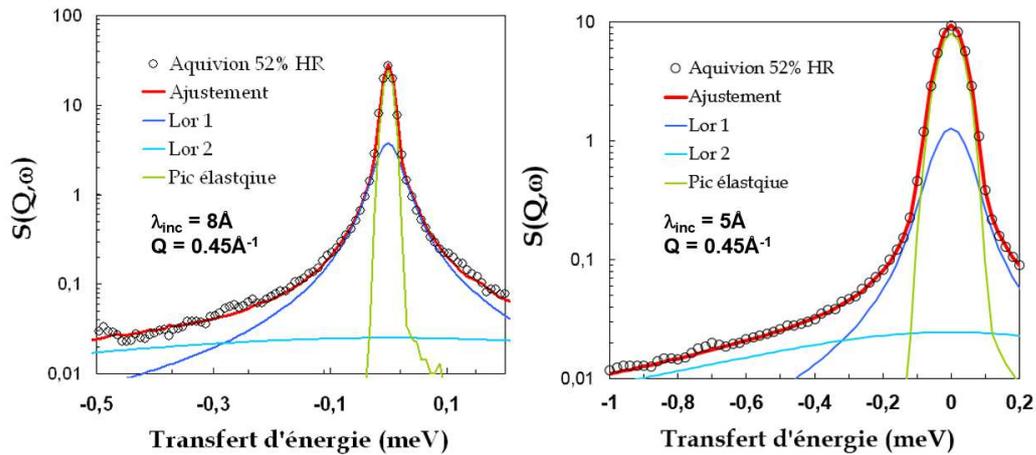


FIGURE 2.18 – Spectres quasi-élastiques d'une membrane Aquivion hydratée à 52% HR ajusté avec deux lorentziennes à  $Q = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ .  $\Gamma_2$  est constante en  $Q$ , et est identique aux deux conditions de résolution.

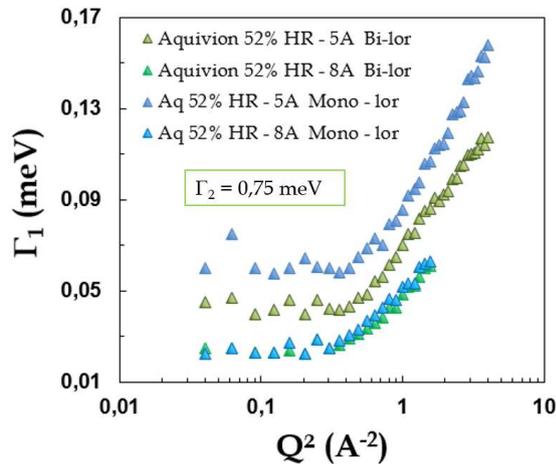


FIGURE 2.19 – Evolution de  $\Gamma_1$  obtenue pour le traitement bi-lorentzien en fonction de  $Q$  aux deux conditions de résolutions (vert).  $\Gamma_2 = 0,75 \text{ meV}$ . Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par l'analyse mono-lorentzienne (bleu).

### 2.3.3.4 Analyse tri-lorentzienne

**Procédure d'ajustement des données.** Pour pouvoir ajuster les spectres de manière satisfaisante sur la gamme  $[-3 - 0,5] \text{ meV}$ , il est nécessaire d'ajouter une troisième composante quasi-élastique, très large. On se base sur l'observation en susceptibilité d'un processus de relaxation de largeur  $\Gamma_3 \approx 6 \text{ meV}$ . On ajuste alors les données avec la fonction théorique suivante :

$$S(Q, \omega) = DW[A_1(Q)L_1(\omega) + A_2(Q)L_2(\omega) + A_3(Q)L_3(\omega) + P(Q)] \otimes Re(Q, \omega) \quad (2.6)$$

où les  $L_n(\omega)$  sont les fonctions Lorentziennes et les  $A_n(Q)$  les facteurs de structures associés.

*Remarque :*  $P(Q)$  contient la contribution élastique de la matrice polymère mais également les EISF des mouvements confinés. Ces derniers sont nettement inférieurs à l'intensité élastique cohérente, on considérera donc par la suite que  $P(Q)$  ne provient que du polymère.

Voici la procédure suivie pour analyser les données :

1. Les données sont ajustées à 8 Å avec 2 lorentziennes et un bruit de fond plat (qui deviendra la troisième composante par la suite, très large de HWHM  $\Gamma_3$ ).  $\Gamma_2$  présente de nouveau un comportement quasiment constant en  $Q$ , et est donc fixée à sa valeur moyenne,
2. A 5 Å on utilise trois lorentziennes,  $\Gamma_2$  est fixée à la valeur obtenue à 8 Å.  $\Gamma_3$  est également quasiment constante en  $Q$ , on la fixe donc à sa valeur moyenne. On retrouve bien le comportement observé en susceptibilité : trois composantes, dont deux non dispersives en  $Q$ .
3.  $\Gamma_3$  est imposée à 8 Å et  $\Gamma_2$  réévalué,
4. Plusieurs aller-retours sont faits à 5 et 8 Å en réévaluant  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  afin d'obtenir le meilleur ajustement possible et les largeurs des trois lorentziennes indépendantes de  $\lambda_{inc}$ ,
5. On vérifie le comportement à petits  $Q$  de la composante étroite. En effet, le signal quasi-élastique est alors peu intense et plus étroit, donc plus difficile à identifier. Il est fréquent que, dans la procédure d'ajustement, la composante étroite serve en vérité à ajuster une partie du pic élastique. L'analyse mono-lorentzienne, puis la vérification de l'intégrale quasi-élastique de la composante étroite, aident alors à définir la position du plateau,
6. On vérifie que l'intégrale quasi-élastique de chacune des composantes a un sens physique, et que l'intégrale de la composante élastique correspond bien au facteur de structure de l'échantillon.

En suivant cette procédure, on obtient pour chaque hydratation un jeu de paramètres cohérents ( $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  et les intégrales quasi-élastiques correspondantes) aux deux conditions de résolution.<sup>10</sup>

**Evaluation des ajustements.** La procédure décrite ci-dessus permet d'obtenir des ajustements de très bonne qualité sur toute la gamme angulaire, aux deux conditions de résolution, à toutes les hydratations et sur une gamme étendue en énergie. La figure 2.20 montre les différentes composantes de l'ajustement des spectres mesurés à  $\lambda_{inc} = 8$  Å et 5 Å sur un Aquivion hydraté à 52% HR. L'accord entre les données expérimentales et la fonction théorique est remarquable, aussi bien à faible transfert d'énergie que sur la gamme étendue. La dépendance en  $Q$  des mêmes spectres est présentée sur la figure 2.21. Le même jeu de paramètres permet d'obtenir d'excellents ajustements aux deux conditions de résolutions. Enfin, la figure 2.22 montre à un  $Q$  donné la qualité du traitement pour tous les échantillons, de presque sec à complètement saturé d'eau.

---

10. Il est important de noter que  $\Gamma_1$ , qui est la composante qui nous intéresse, n'est éventuellement imposée qu'à petits  $Q$ . Si ce n'est pas fait, l'intégrale quasi-élastique correspondante n'est pas cohérente avec la variation  $A(Q)$  attendue pour un processus diffusif.

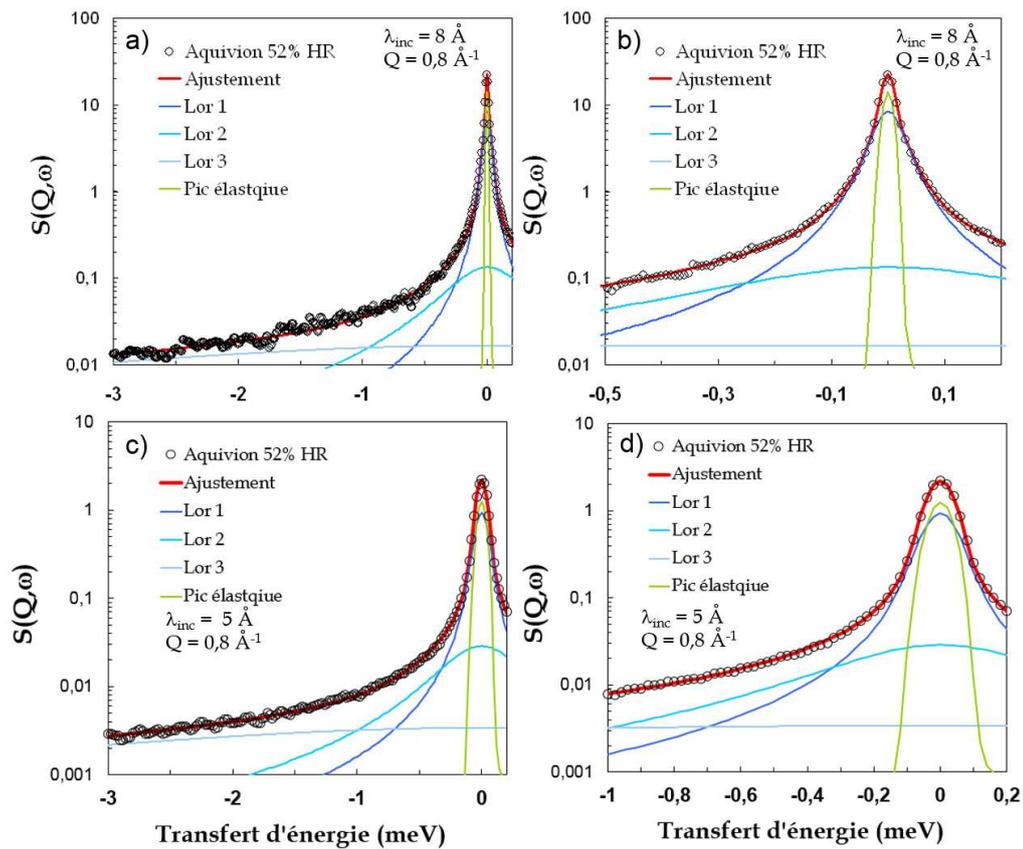


FIGURE 2.20 – Spectres quasi-élastiques de l’Aquivion hydraté à 52% HR mesurés à 8 Å (a et b) et 5 Å (c et d) ajustés avec trois lorentziennes. Les spectres sont représentés d’une part sur une gamme étendue en énergie (a et c), et plus réduite afin de focaliser sur la composante étroite (b et d).

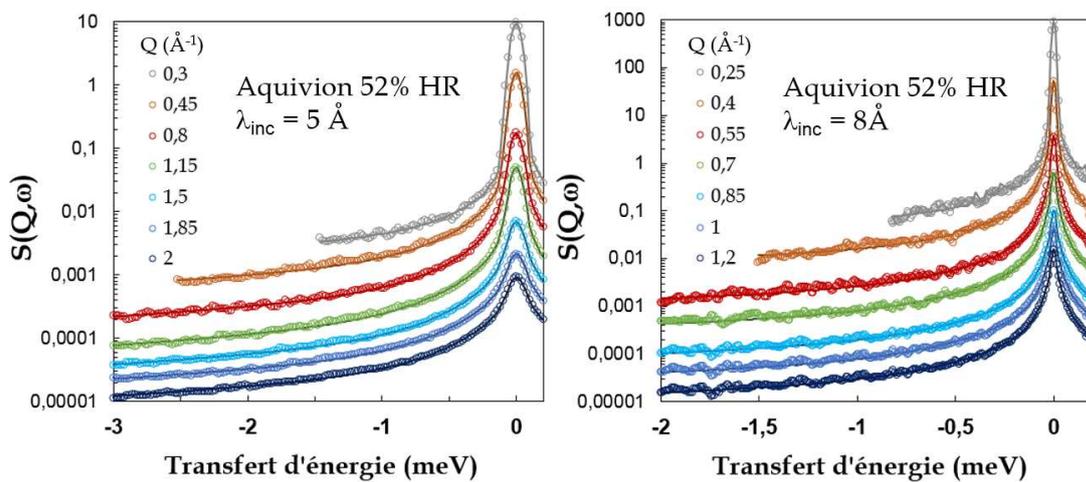


FIGURE 2.21 – Dépendance en  $Q$  des spectres quasi-élastiques mesurés à 5 Å et 8 Å sur un Aquivion hydraté à 52% HR. L’ajustement est effectué avec l’équation 2.6 (lignes continues). Les spectres sont décalés arbitrairement en intensité, et les données à 8 Å ne sont représentées que jusqu’à -2 meV pour une meilleure lisibilité.

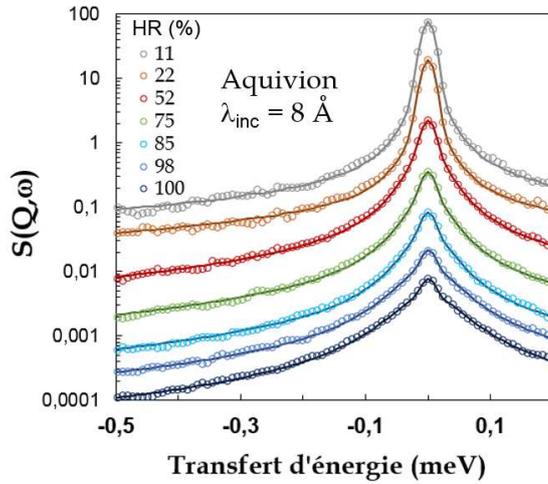


FIGURE 2.22 – Dépendance en hydratation des spectres quasi-élastiques mesurés à 8 Å. Les données expérimentales sont ajustées avec l'équation 2.6, et décalées en intensité pour plus de clarté.

**Cohérence de l'analyse.** Cette procédure d'analyse permet d'obtenir 3 composantes quasi-élastiques dont la largeur ne dépend pas de la résolution expérimentale, et qui ont donc un sens physique. La figure 2.23 montre les résultats pour les membranes à 52% et 98% HR, par exemple. Dans la membrane à 52% HR, il est clair que la méthode d'analyse (mono, bi ou tri-Lorentzienne) donne des HWHM assez différentes. L'analyse des spectres quasi-élastiques est toujours modèle-dépendante, et ce travail illustre les précautions à prendre avant d'extraire des paramètres quantitatifs.

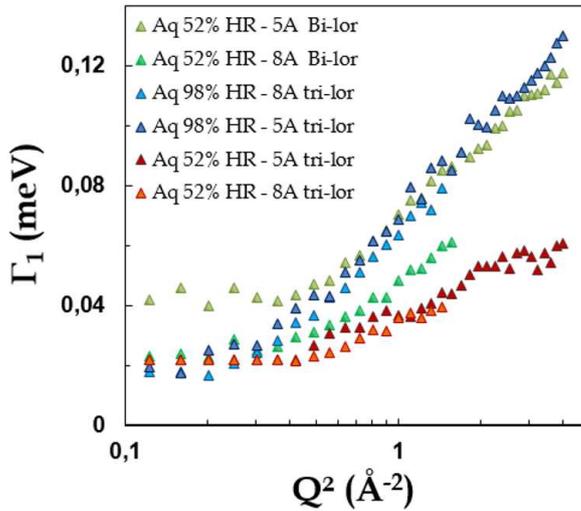


FIGURE 2.23 – Evolution de  $\Gamma_1$  en fonction de  $Q$  aux deux conditions de résolutions d'un Aquivion hydraté à 98% HR (bleu) et 52% HR (rouge). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par l'analyse bi-lorentzienne (vert).

**Les différentes composantes dynamiques.** Les largeurs quasi-élastiques sont représentées sur la figure 2.24<sup>11</sup>. Les deux composantes larges  $\Gamma_2 \sim 400 \mu eV$  et  $\Gamma_3 \sim 4 meV$  varient peu avec l'hydratation (voir figure 2.24 a). En faisant l'hypothèse qu'elles correspondent à des mouvements localisés très rapides, typiquement des sauts inter-sites, on obtient des temps caractéristiques de  $1,7 \pm 0,1 ps$  et  $0,14 \pm 0,02 ps$ , respectivement. Le comportement de  $\Gamma_2$  (constant en  $Q$ ) et le temps caractéristique associé ( $1,7 ps$ ) sont compatibles avec le mouvement de rotation de la molécule d'eau. Ce dernier est légèrement plus

11. Pour plus de clarté, les barres d'erreurs au niveau du plateau de confinement ne sont pas représentées. Elles sont de l'ordre de  $3 \mu eV$ .

lent que dans l'eau libre : en considérant un découplage des mouvements de translation et de rotation, Teixeira *et al* [143] ont obtenu un temps rotationnel de l'eau liquide égal à  $1,5 \text{ ps}$  à température ambiante. Cependant il est surprenant que ce temps caractéristique n'évolue pas avec l'hydratation. Le temps caractéristique de  $0,14 \text{ ps}$  est quant à lui de l'ordre de grandeur de la durée de vie des ions Eigen ou Zundel [76–78].

L'analyse détaillée de cette dynamique rapide est complexe<sup>12</sup> et dépasse clairement le contexte de ce travail, où le focus est mis sur la diffusion. C'est la composante étroite qui nous intéresse. Le but de notre analyse tri-Lorentzienne est de nous mettre dans les conditions où cette composante est obtenue de manière fiable. Nous obtenons ces conditions avec trois Lorentziennes, au contraire de Qvist *et al* [153], qui identifient dans l'eau liquide une composante étroite robuste, indépendante des détails techniques du traitement des données, avec un modèle à deux Lorentziennes.

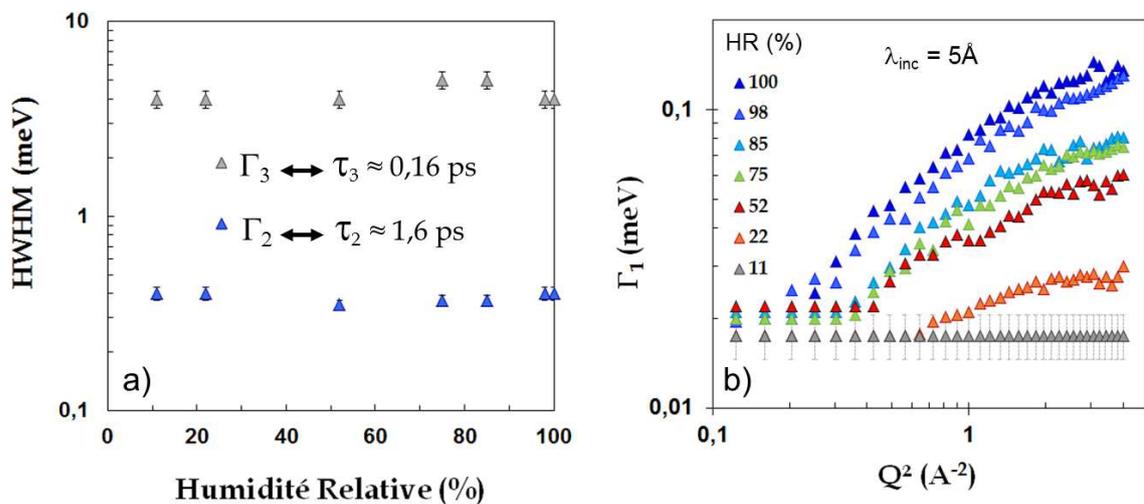


FIGURE 2.24 – Evolution de a)  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  et b)  $\Gamma_1$  dans une membrane Aquivion en fonction de l'hydratation. a) Les temps caractéristiques correspondant à  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  sont indiqués. b) Pour une meilleure lisibilité, seul  $\Gamma_1$  obtenu à  $5 \text{\AA}$  est représenté.

La largeur  $\Gamma_1$  de la composante étroite présente deux régimes (figure 2.24 b) : un plateau à petits  $Q$ , puis un fort accroissement qui est d'autant plus marqué que la membrane est hydratée. La valeur seuil  $Q^*$  est décalée aux petits  $Q$  quand on augmente la quantité d'eau adsorbée, ce qui traduit une réduction de l'effet de confinement. Les intensités quasi-élastiques et élastiques sont représentées sur la figure 2.25. Le signal élastique  $P(Q)$  est proportionnel à la quantité de diffuseurs cohérents (squelette polymérique) et varie donc peu avec l'hydratation, dans la mesure où tous les spectres sont normalisés au nombre de membranes dans le faisceau. On observe la présence du pic de structure cristallin à  $Q = 1,2 \text{\AA}^{-1}$ . L'intégrale quasi-élastique dépend elle fortement de la quantité d'eau présente dans la membrane, et augmente avec l'hydratation. La présence d'un maximum est liée à l'existence d'un EISF, le déplacement du maximum vers les petits  $Q$  au fur et à mesure de l'hydratation traduit l'augmentation de la taille caractéristique

12. Les travaux récents de Qvist *et al* [153] indiquent que la composante large dépend trop de la fenêtre en énergie des ajustements pour pouvoir être déterminée univoquement. En pratique, ils concluent à l'impossibilité d'étudier les rotations par QENS.

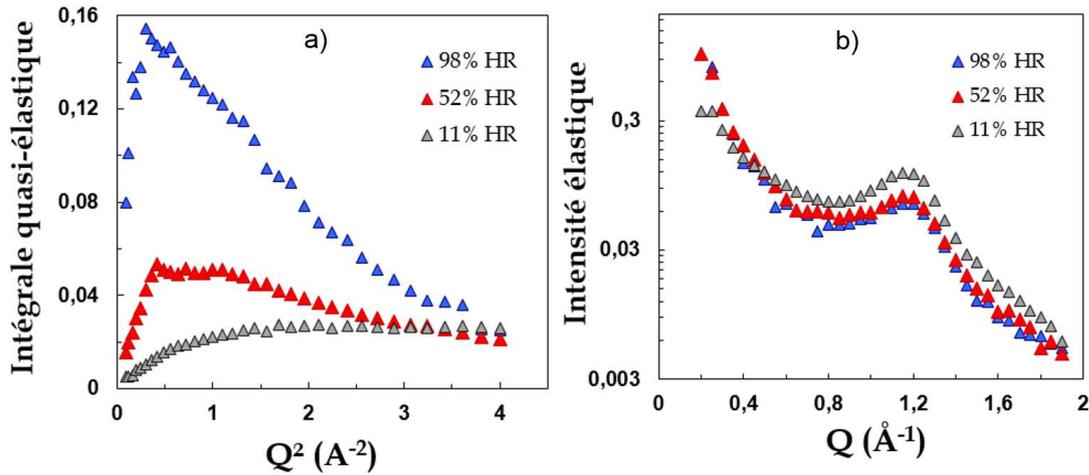


FIGURE 2.25 – a) Intégrale quasi-élastique de la composante étroite à  $5 \text{ \AA}$ , à trois états d'hydratation différents, et b) intensités élastiques correspondantes.

du confinement. La décroissance du signal à grands  $Q$  est due en partie au facteur de Debye-Waller.

Il est important de noter que plus l'hydratation diminue, plus le signal quasi-élastique est faible et par conséquent délicat à ajuster. En particulier, dans la membrane la moins hydratée (11% HR), les variations de  $\Gamma$  sont faibles. On est obligé de fixer la largeur à une valeur moyenne constante pour obtenir un EISF valable.

### 2.3.3.5 Mécanismes et paramètres de la diffusion

**Mécanismes.** En 2005, Pivovar *et al* [180] ont observé dans le Nafion des variations de largeur quasi-élastique comparables aux nôtres (avec un traitement mono-Lorentzien, toutefois). La dépendance temporelle et spatiale des mouvements moléculaires a été obtenue via la combinaison de deux modèles :

- Le régime à petits  $Q$ , où la dépendance presque plate de  $\Gamma_1$  est symptomatique du confinement spatial, a été analysé avec le modèle de diffusion dans une sphère [164],
- Le régime à grands  $Q$  a été analysé par un modèle de diffusion par sauts (Hall and Ross [144]).

Cette méthode donne des résultats qualitatifs intéressants, et conduit à l'existence de deux coefficients de diffusion distincts,  $D_{sphere}$  et  $D_{jump}$ . Les auteurs différencient donc un processus de saut élémentaire ( $D_{jump}$ ) et des mouvements diffusifs à plus longue distance, sensibles à l'interaction entre les molécules d'eau et la matrice polymère ( $D_{sphere}$ ). Ils vont jusqu'à associer ces deux mécanismes aux composantes véhiculaires et Grotthuss de la conduction protonique. Cette analyse suppose de décorrélérer les sauts élémentaires et la migration de  $H_2O$  et  $H_3O^+$ .

Nous appliquons aussi un traitement mono-lorentzien mais sans faire l'hypothèse qu'il existe deux types de mouvements diffusifs indépendants. On considère donc un seul coefficient de diffusion, que l'on note  $D_{H\&R}$ .  $D_{H\&R}$  est obtenu en ajustant les largeurs à grands  $Q$  avec le modèle de Hall and Ross (figure 2.26 a) [144]. On détermine également le temps élémentaire  $\tau$  (déviation à la loi de Fick à grands  $Q$  à cause de la "granularité" du milieu). L'intensité quasi-élastique est ajustée avec un facteur de structure inélastique

gaussien<sup>13</sup> pour déterminer l'environnement géométrique du confinement (Figure 2.26 b).

La taille de confinement  $2\sigma$  est alors obtenue par trois évaluations différentes :

- $2\sigma_{I_{gel}}$ , obtenu par ajustement des intensités avec la fonction  $A(Q)$
- $2\sigma_{seuil}$ , déduite de la valeur seuil  $Q^*$  entre les deux régimes,  $Q^{*2}\sigma^2 = \pi$ .
- $2\sigma_{plateau}$ , déduite de la valeur du plateau à petits  $Q$ ,  $\lim \Gamma_1(Q \rightarrow 0) = D_{H\&R}/\sigma^2$ , en prenant  $D_{H\&R}$  issu des ajustements à grands  $Q$ .

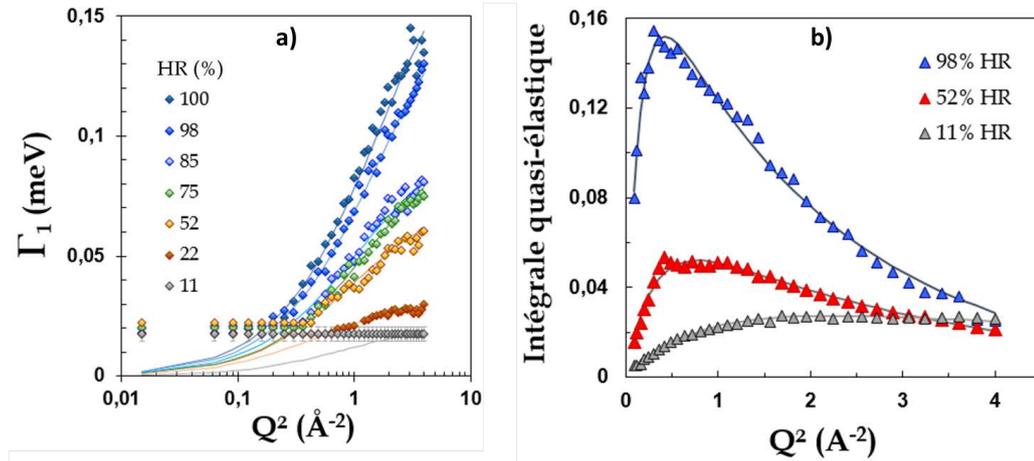


FIGURE 2.26 – a) Ajustements de la largeur  $\Gamma_1$  avec un modèle de diffusion par sauts [144] à grands  $Q$ . b) Ajustement de l'intégrale quasi-élastique mesurée à  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  avec la fonction  $DW(1 - EISF)$ .

**Paramètres.** L'évolution en hydratation des paramètres issus des ajustements ( $D_{H\&R}$ ,  $\tau$ ,  $2\sigma$ ) est tracée sur la figure 2.27, et comparée aux résultats de l'analyse mono-Lorentzienne ainsi qu'aux valeurs reportées par Pivovar *et al* dans le Nafion.

- Tous les paramètres indiquent un accroissement de mobilité moléculaire et la réduction de l'effet de confinement quand on hydrate la membrane. Le coefficient de diffusion augmente brutalement dans la phase précoce d'hydratation (d'un facteur 4), puis atteint à saturation d'eau une valeur proche de l'eau liquide. La mobilité est fortement ralentie à faible teneur en eau.

- Les tendances sont similaires aux résultats phénoménologiques obtenus avec une seule Lorentzienne, avec des différences seulement à très faible hydratation, où il apparaît que les mouvements sont plus fortement ralentis. A  $\lambda = 4$ , on obtient ainsi  $D_{H\&R} = 0,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $\tau = 37 \text{ ps}$  dans l'analyse tri-Lorentzienne, contre  $D_{H\&R} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $\tau = 14 \text{ ps}$  dans l'analyse mono-Lorentzienne.

- Les valeurs de  $D_{H\&R}$  sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Pivovar dans le Nafion, avec toutefois un accord qualitatif à faible hydratation avec le coefficient de diffusion  $D_{sphere}$ , tandis qu'on retrouve plutôt les valeurs de  $D_{jump}$  à forte hydratation. Cette observation illustre la difficulté à interpréter les résultats extraits d'expériences QENS. Notre analyse bénéficie de deux atouts : d'abord les spectres sont reproduits sur une large gamme en énergie, en tenant compte explicitement des composantes rapides qui

13. On choisit de prendre un EISF gaussien ( $\exp(-Q^2\sigma^2)$ ) puisque l'eau est confinée dans un volume de diffusion "mou".

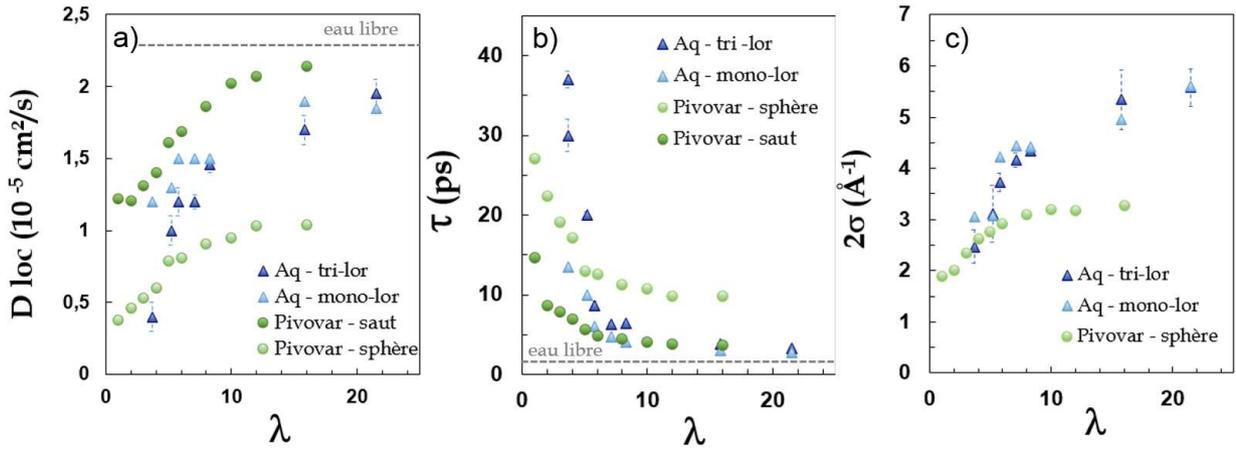


FIGURE 2.27 – Evolution du coefficient de diffusion (a) et du temps de saut élémentaire (b) en fonction de  $\lambda$ . Comparaison des tailles de confinement (c) obtenues par l'ajustement de l'intégrale quasi-élastique à 8 et 5  $\text{\AA}$  et la position du plateau de confinement. Ces paramètres sont comparés à ceux de de l'analyse mono-Lorentzienne et ceux obtenus dans le Nafion par Pivovar et al [180].

influencent le traitement de la Lorentzienne diffusive, ensuite nous analysons les variations de largeur et d'intensité de cette composante de manière cohérente avec le même modèle sur toute la gamme en  $Q$ . Les mouvements de diffusion dans une sphère et de diffusion par sauts que distingue Pivovar dans son traitement sont en réalité couplés et de même nature : il s'agit de la diffusion des espèces protoniques et des molécules d'eau dans la matrice confinante, mouvements ralentis par la présence des parois chargées à l'interface. La diffusion confinée est caractérisée par un processus élémentaire (réorientations par sauts de temps caractéristique  $\tau$ ), lequel produit à grands  $Q$  une déviation à la loi de Fick. L'analyse des deux régimes (plateau  $Q < Q^*$  et diffusion  $Q > Q^*$ ) s'avère satisfaisante en ne considérant qu'un seul coefficient de diffusion.

- La taille du confinement connaît un accroissement important jusqu'à environ 8-10 molécules d'eau par site ionique, en corrélation évidente avec les variations du coefficient de diffusion. Les différentes méthodes de détermination de  $\sigma$  donnent des résultats cohérents, et indépendants d'un traitement tri-Lorentzien ou mono-Lorentzien. La comparaison avec le rayon  $R$  de la sphère confinante, extraite de l'analyse de Pivovar, n'est pas directe. En effet, la correspondance de tailles entre modèle gaussien (volume de diffusion mou,  $\sigma$ ) et modèle de diffusion dans une sphère (imperméable,  $R$ ) se fait pour  $2R = 2\sigma \times \sqrt{5}$ .

### 2.3.3.6 Résumé et paramètres finaux

Les approches phénoménologiques permettent d'identifier les échelles de temps et d'espace auxquelles se produisent les mouvements protoniques. Nos mesures dans les membranes Aquivion plus ou moins hydratées montrent clairement les effets du confinement sur la dynamique de l'eau.

Une analyse à trois Lorentziennes est beaucoup plus rigoureuse qu'à une seule ou deux composantes. Elle fait apparaître l'importance des phénomènes rapides en deçà de la picoseconde, lesquels produisent des signaux larges parasites influençant le traitement de la

diffusion moléculaire. On observe une diffusion translationnelle localisée. Trois paramètres peuvent être extraits d'un traitement tri-Lorentzien (basé sur un modèle de diffusion par sauts et d'EISF gaussien) : un coefficient de diffusion, un temps élémentaire et une taille de confinement.

Les grandeurs caractéristiques des différentes composantes quasi-élastiques obtenues ainsi que les paramètres associés sont reportés dans le tableau 2.4.

HR (%)	$\lambda$	$2\sigma$ (Å)	$D_{\text{H\&R}}$ ( $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\tau$ (ps)	$u^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Gamma_2$ (meV)	$\Gamma_3$ (meV)
11	3.7	-	-	$37 \pm 1$	$0.3 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
11	3.7	$2.5 \pm 0.3$	$0.4 \pm 0.1$	$30 \pm 2$	$0.3 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
22	5.2	$3.1 \pm 0.5$	$1.0 \pm 0.1$	$20.0 \pm 0.4$	$0.3 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
52	5.8	$3.7 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1$	$8.6 \pm 0.6$	$0.9 \pm 0.1$	$0.35 \pm 0.02$	$4 \pm 0.4$
75	7.1	$4.2 \pm 0.2$	$1.20 \pm 0.05$	$6.3 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.1$	$0.37 \pm 0.02$	$5 \pm 0.5$
85	8.3	$4.4 \pm 0.1$	$1.46 \pm 0.06$	$6.4 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.1$	$0.37 \pm 0.02$	$5 \pm 0.5$
98	15.8	$5.4 \pm 0.6$	$1.7 \pm 0.1$	$3.75 \pm 0.15$	$1.4 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
100	21.5	$5.6 \pm 0.4$	$1.95 \pm 0.1$	$3.3 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$

TABLEAU 2.4 – Paramètres de la dynamique rapide issus des ajustements tri-lorentziens et de l'utilisation du modèle de diffusion par saut, et d'un EISF gaussien.

Pour aller plus loin dans l'interprétation des mécanismes, il est nécessaire toutefois d'unifier la description des mouvements moléculaires, ce qui est possible en utilisant le modèle gaussien de diffusion translationnelle localisée [134].

La figure 2.28 montre l'intérêt de cette approche. On y a représenté la largeur quasi-élastique étroite obtenue par l'analyse tri-Lorentzienne, en fonction de  $Q^2$  (exemple de la membrane à 52% RH). La courbe théorique est l'ajustement mono-Lorentzien de la fonction gaussienne totale (qui est une somme infinie de Lorentziennes) obtenue avec les paramètres reportés sur la table 2.4. Il est clair que le modèle gaussien permet de reproduire les variations de largeur de la composante quasi-élastique diffuse sur toute la gamme de  $Q$  et est bien adapté à l'analyse de nos données.

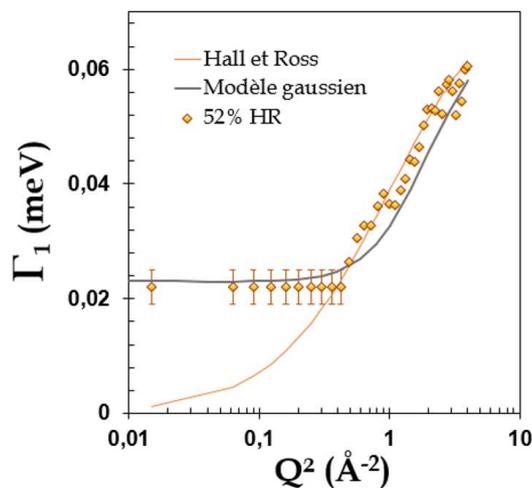


FIGURE 2.28 –  $\Gamma_1$  en fonction de  $Q$  d'un Aquivion hydraté à 52% HR. Les largeurs sont obtenues par la procédure tri-Lorentzienne, et ajustées avec le modèle de Hall et Ross et le modèle Gaussien pour la diffusion localisée. Les paramètres utilisés pour le modèle Gaussien sont ceux du tableau 2.4.

Jusqu'à présent, nous avons analysé la diffusion localisée à partir des données à temps

courts (temps de vol). Rappelons qu'il existe dans la membrane un signal quasi-élastique associé à un mécanisme de diffusion Fickienne, caractérisé par des coefficients de diffusion plus faibles (à 22%, on obtient typiquement sur IN16  $D_{trans} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , soit 5 fois moins que  $D_{H\&R}$ ). L'avantage du modèle gaussien est aussi de pouvoir analyser ensemble les données à temps courts et à temps longs avec une seule fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$ .

## 2.4 Analyse quantitative complète des mécanismes diffusifs : le modèle Gaussien

La section précédente a montré la complexité de la dynamique locale dans les membranes Aquivion, et la nécessité d'une approche cohérente :

- prenant en compte l'obtention de trois jeux de données quasi-élastiques à des temps caractéristiques différents,
- sur toute la gamme de  $Q$  considérée,
- pour toutes les hydratations étudiées,
- permettant une description sophistiquée des différents mécanismes.

Nous tirons profit dans cette section des résultats phénoménologiques précédents pour les intégrer dans une approche globale quantitative avec le modèle gaussien :

- il existe des protons lents non diffusifs (centaine de picosecondes) et des protons rapides diffusifs (dizaines de picosecondes). Les protons lents donnent un signal  $S_L(Q, \omega)$  de largeur constante en  $Q$  et modulé par un facteur de structure  $A_L(Q)$ ,
- l'analyse de la dynamique rapide sur IN5 montre l'existence d'un mécanisme confiné local caractérisé par un coefficient de diffusion local, un temps élémentaire et une taille de confinement dynamique
- la diffusion confinée est corrélée à des phénomènes ultrarapides de réorientations, rotations et/ou sauts à des échelles de temps  $< ps$ .
- la dynamique diffusivo est observée sur IN5 mais également sur IN16, ce qui implique un scénario encore plus complexe et l'existence d'une diffusion à longue distance additionnelle, caractérisée par un coefficient de diffusion noté  $D_{ld}$ .

A ce stade, nous reprenons donc les données et les évaluons simultanément (500 spectres) avec le modèle Gaussien.

### 2.4.1 Procédure d'ajustement

Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus pour le Nafion [135], nous appliquerons la même procédure, dont je rappelle les grandes lignes ci-après. Nous rappelons que la fonction de diffusion totale s'écrit de la manière suivante :

$$S_{tot}(Q, \omega) = A [N_R S_R(Q, \omega) + N_L S_L(Q, \omega) + P(Q)] \otimes Re(Q, \omega) \quad (2.7)$$

où  $S_R(Q, \omega) = S_{loc}(Q, \omega) \otimes S_{ld}(Q, \omega)$  avec  $S_{loc}(Q, \omega)$  et  $S_{ld}(Q, \omega)$  les facteurs de structure dynamique de la dynamique confinée dans un domaine gaussien de taille  $2\sigma_{loc}$ , et de la dynamique à longue distance.

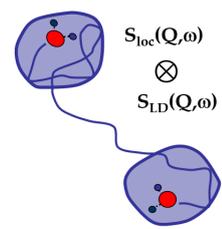


FIGURE 2.29  
- Schéma du modèle gaussien.

Le but est donc de déterminer pour chaque état d'hydratation de l'Aquivion, un jeu de paramètres permettant d'ajuster les données d'IN5 (à 5 et 8 Å) et d'IN16 :

- $N_R$ ,  $\sigma$ ,  $D_{loc}$ ,  $D_{ld}$ ,  $\tau_{mi}$  pour la dynamique rapide,
- $N_L$ ,  $\tau_L$ ,  $\sigma_L$  pour la dynamique lente,
- $P(Q)$ , contribution élastique du polymère.

Le nombre total de protons est connu pour chaque hydratation, et égal à la somme du nombre de protons lents et rapides. La réponse de la matrice polymère doit correspondre au facteur de structure de la membrane (qui est également connu). Malgré tout, le nombre de paramètres peut paraître rédhibitoire. Toutefois, même si plusieurs jeux de valeurs des 7 paramètres permettent d'ajuster correctement un spectre donné à un  $Q$  donné, le grand nombre de spectres enregistrés pour chaque échantillon permet de converger vers un seul groupe de valeurs. De nombreux aller-retours entre les différentes hydratations et conditions de résolution sont nécessaires. L'ajustement des paramètres/données "à l'oeil" est parfois utile pour imposer un sens physique (une procédure automatique de minimisation par moindre carré n'est pas du tout adaptée).

1. Un premier jeu des 3 paramètres  $D_{loc}$ ,  $\sigma$  et  $\tau_{mi}$  est déterminé en ajustant les données d'IN5 à 8 Å. Pour les plus petites valeurs de  $Q$ , on détermine le rapport  $D_{loc}/\sigma^2$  qui correspond à la HWHM du signal quasi-élastique. A grands  $Q$ , une estimation de  $\tau_{mi}$  est faite (saturation de  $\Gamma$  à la valeur  $1/\tau_{mi}$ ). Dans un premier temps, on néglige la diffusion à longue distance<sup>14</sup> et la dynamique lente<sup>15</sup>,
2. Les données de IN16 sont ajustées en fixant le triplet  $D_{loc}$ ,  $\sigma$  et  $\tau_{mi}$  et en prenant en compte la diffusion à longue distance. Cette dernière sort de la fenêtre de mesure à grands  $Q$  (où  $D_{LD}Q^2 \approx 45\mu eV$  et  $\hbar\omega_{max} = 14\mu eV$ ). On détermine donc  $\Gamma_L$  à grands  $Q$ , et une fois  $\Gamma_L$  fixé, on peut estimer  $D_{ld}$  à petits  $Q$ ,
3. On affine les paramètres  $D_{loc}$ ,  $\sigma$ ,  $\tau_{mi}$  et  $D_{ld}$  avec les données de IN5 à 8 et 5 Å,
4. Plusieurs aller-retours sont faits entre les différentes conditions de résolution afin d'obtenir le meilleur jeu de paramètres. On vérifie que les valeurs finales de  $P(Q)$  correspondent bien au facteur de structure de l'échantillon.

## 2.4.2 Evaluation des ajustements

Les figures 2.31, 2.32 et 2.30 montrent des exemples d'ajustement des spectres quasi-élastiques d'un échantillon d'Aquivion :

- hydraté à 22% HR en fonction de  $Q$ , pour la plus faible résolution (IN16),
- hydraté à 22% HR aux deux conditions de résolution d'IN5 et à différentes valeurs de  $Q$ ,
- en fonction de l'état d'hydratation<sup>16</sup>, aux deux conditions de résolution d'IN5.

---

14. A petits  $Q$  l'erreur est faible étant donné le comportement de  $\Gamma$  pour une diffusion Fickienne

15. Cachée dans le pic élastique.

16. A forte hydratation la qualité des ajustements aux grandes valeurs de  $Q$  est légèrement inférieure à celle du Nafion. Ceci est expliqué par la manière dont est prise en compte la fonction de résolution. Dans le cas du Nafion [135], la fonction de résolution a été ajustée par une fonction gaussienne, pour laquelle on a toléré une légère flexibilité. Dans celui de l'Aquivion, nous avons pris la fonction expérimentale. Pour éviter des erreurs dues à la procédure d'ajustement, nous avons ajusté de nouveau les données du Nafion fortement hydraté, avec la nouvelle procédure. Les paramètres ont été légèrement modifiés et les ajustements sont maintenant de qualité comparable.

Les ajustements sont très satisfaisants et ce sur toute la gamme d'hydratation, toute la gamme angulaire et aux trois conditions de résolution. La qualité de ce traitement garantit l'exploitation quantitative des paramètres moléculaires extraits : temps, distances et coefficients de diffusion, que nous allons maintenant présenter dans l'ordre : dynamique lente, puis dynamique rapide.

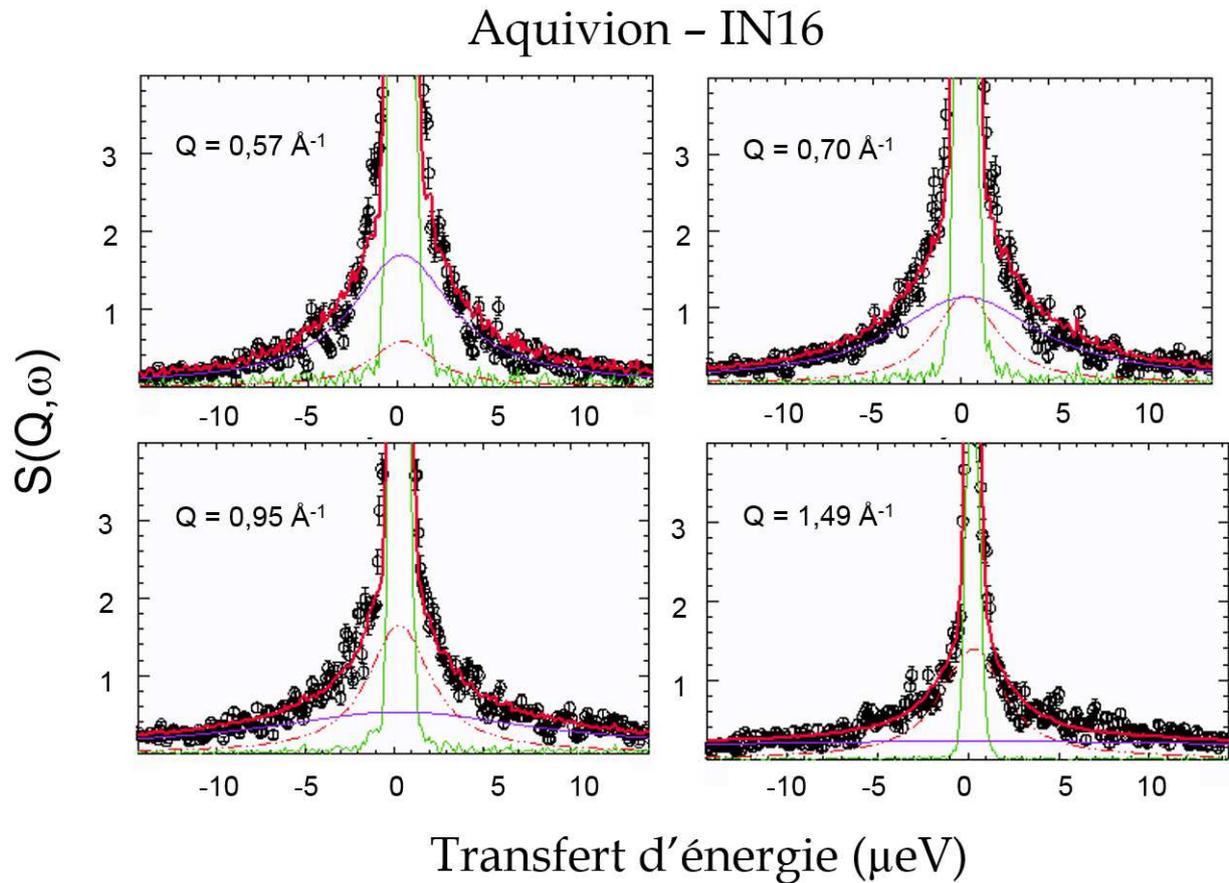


FIGURE 2.30 – Evolution des spectres quasi-élastiques d'une membrane Aquivion hydratée à 22% HR, en fonction de  $Q$ . Ces spectres ont été mesurés sur IN16. Ajustement total (rouge), composante quasi-élastique diffusive (violet), composante de sauts lents (pointillés rouges) et pic élastique (vert).

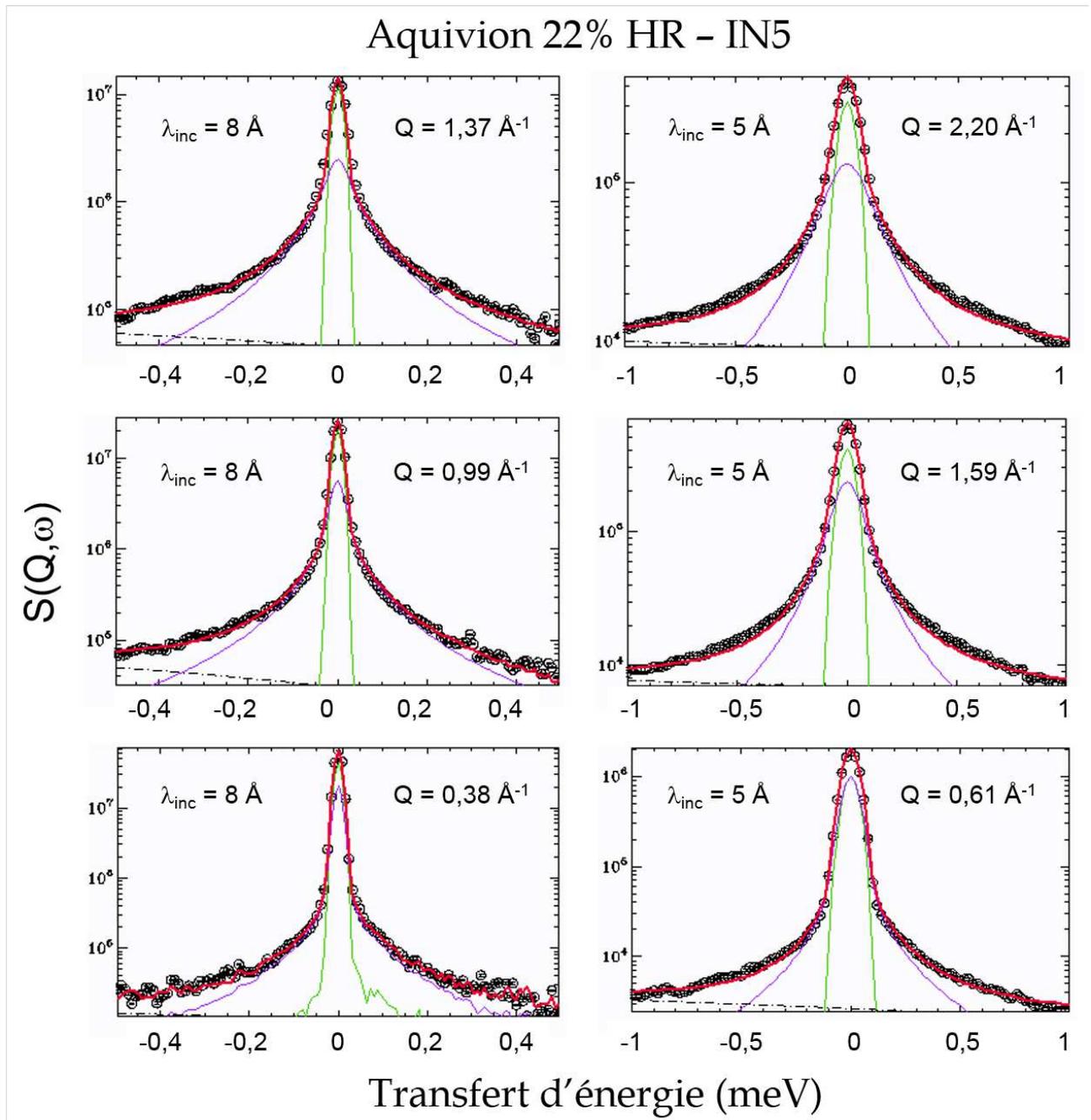


FIGURE 2.31 – Evolution des spectres quasi-élastiques d'une membrane Aquivion hydratée à 22% HR en fonction de  $Q$  et pour  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  et  $8 \text{ \AA}$ . L'ajustement avec l'équation 2.7 est représenté en rouge, la composante quasi-élastique est représentée en violet et le pic élastique en vert.

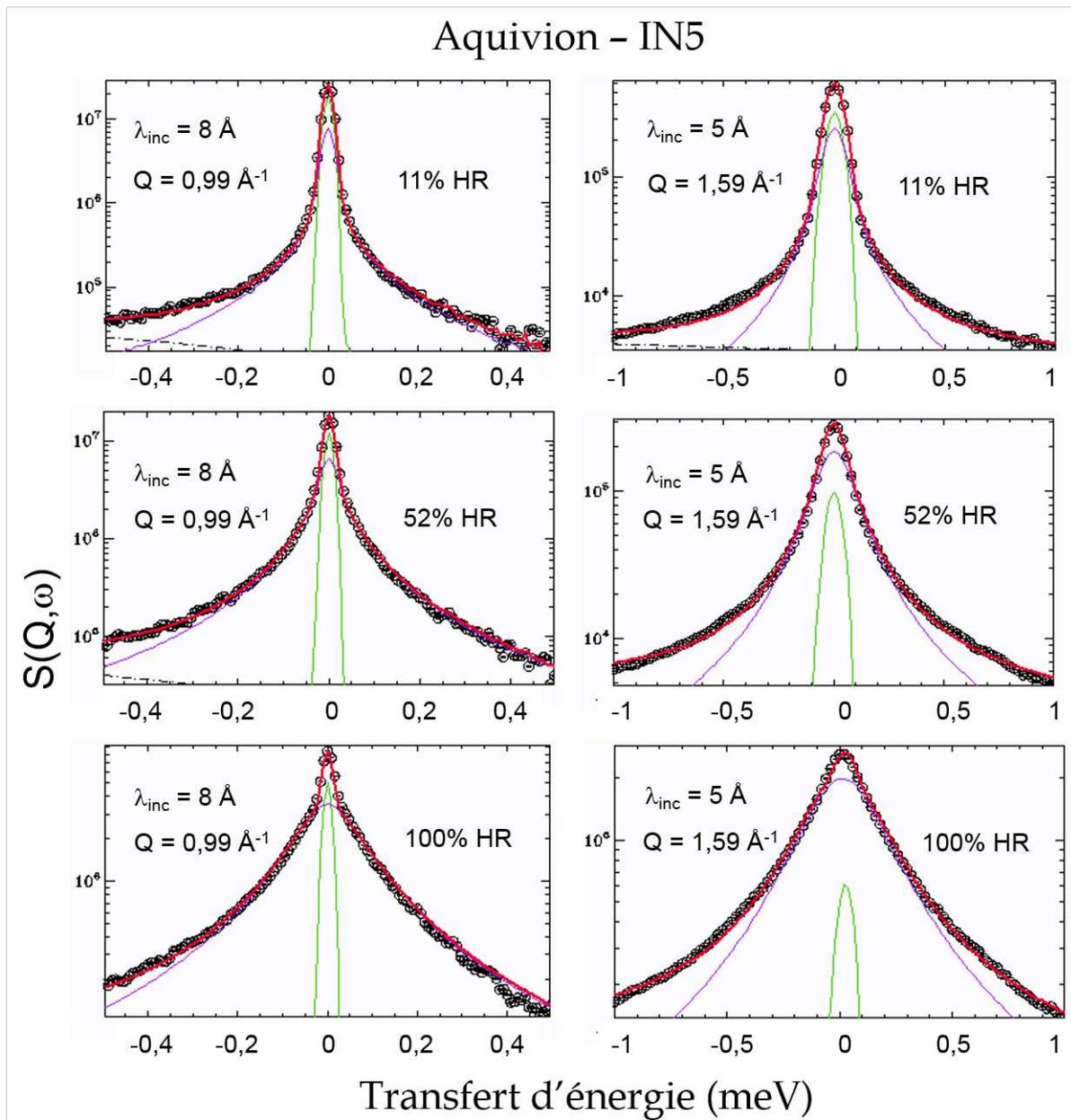


FIGURE 2.32 – Evolution des spectres quasi-élastiques d'une membrane Aquivion en fonction de l'humidité relative, et pour  $\lambda_{inc} = 5$  et  $8 \text{ \AA}$ . L'ajustement avec l'équation 2.7 est représenté en rouge, la composante quasi-élastique est représentée en violet et le pic élastique en vert.

### 2.4.3 Deux populations de protons

La figure 2.33a montre l'évolution des nombres  $N_R$  et  $N_L$  en fonction de l'hydratation, sachant que  $N_R + N_L$  est toujours égal à  $2\lambda + 1$ , nombre total de protons. Les résultats sont comparés au Nafion. Dans les deux types de membranes, il est clair que les protons diffusifs sont proportionnels à l'hydratation, tandis que les protons non-diffusifs sont en quantité constante de  $\lambda = 2$  à  $22$ .  $N_L$  moyen est égal à  $3.7$  dans l'Aquivion, contre  $3.1$  dans le Nafion.

Les temps caractéristiques associés à ces deux populations de protons sont représentés sur la figure 2.33 b. Les protons non-diffusifs (en orange) sont environ 50 fois plus lents que les protons diffusifs (en bleu). Leur dynamique s'accélère avec l'hydratation, atteignant des valeurs seuils de  $2 \text{ ps}$  pour les rapides, et  $150 \text{ ps}$  pour les lents. Ce comportement est tout à fait similaire à ce qui a été observé dans le Nafion. On appellera "protons lents" les protons non-diffusifs, et "protons rapides" les protons diffusifs.

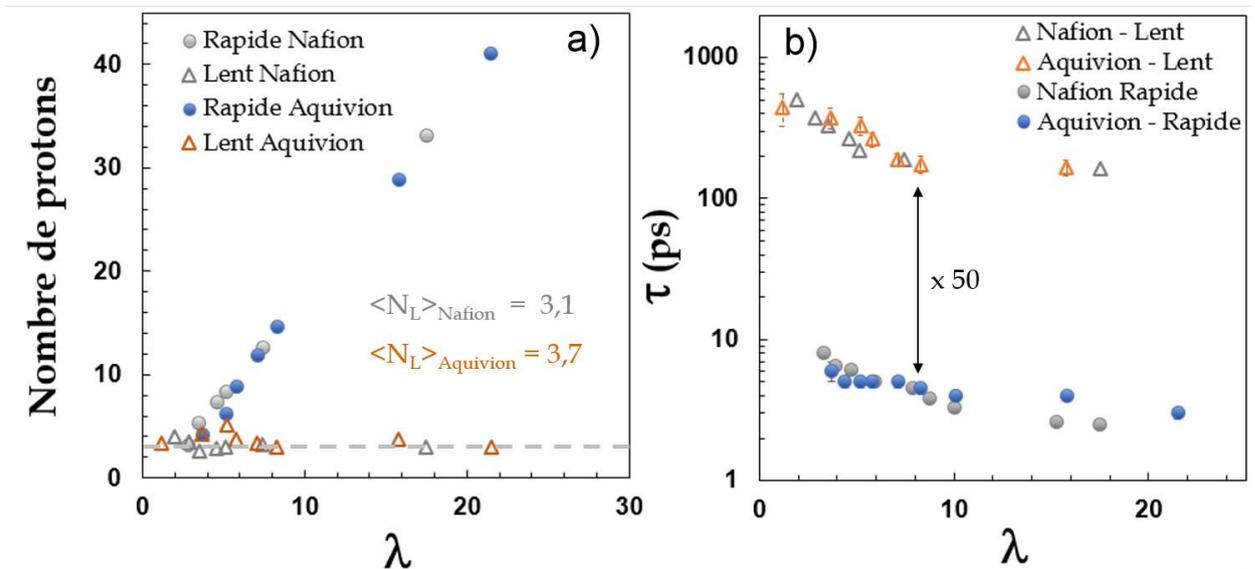


FIGURE 2.33 – a) Nombre de protons associés aux deux types de mouvements observés sur IN16 et b) temps caractéristiques correspondants, comparés à ceux obtenus dans le Nafion [135].

Les protons non-diffusifs lents sont au nombre de trois en moyenne, c'est-à-dire le nombre de protons dans l'entité hydronium. L'eau et les hydronium interagissent avec les têtes sulfoniques à l'interface, si bien que certains protons restent immobilisés au voisinage des charges pendant des temps qui peuvent être longs [65]. Les travaux de simulation numérique suggèrent que les ions hydronium sont plus fortement en interaction avec les charges que les molécules d'eau. La situation est identique dans le Nafion et dans l'Aquivion. On peut ainsi faire l'hypothèse que les mouvements lents correspondent majoritairement à la dynamique locale des protons de l'ion hydronium, alors que les mouvements rapides concernent essentiellement les protons d'hydratation. Cette hypothèse sera discutée en détail dans la section finale du chapitre.

Dans la suite, on analyse d'abord la dynamique des protons lents non-diffusifs, puis celle des protons rapides diffusifs.

### 2.4.4 Dynamique des protons lents : l'ion hydronium

Les données sont analysées par un modèle de sauts entre deux sites équivalents, avec  $\tau_L$  le temps de résidence et  $2\sigma_L$  la distance de saut. Le facteur de structure associé à un processus de saut dans le cadre du modèle gaussien [134] s'écrit :

$$A_L(Q) = 1 - \exp(-Q^2\sigma_L^2)$$

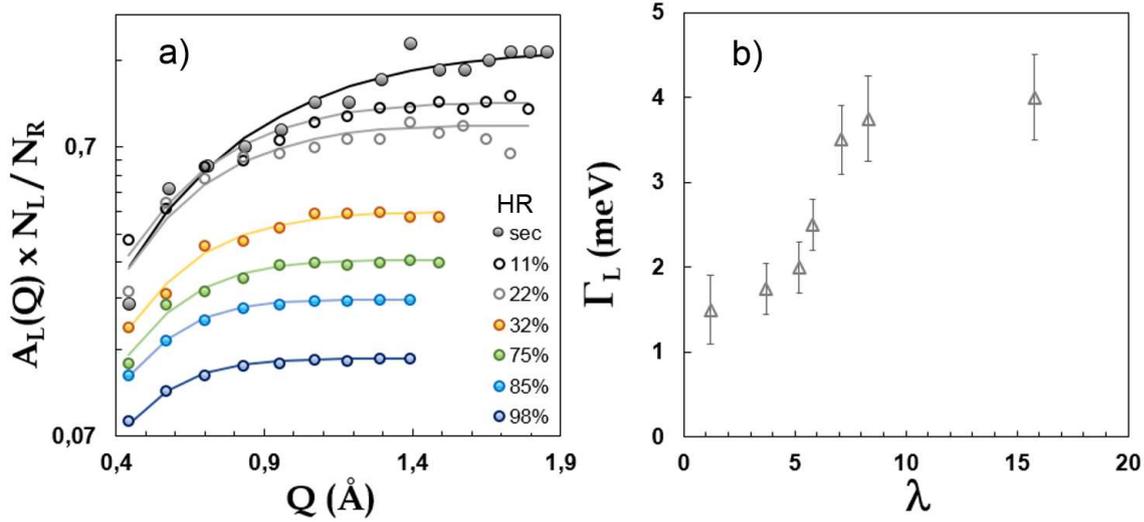


FIGURE 2.34 – Evolution du facteur de structure  $A_L(Q) \times N_L/N_R$  (a) et de la largeur  $\Gamma_L$  (b) de la composante lente (IN16) en fonction de l'état d'hydratation de l'Aquivion. Les traits pleins représentent l'ajustement avec un modèle de saut entre deux sites équivalents séparés d'une distance  $2\sigma_L$ .

La figure 2.34a montre l'évolution de l'intensité et de la largeur  $\Gamma_L$  de  $S_L(Q, \omega)$  pour les membranes Aquivion sur toute la plage d'hydratation. Expérimentalement, on obtient  $A_L(Q)$  en faisant le rapport des intégrales quasi-élastiques de la composante lente sur la composante rapide, ce qui permet de s'affranchir du facteur de Debye-Waller et d'obtenir la quantité  $A_L(Q) \times N_L/N_R$ . L'ajustement des données est excellent et permet la détermination<sup>17</sup> de  $2\sigma_L$  (figure 2.35). L'intensité du plateau à grands  $Q$  diminue quand l'hydratation augmente, ce qui traduit l'augmentation de la quantité de protons rapides,  $N_R$ . L'inflexion des courbes se produit à des valeurs de  $Q$  plus élevées au fur et à mesure de l'hydratation, ce qui reflète l'augmentation progressive de la distance de sauts  $2\sigma_L$ , qui passe de 2 à 4 Å.

Le temps caractéristique  $\tau_L = 1/\Gamma_L$  est représenté sur la figure 2.35 b. Il varie entre 500 ps et 150 ps. La dynamique lente s'accélère clairement avec l'hydratation : les protons lents sautent de plus en plus vite et de plus en plus loin.

Aucune différence notable n'est observée par rapport au Nafion, ce qui signifie que ce processus est indépendant des variations de taux de charge et de la longueur de la chaîne pendante, mais seulement piloté par un environnement local similaire.

Les grandeurs associées aux sauts de protons lents sont récapitulées dans le tableau 2.5.

17.  $N_L$  et  $N_R$  (figure 2.33 a) sont également obtenus par ces ajustements.

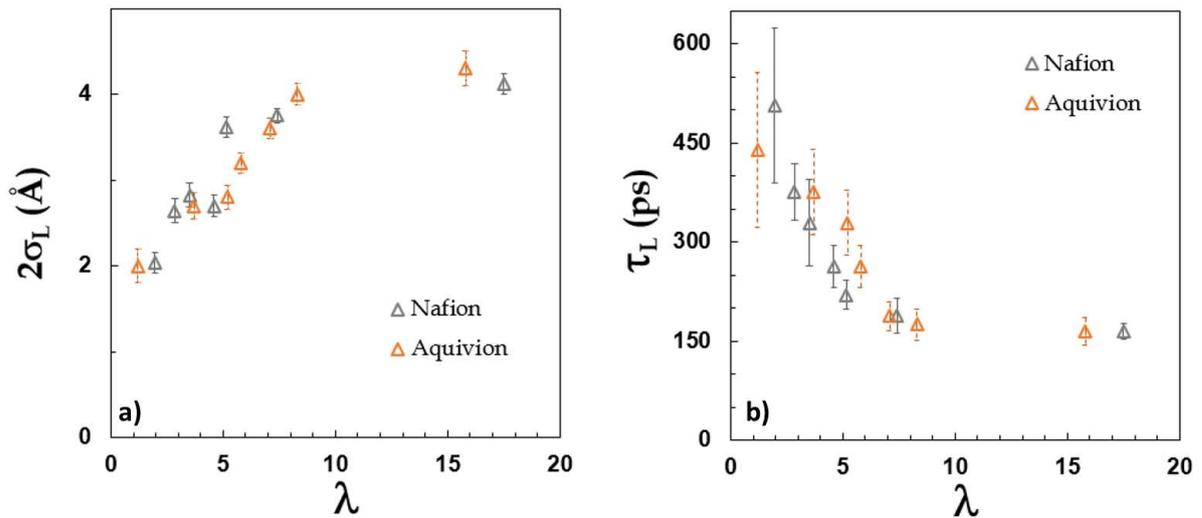


FIGURE 2.35 – a) Distances de sauts  $2\sigma_L$  et b) temps caractéristiques  $\tau_L$  du mouvement lent dans l’Aquivion en fonction de  $\lambda$ . Comparaison avec les valeurs obtenues dans le Nafion [135].

HR (%)	$\lambda$	$2\sigma_L$ ( $\text{\AA}$ )	$\Gamma_L$ ( $\mu\text{eV}$ )	$\tau_L$ (ps)	$N_L$	$N_R$
sec	1.2	2.0 $\pm$ 0.2	1.5 $\pm$ 0.4	439 $\pm$ 117	3.4	-
11	3.7	2.70 $\pm$ 0.15	1.75 $\pm$ 0.3	376 $\pm$ 64	4.2	4.2
22	5.2	2.80 $\pm$ 0.14	2.0 $\pm$ 0.3	329 $\pm$ 49	5.2	6.2
52	5.8	3.20 $\pm$ 0.12	2.5 $\pm$ 0.3	263 $\pm$ 32	3.7	8.9
75	7.1	3.60 $\pm$ 0.12	3.5 $\pm$ 0.4	188 $\pm$ 21	3.4	11.8
85	8.3	4.00 $\pm$ 0.12	3.75 $\pm$ 0.5	175 $\pm$ 23	3	14.6
98	15.8	4.3 $\pm$ 0.2	4.0 $\pm$ 0.5	165 $\pm$ 21	3.7	28.9

TABLEAU 2.5 – Paramètres de la dynamique lente issus des ajustements avec le modèle gaussien.

## 2.4.5 Dynamique diffusive rapide

**Tailles et temps.** La figure 2.36 montre l’évolution de la taille de confinement  $2\sigma_{loc}$  et du temps élémentaire de la diffusion,  $\tau_{mi}$ , en fonction de  $\lambda$ . Les paramètres de l’Aquivion sont comparés à ceux du Nafion. Les tendances générales sont les mêmes : forte accélération de la diffusion et réduction du confinement jusqu’à une hydratation locale de 8-10 molécules d’eau par site ionique, puis saturation des paramètres dans un régime de ”plateau”. On note une différence à très faible hydratation entre les deux matériaux. La dynamique semble plus confinée dans l’Aquivion, avec une taille caractéristique de 1  $\text{\AA}$  à  $\lambda = 3$  contre 2  $\text{\AA}$  dans le Nafion. Ce résultat peut indiquer une plus forte interaction locale eau-charges dans l’Aquivion, compatible avec la présence d’une densité de charges supérieure.

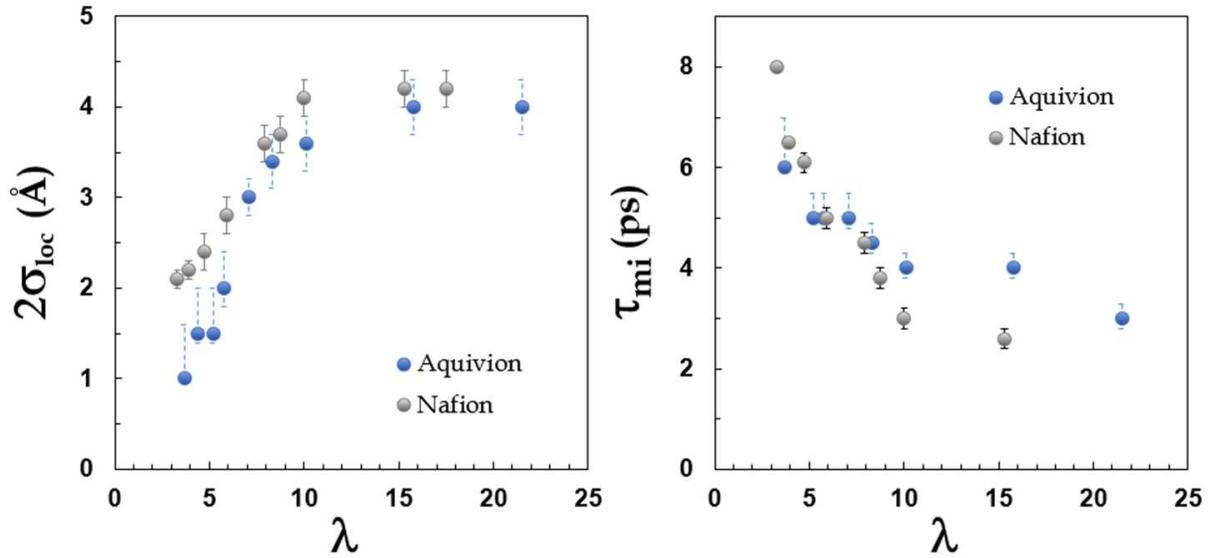


FIGURE 2.36 – Comparaison des tailles et temps caractéristiques de la dynamique rapide  $2\sigma_{loc}$  et  $\tau_{mi}$  obtenus pour le Nafion et l'Aquivion, sur la même plage d'hydratation.

**Coefficients de diffusion.** Les coefficients de diffusion local et nanométrique de l'Aquivion sont tracés avec ceux du Nafion sur la figure 2.37. On a utilisé deux représentations (linéaire et semi-log) pour détailler la comparaison. On observe pour  $D_{loc}$  et  $D_{ld}$  les deux régimes désormais bien établis :

- forte accélération de la dynamique jusqu'à  $\lambda = 8$ . La mobilité dans les gouttelettes de confinement ainsi que la mobilité inter-gouttelettes sont fortement accrues quand on hydrate les membranes ; on gagne un facteur 2 à l'échelle locale, et un facteur 3 à l'échelle nanométrique. Aucune différence notable n'est observée entre Aquivion et Nafion dans ce régime. Notons que cette phase opère jusqu'à un seuil d'hydratation limite qui est le même en  $\lambda$ , c'est-à-dire que les processus sont pilotés par l'hydratation locale et non la fraction volumique macroscopique d'eau dans les matériaux.

- au delà, un régime de croissance bien plus faible est observé. La mobilité locale est très élevée, avec des valeurs de  $D_{loc}$  à saturation très similaires dans l'Aquivion et le Nafion (environ  $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). A l'échelle nanométrique, le coefficient de diffusion longue distance  $D_{ld}$  est environ 4 fois inférieur à  $D_{loc}$ . Il est légèrement supérieur dans l'Aquivion, et la pente également. La diffusion inter-gouttelettes étant ralentie par la tortuosité des chemins ioniques, cette observation plaide en faveur d'une connectivité inter-gouttes légèrement plus favorable dans l'Aquivion. Toutefois, notons que l'échantillon hydraté à 100% HR n'a pas été mesuré sur IN16 ( $D_{ld}$  est donc déterminé uniquement sur IN5, ce qui est beaucoup moins précis), et que les données quasi-élastiques d'IN16 de celui hydraté à 98% RH sont très bruitées. Les barres d'erreurs sont donc plus importantes sur ces deux mesures.

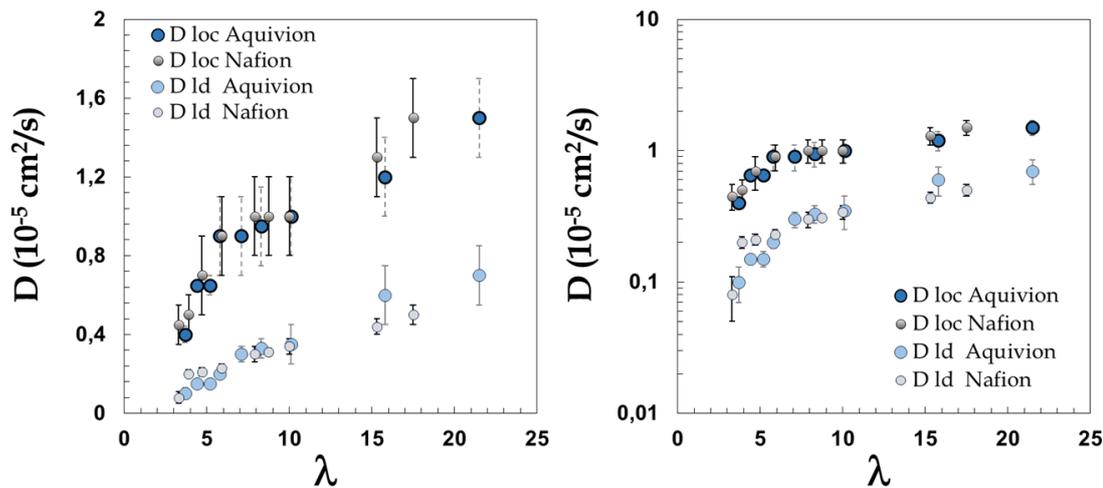


FIGURE 2.37 – Coefficients de diffusion local  $D_{loc}$  et nanométrique  $D_{Id}$  dans l’Aquivion et le Nafion, représentés sur une échelle linéaire (gauche) et semi-log (droite), en fonction de l’hydratation locale  $\lambda$ .

**Table de paramètres.** Les paramètres de la dynamique rapide  $D_{loc}$ ,  $D_{Id}$ ,  $2\sigma_{loc}$  et  $\tau_{mi}$  sont récapitulés dans le tableau 2.6.

HR (%)	$\lambda$	$2\sigma_{loc}$ (Å)	$D_{loc}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$\tau_{mi}$ (ps)	$D_{LD}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )
11	3.7	$1.0 \pm 0.5$	$0.40 \pm 0.04$	$6 \pm 1$	$0.10 \pm 0.03$
32	4.4	$1.5 \pm 0.5$	$0.65 \pm 0.06$	$5.0 \pm 0.5$	$0.15 \pm 0.03$
22	5.2	$1.5 \pm 0.6$	$0.65 \pm 0.05$	$5.0 \pm 0.5$	$0.15 \pm 0.02$
52	5.8	$2.0 \pm 0.4$	$0.90 \pm 0.02$	$5.0 \pm 0.5$	$0.20 \pm 0.02$
75	7.1	$3.0 \pm 0.2$	$0.90 \pm 0.02$	$5.0 \pm 0.5$	$0.30 \pm 0.04$
85	8.3	$3.4 \pm 0.3$	$0.95 \pm 0.02$	$4.5 \pm 0.4$	$0.33 \pm 0.05$
90	10.1	$3.6 \pm 0.3$	$1.00 \pm 0.02$	$4.0 \pm 0.3$	$0.35 \pm 0.10$
98	15.8	$4.0 \pm 0.3$	$1.20 \pm 0.02$	$4.0 \pm 0.3$	$0.5 \pm 0.1$
100	21.5	$4.0 \pm 0.3$	$1.50 \pm 0.02$	$3.0 \pm 0.3$	$0.5 \pm 0.1$

TABLEAU 2.6 – Paramètres de la dynamique rapide issus des ajustements avec le modèle gaussien généralisé.

**Comparaison avec l’analyse tri-lorentzienne.** La comparaison des paramètres de la diffusion rapide obtenus avec l’analyse tri-lorentzienne et le modèle gaussien n’est pas triviale et ce pour plusieurs raisons :

- Les ajustements n’ont pas été réalisés sur la même fenêtre en énergie. Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus dans le Nafion avec le modèle gaussien, nous avons choisi les mêmes conditions d’analyse : une fenêtre restreinte en énergie et l’ajout d’un bruit de fond plat (sur IN5).
- L’analyse tri-lorentzienne met en évidence l’importance des composantes larges, mais nécessite un modèle pour interpréter l’évolution de  $\Gamma_1$ . Nous avons choisi un modèle simple et compatible avec notre système : le modèle de diffusion libre par saut [144].

- Le modèle gaussien possède un trop grand nombre de paramètres (7) pour pouvoir ajouter deux composantes Lorentziennes larges.

Il est néanmoins possible d'ajuster  $\Gamma_1$  obtenue par l'analyse tri-lorentzienne avec le modèle gaussien généralisé. Cette astuce nécessite quelques modifications du modèle gaussien. La comparaison est détaillée en annexe.

## 2.4.6 Interprétations et discussions

### 2.4.6.1 Relation structure-transport : les tailles caractéristiques

Les mouvements des protons lents et des protons rapides se développent dans des domaines de confinement  $2\sigma_{loc}$  et  $2\sigma_L$  de tailles comparables, comme le montre la figure 2.38.

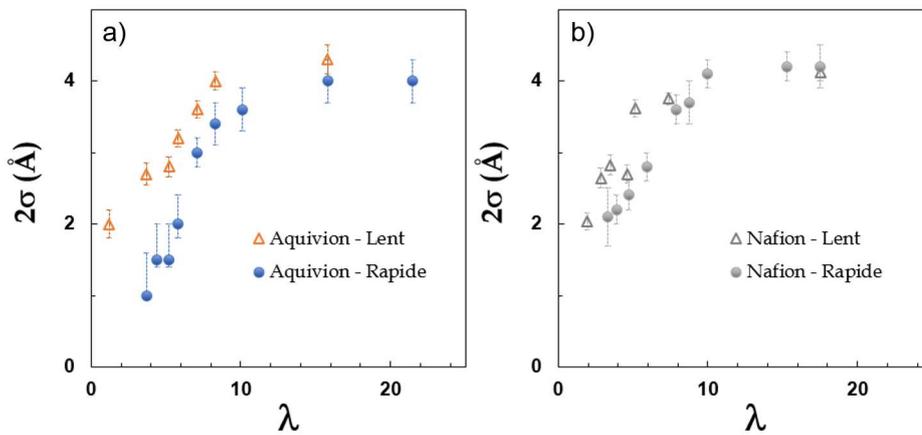


FIGURE 2.38 – Comparaison des tailles de domaines de confinement de la diffusion localisée,  $2\sigma_{loc}$ , et lente,  $2\sigma_L$  pour l'Aquivion (a) et le Nafion (b).

Les variations en hydratation des deux tailles sont les mêmes dans le Nafion. Dans l'Aquivion, on observe une petite différence : le domaine de confinement du processus lent est légèrement plus large que celui de la diffusion translationnelle localisée. Cet effet pourrait traduire la plus forte interaction des ions hydronium avec les têtes sulfoniques dans l'Aquivion, du fait de la densité de charges plus importante.

Il est intéressant à ce stade de comparer nos tailles caractéristiques "dynamiques" à la taille moyenne inter-domaines ioniques,  $d_{iono} - d_0$ , telle qu'elle a été établie par SANS/SAXS. On représente ensemble  $d_{iono} - d_0$ ,  $2\sigma$  et la grandeur  $2\sigma \times \sqrt{5}$ , qui correspond à un diamètre équivalent de sphère, sur la figure 2.39 a. On reporte aussi les résultats obtenus dans la membrane Nafion [135], qui sont très similaires. Il apparaît que les deux régimes dynamiques dont nous avons déjà parlé correspondent à :

- $\lambda < 10$  : un régime de forte corrélation entre le gonflement nanométrique des canaux ioniques et le diamètre moyen de gouttelettes d'eau sphériques dans lesquelles la diffusion localisée des protons a lieu. Les valeurs de  $d_{iono} - d_0$  et  $2\sigma \times \sqrt{5}$  sont clairement corrélées.

- Au delà d'environ 10 molécules d'eau par site ionique, la corrélation est perdue : la membrane continue à gonfler, tandis que les domaines dynamiques de confinement ont atteint leur taille asymptotique, soit environ le nanomètre. La dynamique protonique n'est plus alors pilotée directement par le confinement géométrique. Un domaine aqueux de 1

$nm$  est l'unité protonique hydratée de base du mécanisme de conduction protonique par diffusion structurale (figure 2.40). Lorsqu'il y a suffisamment d'eau pour que de telles entités existent dans les zones ioniques, le réseau de liaisons H est suffisamment dense pour permettre le transfert de charge extrêmement efficace et rapide par basculements de liaisons H. Dès lors, la mobilité moléculaire au centre des canaux n'est plus limitée par la présence des parois et le régime de diffusion rapide est atteint. Ceci est en accord avec les travaux de simulations qui montrent que la probabilité de former un ion Eigen dans une membrane SSC est nettement plus élevée dès  $\lambda = 7$  [128].

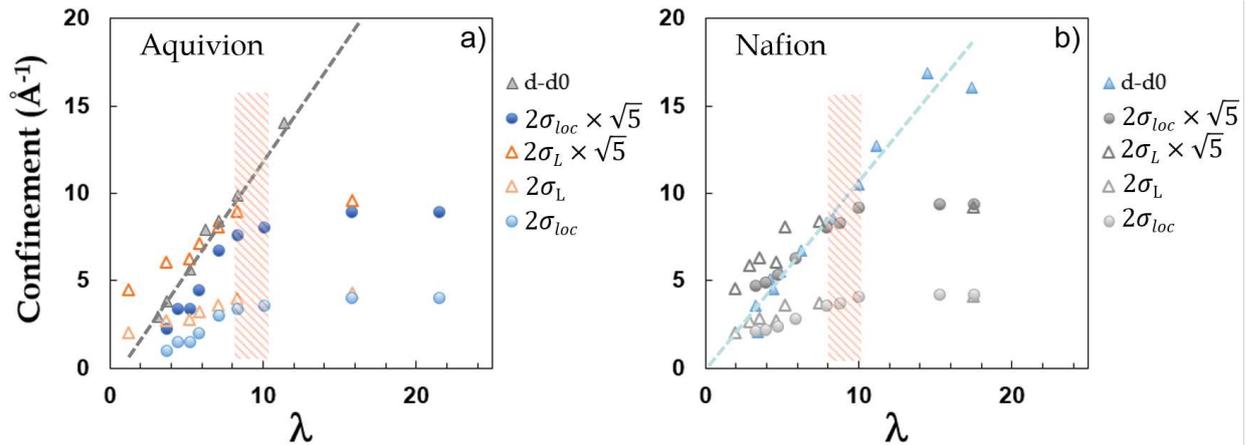


FIGURE 2.39 – Comparaison des tailles de domaines de confinement structuraux ( $d - d_0$ ) et dynamique de la diffusion localisée ( $2\sigma_{loc}$ ,  $2\sigma_L$ ) pour a) l'Aquivion et b) le Nafion.

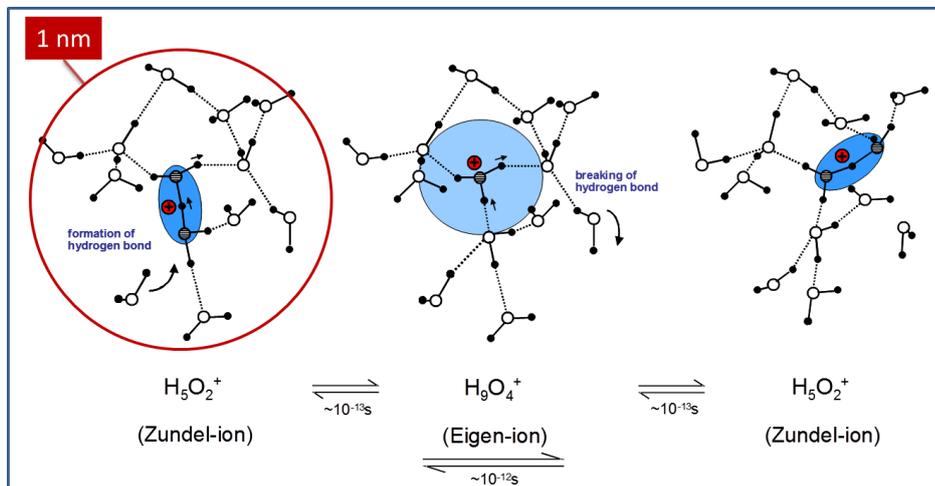


FIGURE 2.40 – Mécanisme de diffusion structurale d'un défaut protonique dans un réseau dense de liaisons H [1]. La formation d'une liaison hydrogène dans la partie externe du premier complexe hydraté peut affaiblir une des deux liaisons symétriques de l'ion Zundel. L'autre liaison se contracte ; on forme un ion Eigen. La probabilité de revenir à la configuration initiale est très forte, mais il existe aussi une possibilité de casser une deuxième liaison hydrogène dans la partie externe du complexe, ce qui a pour effet de créer un nouvel ion Zundel hydraté. Cet événement est beaucoup plus rare (1 ps typiquement). La taille d'un complexe hydraté est d'environ 1 nm.

### 2.4.6.2 Apport des simulations numériques : interactions *vs* confinement.

Il existe relativement peu d'études consacrées à la dynamique de l'eau et de l'hydronium dans les membranes SSC. La dépendance en hydratation des coefficients de diffusion de l'eau et de l'hydronium obtenus par simulations numériques de dynamique moléculaire (DM) dans le Nafion et les SSC est représentée sur la figure 2.41. La mobilité de l'ion hydronium reste toujours nettement inférieure à celle des molécules d'eau (ratio 2 à 4), quelle que soit l'hydratation. Les tendances obtenues sont cohérentes d'un auteur à l'autre, avec une nette accélération de la dynamique au cours de l'hydratation. Un résultat important est qu'*aucune différence notable n'est observée entre Nafion et SSC*. Les simulations sont réalisées typiquement sur des échelles de temps de 1-2 ns, avec des tailles de boîtes de quelques dizaines de nanomètres. Les auteurs analysent finement les fonctions de corrélation pour déterminer l'origine des phénomènes, et comprendre pourquoi la mobilité dans la SSC diffère si peu de celle du Nafion, malgré 1) la différence notable de taille de chaîne pendante, 2) la différence de taux de charge et 3) l'observation de propriétés de transport macroscopique plus avantageuses pour les SSC.

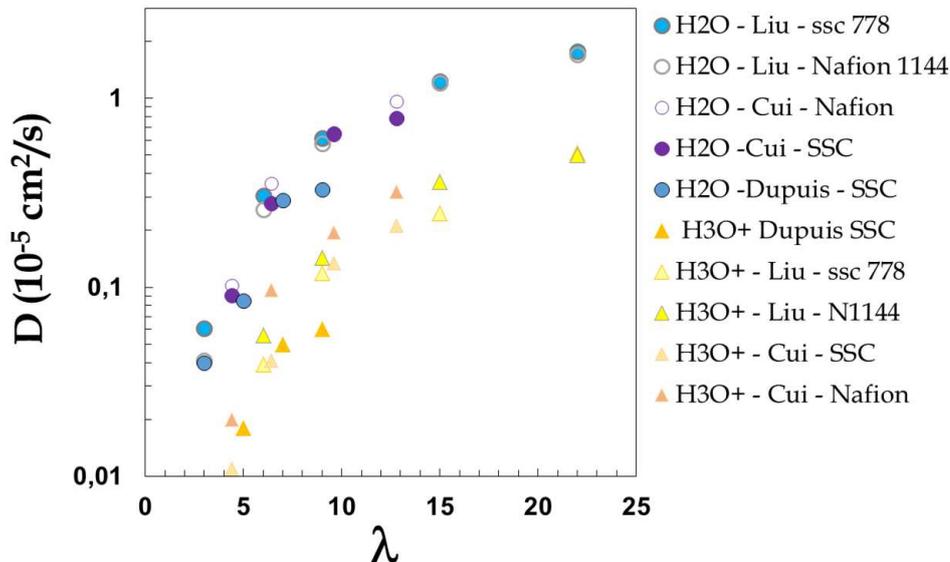


FIGURE 2.41 – Coefficients de diffusion de l'eau et de l'hydronium obtenus par simulations numériques de dynamique moléculaire dans le Nafion et les SSC [29, 65, 173].

**Interactions et Mécanismes** Devanathan et Dupuis ont publié en 2007 les études les plus complètes de DM sur le Nafion [64, 65] utilisant un champ tout-atome, et complété ce travail dans un article récent de 2012 dédié à la comparaison Nafion (1148 g/eq) / SSC (982 g/eq) [128]<sup>18</sup>. Leur idée est d'évaluer l'effet de la taille de chaîne pendante (en conservant une distance de séparation entre chaînes constante, i.e. 20 Å et également l'effet de la température (300 et 360 K).

Les résultats majeurs sont les suivants :

<sup>18</sup>. 8 chaînes polymère, 80 têtes sulfoniques. Valeurs de  $\lambda = 3, 5, 7, 9$ . Champ de force DREIDING pour la membrane et l'hydronium, F3C pour l'eau. Trajectoires : 2 ns.

- La *séparation de phase* hydrophobe/hydrophile dans les deux membranes est similaire (figure 2.42), en bon accord avec nos résultats structuraux .

- Les *coefficients de diffusion* de l'eau et de l'hydronium sont peu affectés par une réduction de taille de chaîne, en accord avec nos résultats dynamiques. L'effet de la température sur la diffusion est beaucoup plus important : la diffusion est plus accélérée dans la SSC que dans le Nafion à 360 K.

- Les *interactions hydronium-sulfonates* sont modulées par l'eau. A faible hydratation, on observe essentiellement de petits domaines d'eau mal connectés. A hydratation moyenne, il existe un réseau connecté de manière transitoire. A forte hydratation, un domaine d'eau unique connecte les têtes sulfoniques entre elles et s'étend sur tout le volume de la boîte de simulation.

- Les *groupes sulfoniques* sont plus agrégés dans le SSC. Notamment, à faible hydratation ( $\lambda = 3$ ), la distance S-S est plus courte. Des résultats similaires ont été obtenus par Karo *et al.*, et contraires par Liu *et al.* La membrane ayant une ME plus basse, le volume par tête ionique et la distance sulfonate-sulfonate doivent en effet être réduits par rapport au Nafion. Ceci ne s'accompagne d'aucune différence de taille des domaines aqueux.

- L'aggrégation plus marquée des sulfonates dans le SSC doit impacter les *interactions hydronium-sulfonate et eau-sulfonate*. En effet, le nombre de  $H_3O^+$  au voisinage proche des sulfonates est nettement plus élevé dans la SSC à hydratation moyenne ( $\lambda = 3$  à 7). A plus fort gonflement, ce nombre diminue, les hydronium s'écartent des sulfonates. Les configurations de l'hydronium les plus probables sont : deux voisins sulfonates à  $\lambda = 3, 5$  et un seul à  $\lambda > 7$ .

- Le pourcentage d'*hydronium possédant moins de 2 voisins sulfonates* est plus important dans le Nafion à très faible hydratation  $\lambda = 3$ , et identique à forte hydratation  $\lambda = 9$ .

- Le pourcentage de *molécules d'eau libres* est légèrement plus important dans la SSC.

- Le *nombre de coordination des molécules d'eau* est 20% plus élevé dans la SSC à toute hydratation, ce qui pourrait impliquer une situation plus favorable pour un transport de type Grotthuss.

- Le *réseau d'eau est mieux connecté* dans le SSC à faibles hydratations (3 et 5) et similaire dans les deux membranes au delà de  $\lambda = 7$ .

- Le mécanisme du transport est la *migration des hydronium d'un sulfonate à un autre*, à l'interface squelette-domaines ioniques (figure 2.43), tandis que les molécules d'eau s'écartent des sulfonates quand on augmente l'hydratation. L'augmentation de mobilité à 360 K est due alors à une fréquence plus élevée de transit entre deux sulfonates. Sur la figure 2.43, le domaine hydrophobe est représenté par l'anneau vert. Les chaînes pendantes pénètrent dans le canal. Le gra-

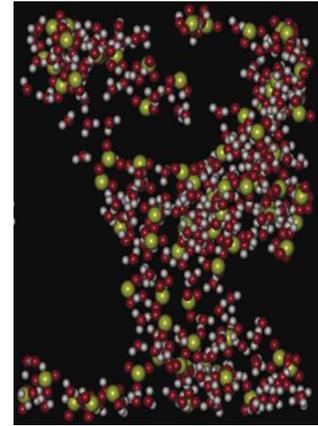


FIGURE 2.42 – Domaines aqueux dans un SSC hydraté [128].

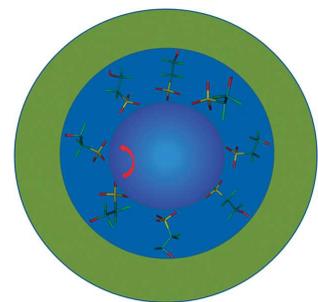


FIGURE 2.43 – Schéma d'un canal aqueux dans une membrane PFSA [128].

dient de couleur bleue illustre qu'il se trouve plus d'eau au voisinage des charges. La flèche rouge indique la migration des hydronium entre les sulfonates.

- La chaîne pendante du Nafion est *repliée* à toute hydratation (figure 2.44), et d'une taille presque équivalente à celle de la chaîne SSC.

L'étude de Karo et Brandell de 2010 apporte également un élément complémentaire important [32]. Ils montrent en effet que la mobilité de l'eau et des hydronium est d'autant plus forte que l'on s'éloigne de la paroi des canaux ioniques, et est légèrement supérieure dans le SSC (figure 2.45).

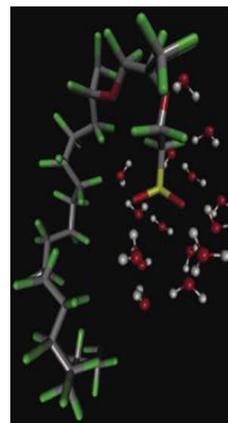


FIGURE 2.44 – Chaîne pendante du Nafion repliée [128].

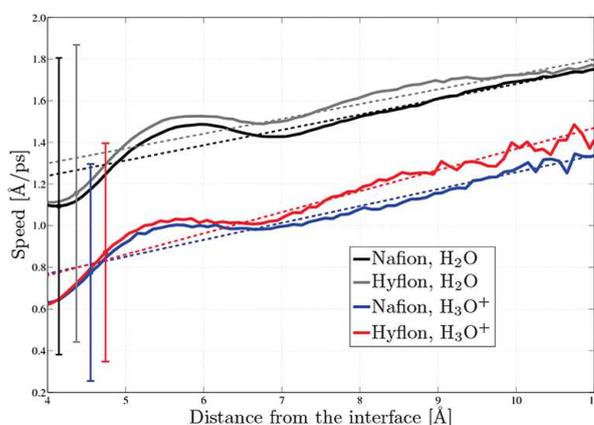


FIGURE 2.45 – Vitesses moléculaires moyennes des molécules  $H_2O$  et  $H_3O^+$  en fonction de la distance depuis l'interface polymère/eau. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux [32].

**Ponts et cages.** Hristov *et al* ont reporté en 2008 des simulations classiques de Dynamique Moléculaire<sup>19</sup>. La figure 2.47 montre les morphologies obtenues aux trois taux de gonflement. L'eau forme des domaines qui restent isolés à faible hydratation ( $\lambda = 3$ ). La connectivité inter-domaines apparaît dès  $\lambda = 6$ , et pourrait correspondre à la formation des canaux. A  $\lambda = 13$  ces canaux pénètrent la morphologie du système.

En regardant attentivement la Figure a, on constate 1) l'existence de chaînes de liaisons H assez étendues (un tiers de la boîte) et 2) la conformation du squelette de polytetrafluoroéthylène en segments droits. Il n'y a pas de courbure significative des chaînes principales. La figure 2.46 (même code de couleur que la figure précédente) représente une chaîne de liaisons H. Les oxygènes des sulfonates ont été enlevés par souci de clarté. Les nombres sur les atomes de Soufre représentent l'index des chaînes pendantes (1-40).

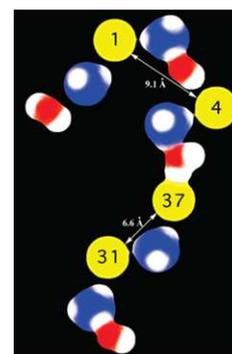


FIGURE 2.46 – Chaîne de liaisons H extraite de la morphologie à  $\lambda = 3$  [27].

19. Un champ de force spécifique aux SSC a été obtenu à partir des profils de torsion déterminés par les calculs *ab initio* de structure électronique sur un fragment oligomérique constitué de deux chaînes pendantes. Les simulations sont faites sur une macromolécule composée de 40 unités monomères (ME 580), à trois états d'hydratation  $\lambda=3, 6$  et 13.

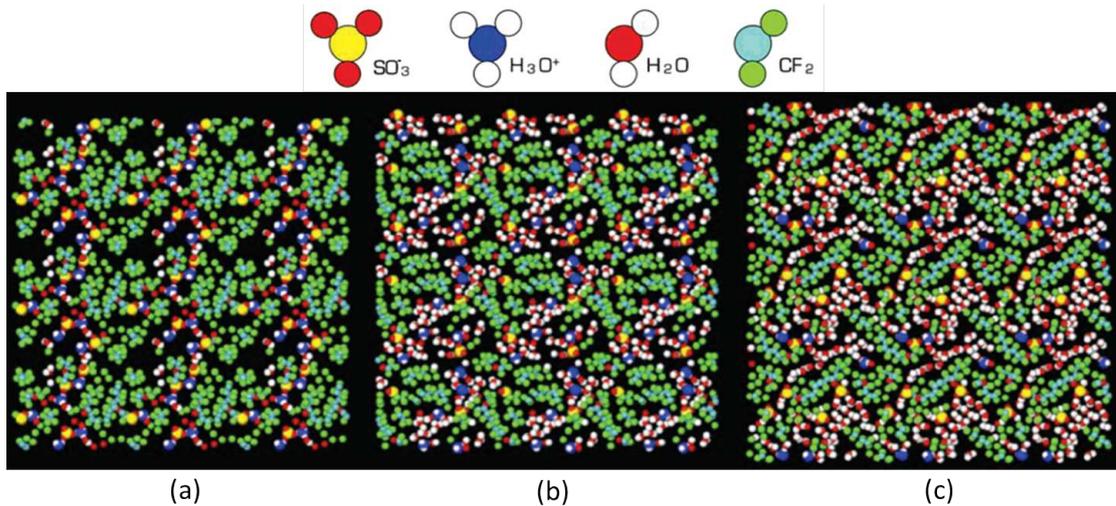


FIGURE 2.47 – Coupes morphologiques obtenues après 2 ns : (a)  $\lambda = 3$ , (b)  $\lambda = 6$  et (c)  $\lambda = 13$ . Atomes d'O de  $H_3O^+$  (bleu) et S (jaune). Autres atomes : O (rouge), H (blanc), C (bleu clair) et F (vert) [27].

Un résultat intéressant est l'observation de *cages ioniques à faible hydratation*, constituées d'ions hydronium dont les protons sont liés par liaison H aux O de trois groupes sulfoniques (figure 2.48). De telles structures inhibent fortement le transport protonique, dans la mesure où les  $H_3O^+$  sont pratiquement immobilisés. Il n'y a pas de molécules d'eau pour pondérer les interactions ioniques fortes dans ces domaines. Au cours de l'hydratation, ces cages ioniques deviennent labiles et des ions  $H_3O^+$  sont libérés. Quand elles se défont complètement, la distance entre  $H_3O^+$  et  $SO_3^-$  augmente. La mobilité de  $H_3O^+$  est directement liée à la résilience de ces cages.

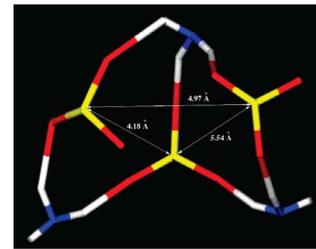


FIGURE 2.48 – Cage ionique avec distances S-S très courtes et coordination des ions hydronium à trois groupes sulfonates (seulement deux groupes sont montrés) [27].

La fraction d'hydronium se trouvant dans ces configurations est étudiée en fonction de l'hydratation. À  $\lambda = 3$ , un quart des  $H_3O^+$  est "encagé". Ensuite, ce nombre chute considérablement et le nombre d' $H_3O^+$  libres (zero voisins) augmente.

Ces résultats peuvent être comparés aux travaux de Dupuis sur le Nafion [65]. Les courbes (fonctions de corrélation de paires) obtenues par Hristov dans la SSC à  $\lambda = 3, 6$  et 13 sont comparables à celles publiées par Dupuis dans le Nafion à  $\lambda = 5, 9$  et 20. Cela suggère que le nombre de  $H_3O^+$  libres pourrait être supérieur dans les SSC à même  $\lambda$ .

**Propriétés essentielles.** La mobilité locale des hydronium et de l'eau dans un SSC est la résultante de plusieurs effets :

- la *composante véhiculaire* de la diffusion des hydronium est toujours nettement inférieure à la diffusion de l'eau, mais le réseau d'eau pourrait être plus favorable à la diffusion structurale que dans le Nafion,
- les hydronium pourraient se déplacer *plus vite dans le SSC*,

- mais ils sont en *interaction plus forte* avec les sulfonates dans la SSC et demeurent plus longtemps immobilisés au voisinage des têtes chargées,
- il en résulte *peu d'amélioration de la mobilité* dans la SSC par rapport au Nafion.

Au final, réduire la taille de la chaîne pendante (à taille de squelette constante) ne change pas significativement les propriétés structurales et dynamiques de la membrane. Les performances accrues des SSC résultent d'autres facteurs, notamment la densité de charges plus élevée.

### 2.4.6.3 Diffusion de l'eau et de l'hydronium : comparaison avec les simulations.

Les coefficients de diffusion obtenus par DM sont des grandeurs locales qui peuvent être comparées à nos résultats expérimentaux (figure 2.49).

**Diffusion de l'hydronium.** Un coefficient apparent de diffusion des protons lents,  $D_L$ , peut être calculé à partir des paramètres du mécanisme de saut lent<sup>20</sup>,  $D_L = 2\sigma_L/\tau_L$ . On constate que la mobilité locale des protons lents est la même dans le Nafion et l'Aquivion sur toute la plage d'hydratation.

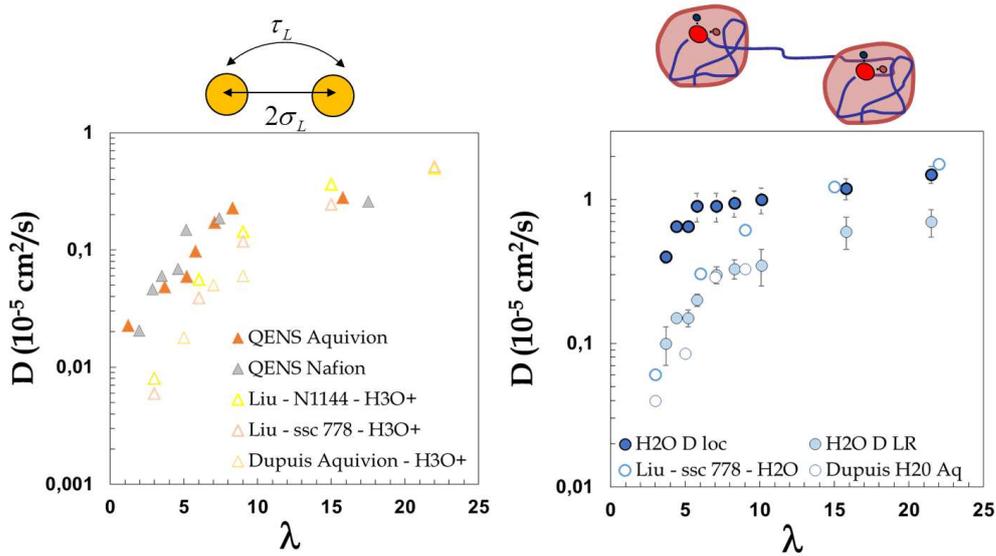


FIGURE 2.49 – a) Coefficients de diffusion  $D_L$  de l'Aquivion et du Nafion comparés aux coefficients de diffusion de l'ion Hydronium obtenus par simulations. b) Coefficients de diffusion  $D_{loc}$  et  $D_{ld}$  de l'Aquivion comparés aux coefficients de diffusion de l'eau obtenus par simulations.

Les valeurs de  $D_L$  restent toujours inférieures à  $D_{ld}$ , avec un ratio variant entre 1,5 et 2, et sont supérieures aux coefficients de diffusion des ions hydroniums obtenus par les simulations. Toutefois, l'évolution en hydratation est très similaire, et on obtient à forte hydratation des valeurs très comparables ( $\sim 0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $\lambda = 15$ ). Cette observation peut soutenir l'interprétation de la dynamique lente en terme de dynamique

20. Bien entendu, ce coefficient de diffusion n'a pas le sens d'un coefficient fickien, et il faut le considérer avec précaution.

locale de l'hydronium. A noter que seule la composante véhiculaire est prise en compte dans les simulations par dynamique moléculaire, dans lesquelles aucun transport de type Grotthuss n'est évalué.

**Diffusion de l'eau.** La comparaison expériences-simulations des coefficients de diffusion  $D_{loc}$ ,  $D_{ld}$  (QENS) et  $D_{H_2O}$  (DM) (figure 2.49) montre que :

- les coefficients de diffusion expérimentaux et simulés sont du même ordre de grandeur ( $10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ),
- pour  $\lambda < 8$ , on observe un bon accord entre les valeurs de  $D_{ld}$  et les  $D_{H_2O}$ ,
- à la valeur de  $\lambda = 8$ , la courbe des simulations numériques décroche par rapport à nos données, et les coefficients  $D_{H_2O}$  tendent vers les valeurs de  $D_{loc}$ . L'accord entre simulations et expériences à très forte hydratation est assez remarquable.

Nous avons observé une série de changements autour de la valeur seuil  $\lambda = 8 - 10$  : plafonnement de la taille de confinement et ralentissement de la mobilité (pente des variations  $D$  beaucoup plus faibles). Visiblement, on a également un effet à cette valeur seuil quand on compare nos données aux simulations, comme si les simulations à faible hydratation reproduisaient correctement les processus de diffusion fickienne entre nano-domaines confinés, et plutôt les processus de diffusion localisée inter-domaines à forte hydratation. Il est difficile d'invoquer seulement le hasard ou les limitations intrinsèques liées aux deux approches (analyse modèle-dépendante des données QENS, choix des potentiels et résolutions spatio-temporelles des simulations). Nous pensons qu'il serait pertinent d'introduire dans les simulations des détails manquants pour caractériser deux types de protons d'hydratation : en forte interaction avec les têtes sulfoniques, ou bien au cœur des canaux ioniques.

**Temps de résidence.** Il est intéressant de comparer le temps  $\tau_L$  caractéristique du mouvement de sauts lents aux temps de résidence moyens au voisinage des têtes sulfoniques obtenus par les simulations numériques pour les espèces  $H_2O$  et  $H_3O^+$  (figure 2.50). On observe un bon accord entre nos données et les valeurs extraites des différents travaux théoriques, à part à très faible hydratation. Seul Karo *et al* comparent les temps caractéristiques de l'eau et de l'hydronium. Cette comparaison peut confirmer la nature des sauts lents que nous avons mis en évidence, à savoir un processus de diffusion spécifique déployé à l'interface eau-matrice.

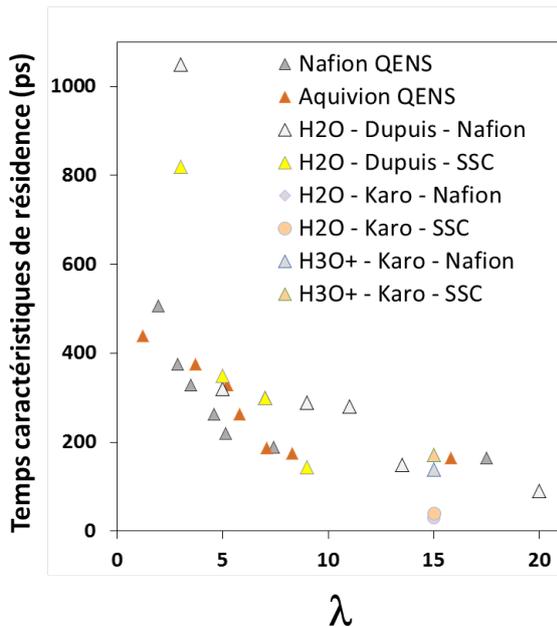


FIGURE 2.50 – Temps de résidence  $\tau_L$  obtenus par QENS dans le Nafion et l'Aquivion, comparés au temps de résidence moyen de l'eau et des hydronium obtenus par simulations numériques, en fonction de l'hydratation.

#### 2.4.6.4 Dynamique multi-échelle

On peut compléter encore cette discussion en comparant de nouveau tous nos paramètres au coefficient d'auto-diffusion de l'eau mesuré à l'échelle micronique par RMN à gradients de champs,  $D_s$  (figure 2.51). On a représenté sur la figure 2.51 les types de mouvements associés aux grandeurs physiques mesurées : diffusion locale, diffusion nanométrique, sauts, diffusion micrométrique.

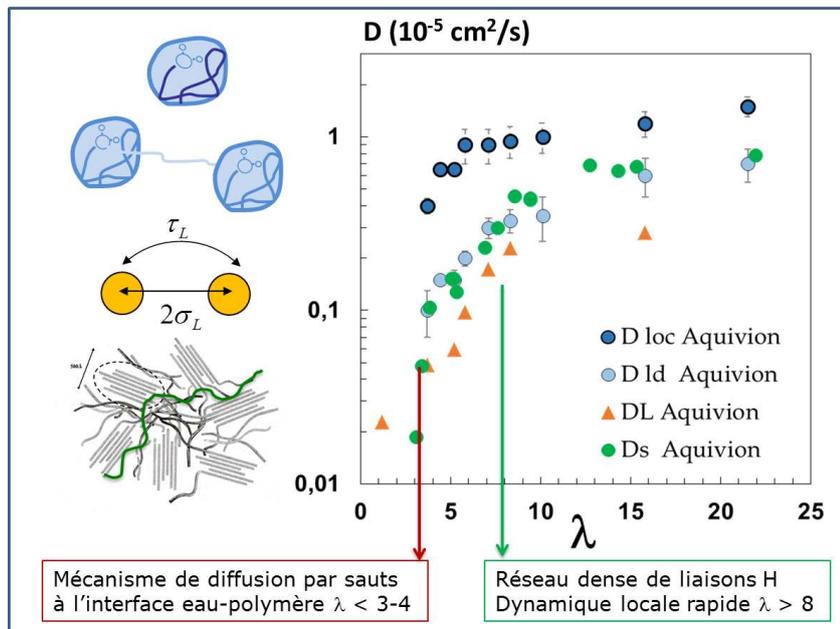


FIGURE 2.51 – Coefficients de diffusion dans l'Aquivion obtenus à l'échelle moléculaire par QENS : eau ( $D_{loc}$  et  $D_{LD}$ ) et ions hydronium ( $D_L$ ), comparés au coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  mesuré par RMN à gradients de champs pulsés à l'échelle micrométrique.

- La *courbe de  $D_s$  est très similaire à celle de  $D_{ld}$* , de la saturation jusqu'à  $\lambda = 4$ , valeur d'hydratation la plus faible à laquelle on peut identifier par QENS (sur IN5) l'existence d'un processus diffusif. La très forte corrélation  $D_{ld}/D_s$  signifie que *la mobilité est essentiellement réduite à une échelle subnanométrique* : il n'existe pas d'entraves additionnelles dues à la connectivité à une échelle supérieure. Si l'on considère le modèle de rubans, on peut imaginer deux tailles caractéristiques suprananométrique : les domaines locaux où les agrégats fibrillaires sont localement orientés, et l'existence de paquets d'agrégats de plus grande taille ( $> 100 \text{ nm}$ ) connectés par des joints de grains mal définis (probablement constitués de chaînes amorphes peu organisées). Nos résultats indiquent que dans l'Aquivion aussi bien que dans le Nafion, c'est à l'échelle très locale que tout se joue. On peut supposer alors que les phénomènes limitants - interactions et confinement - ont lieu dans le canal ionique limité par deux fibrilles adjacentes.

- A très basse hydratation ( $\lambda < 3$ ), la mobilité de l'eau est très réduite et la valeur de  $D_s$  devient comparable à celle de  $D_L$ . Il est alors possible que les mouvements des molécules d'eau et de l'hydronium soient *les mêmes, c'est-à-dire des sauts très lents qui se produisent à l'interface eau-matrice*. Ce résultat est à rapprocher de la description communément admise de la compétition entre un mécanisme véhiculaire et un mécanisme de type Grotthuss (ou diffusion structurale). Les valeurs de  $D_H$  obtenues via la relation de Nernst-Einstein à partir de la mesure de la conductivité protonique et de  $D_s$  (obtenu par RMN) dans le Nafion ont été comparées par Kreuer *et al* (figure 2.52, [1]). L'écart entre  $D_H$  et  $D_s$  à forte hydratation est attribué à la mise en place de la diffusion structurale, mécanisme ultra-rapide et spécifique de déplacement des charges dans le réseau dense de liaisons H. En revanche, à faible hydratation, les valeurs de  $D_H$  et  $D_s$  se rejoignent, ce qui a été interprété comme la prédominance de la diffusion en masse des ions hydronium. Nous observons ici le même effet :  $D_L$  et  $D_s$  se rejoignent à  $\lambda \sim 4$ . Mais, sur la base des mécanismes de diffusion identifiés grâce au traitement QENS, nous proposons un scénario assez différent, selon lequel c'est une *conduction surfacique* qui constitue l'unique mécanisme opérationnel à faible hydratation. Ce résultat est cohérent avec la plupart des travaux de simulation numérique qui montrent la forte immobilisation des hydronium (et dans une moindre mesure de l'eau) au voisinage des charges, notamment à très faible hydratation. C'est également un résultat qui soutient l'interprétation de Dupuis [128] d'un mécanisme de conduction via des sauts entre les têtes sulfoniques, facilité par l'existence de pontages transitoires et cages ioniques telles qu'elles ont été mises en évidence par Hristov [27]. La plus forte agrégation des charges dans un SSC ne semble cependant pas affecter de manière importante l'efficacité totale du transport protonique, dans la mesure où elle est probablement contre-balançée par une meilleure connectivité locale et l'établissement plus rapide du réseau dense de liaisons H permettant une accélération du transfert de charge via le processus de diffusion structurale.

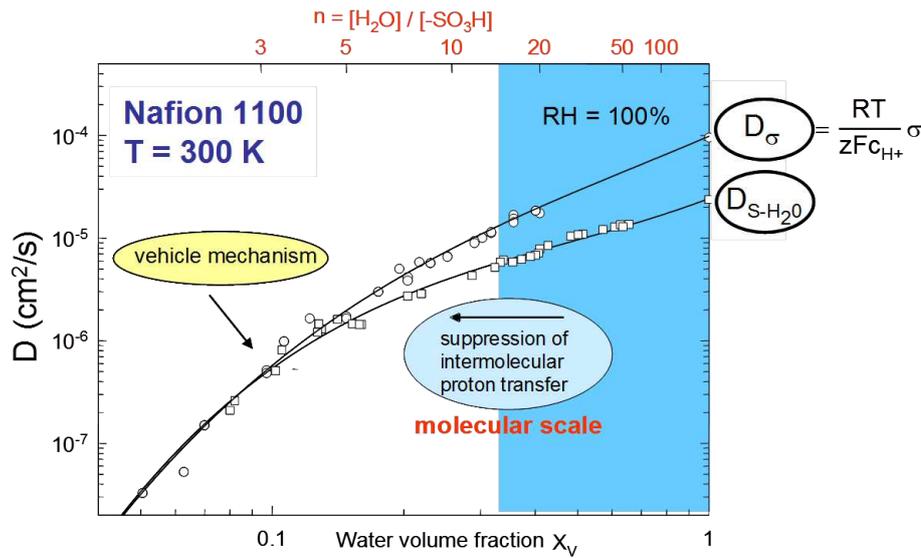


FIGURE 2.52 – Coefficient de diffusion du proton ( $D_H$ ) obtenu via la relation de Nernst-Einstein, et de l'eau ( $D_s$ ) mesuré par PFG-NMR dans le Nafion 1100 g/eq en fonction de l'hydratation [1].

## 2.5 Conclusions

L'organisation structurale et les propriétés de transport des membranes pour pile sont multi-échelles. La relation structure / transport dans ces matériaux est par conséquent hautement complexe. L'étude comparative de deux membranes PFSA similaires, le Nafion et l'Aquivion, procure de nombreuses informations, permettant de discuter la morphologie des PFSA et son impact sur la dynamique de l'eau et du proton.

Les études structurales montrent que le Nafion possède des agrégats hydrophobes plus larges et plus réguliers que l'Aquivion. La taille moyenne des domaines ioniques est quant à elle très similaire dans les deux membranes. À  $\lambda$  équivalent, la connectivité est meilleure dans l'Aquivion.

Le QENS est une technique expérimentale sophistiquée permettant d'accéder à la dynamique locale de l'eau sur une échelle de temps étendue, de la  $ps$  à plusieurs centaines de  $ps$ . Nous avons montré qu'une analyse phénoménologique permet d'identifier précisément la nature des mouvements moléculaires de l'eau confinée dans l'Aquivion. Cependant l'obtention de paramètres physiques (coefficients de diffusions, temps élémentaires) n'est pas directe et nécessite le développement d'un modèle de diffusion adapté. Le modèle gaussien généralisé, déjà employé pour le Nafion, offre l'avantage de simuler correctement les spectres QENS sur la totalité de la gamme temporelle accessible (ToF et BS). Nous avons identifié 3 types de mécanismes : des sauts de protons localisés et lents (centaine de  $ps$ ), une diffusion localisée rapide (dizaine de  $ps$  - quelques Å) et une diffusion Fickienne à l'échelle nanométrique. Les coefficients de diffusion, temps de sauts et tailles de confinement obtenus pour les deux membranes PFSA étudiées sont très similaires. À cette échelle, les effets de confinement local dominent les effets de taux de charge et de connectivité du matériau.

Les travaux de simulations numériques se sont largement développés ces dernières

années, tant pour décrire la structure que les propriétés de transport. Le QENS est la seule technique expérimentale capable de valider les propriétés de transport déduites des simulations numériques. Une approche moderne consiste à combiner QENS et simulations. La comparaison des fonctions  $S(Q, \omega)$  théoriques et expérimentales permet de valider les champs de forces et de proposer des interprétations des spectres. Cette approche a été utilisée pour décrire la dynamique dans des systèmes complexes : clathrates [157, 158], argiles [154], céramiques [181], liquides [182], etc. Elle serait très pertinente dans les membranes ionomères, PFSA ou aromatiques, mais se heurte à la difficulté de pouvoir obtenir les trajectoires des molécules d'eau et des hydronium aux échelles requises (50 nm et 2 ns).

La combinaison du QENS, des simulations numériques et de la RMN à gradients de champs pulsés, permet de proposer un scénario multi-échelle opérant en trois phases d'hydratation :

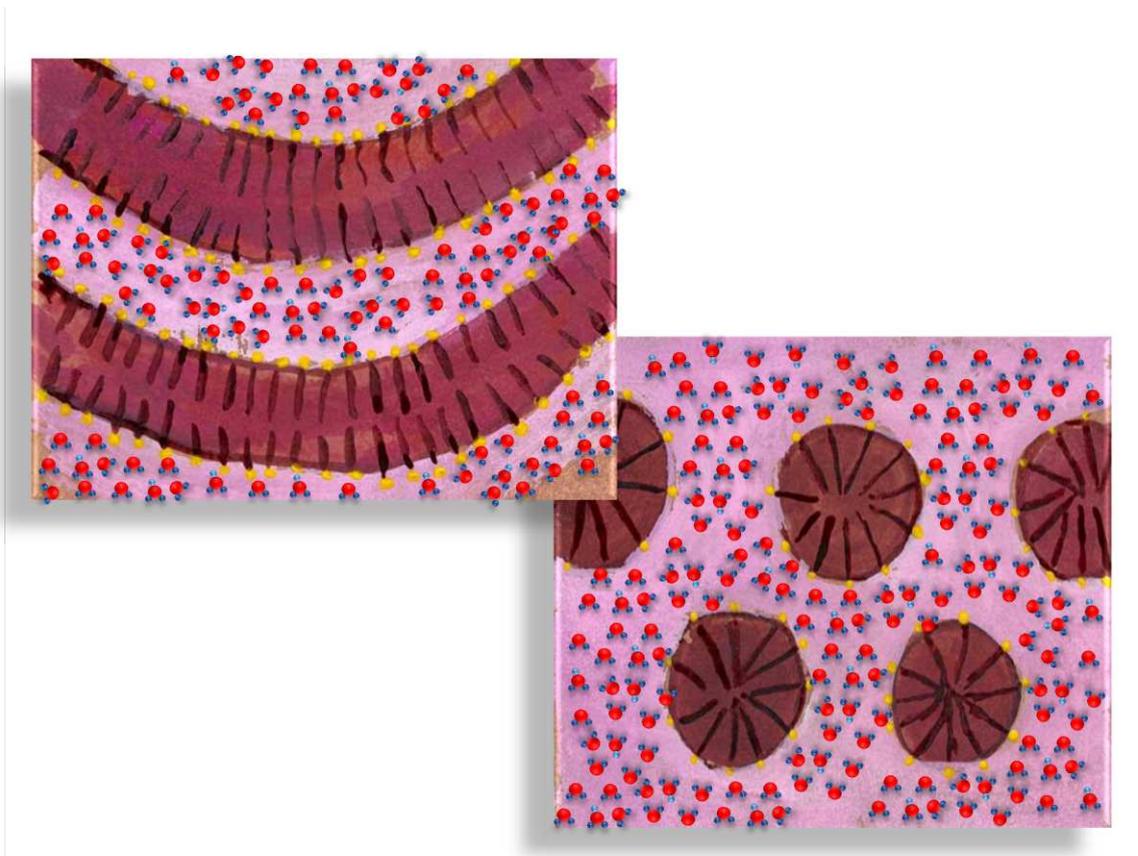
1. Très faibles hydratations ( $\lambda \leq 4$ ) : le confinement structural est très fort. Les groupements sulfoniques forment des cages ioniques, immobilisant les hydronium. La mobilité est essentiellement réduite à l'échelle subnanométrique, la diffusion se fait principalement à l'interface eau / matrice et est très ralentie.
2. Hydratations intermédiaires ( $4 \leq \lambda \leq 10$ ) : la taille des domaines ioniques augmente, la connectivité augmente, les hydronium sont libérés des cages ioniques, les molécules d'eau s'écartent des groupements sulfoniques, les complexes Zundel apparaissent et un réseau de liaison hydrogène se forme. La dynamique s'accélère fortement avec la quantité d'eau.
3. Fortes hydratations ( $\lambda \geq 10$ ) : le confinement n'est plus imposé par la structure ( $d_{dynamique} < d_{structural}$ ). Un réseau dense de liaison hydrogène est établi. La diffusion est essentiellement assurée par les mécanismes de diffusion structurale, même si la diffusion surfacique existe toujours. La dynamique locale de l'eau dans les membranes est alors proche de l'eau libre.

L'étude comparative de systèmes similaire, couplant expérience et simulations numériques, est une stratégie adaptée pour appréhender la relation structure / transport dans les membranes pour pile. Dans le chapitre suivant on poursuivra cette approche en utilisant des matériaux modèles.



## Chapitre 3

# Caractérisation structurale et dynamique de systèmes modèles d'électrolytes pour pile à combustible





A l'issue du chapitre 2, nous avons vu que les membranes PFSA sont des matériaux nanostructurés complexes, caractérisés par l'existence d'une hiérarchie d'organisation spatiale et une dynamique multi-échelle. En particulier, la forme, la taille et la connectivité des domaines ioniques évoluent avec l'hydratation. La structure des PFSA gonfle et dépend des conditions de préparation (extrusion, coulée-évaporation), de l'histoire thermique, des prétraitements, de la température. Dans ces conditions, il est difficile de corrélérer précisément les propriétés dynamiques du fluide incorporé, l'eau, et des porteurs de charge, les protons, à la morphologie irrégulière et aléatoire du polymère. Il est donc utile de compléter l'étude des membranes commerciales par celle de matériaux dits modèles. L'idée est de maîtriser une structure poreuse simplifiée, afin de pouvoir faire varier aisément les paramètres géométriques du confinement et modéliser la diffusion de l'eau dans des cas génériques où le proton hydraté diffuse dans des "pores" (plans inter-lamelles, ou inter-cylindres) recouverts de fonctions ioniques.

Nous avons sélectionné différents tensioactifs perfluorés présentant une fonction acide sulfonique. Ces matériaux n'ont pas pour vocation d'être de nouveaux candidats en terme d'application. Ils possèdent l'avantage de s'auto-assembler dans l'eau pour former des phases mésomorphes de type lamellaire, cubique, rhomboédrique ou hexagonal. La topologie (géométrie et tailles) dépend de la nature chimique, de la concentration en eau et de la température. Elle est très facilement ajustable et permet la fabrication d'échantillons à l'équilibre thermodynamique et reproductibles. Les propriétés physico-chimiques sont très proches des membranes PFSA, avec un squelette perfluoré très hydrophobe et une tête hydrophile superacide.

D'autre part, les tensioactifs perfluorosulfoniques, comme les membranes PFSA, sont bien adaptés à l'usage de techniques spectroscopiques comme la RMN ou la diffusion de neutrons, puisqu'ils possèdent une nano-séparation de phase hydrophile/hydrophobe très marquée avec les protons uniquement localisés dans la phase ionique.

Ce chapitre se divise en deux parties. La première est consacrée à l'étude approfondie de l'acide PerFluoOctane Sulfonique (PFOS). On commencera par la caractérisation structurale, puis on s'intéressera à la dynamique de l'eau à l'échelle locale (QENS - analyse tri-lorentzienne) et micrométrique (RMN à gradients de champs pulsés). On développera ensuite cette approche à un ensemble de tensioactifs modèles de la même famille que le PFOS. Les résultats seront principalement comparés à ceux obtenus au chapitre 2.

## 3.1 Matériaux modèles

### 3.1.1 Les tensioactifs perfluorosulfoniques

Les tensioactifs perfluorés présentent une variété de propriétés, liées aux différentes phases mésomorphes qu'ils forment en milieu aqueux, aussi riches que leurs équivalents hydrocarbonés [183, 184]. Les acides alkylcarboxyliques [185] ont été très étudiés comme agents de transfert avant de céder la place aux acides alkylsulfoniques et perfluoroalkylsulfoniques [186, 187]. Ce sont ces derniers qui nous intéressent en tant que modèles des PFSA.

Le seul tensioactif perfluoré sulfonique commercial en solution est l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS). Le diagramme de phase sous forme lithiée révèle la présence de structures hexagonales et lamellaires, particulièrement intéressantes [186]. Nous avons



- lyophilisation des solutions diluées de tensioactifs,
- manipulation en boîte à gant sous atmosphère contrôlée : le tensioactif sec est réparti dans des tubes en verre (fermés hermétiquement), permettant de limiter les pollutions et de faire directement les mesures de RMN,
- pesée de la masse "sèche" (même en sortie de lyophilisateur, l'échantillon n'est jamais complètement sec),
- mesure de la quantité d'eau résiduelle par RMN (on mesure le signal de précession libre (FID<sup>3</sup>), proportionnel au nombre de protons),
- ajout de la quantité d'eau déterminée pour obtenir la concentration voulue.

Les cinétiques d'équilibre varient en fonction de la masse sèche et de la quantité d'eau introduites dans le tube. Plus la masse sèche (*la quantité d'eau*) est importante (*faible*), plus les temps d'équilibre sont longs. Le temps moyen est de l'ordre de 2 à 3 jours.

Une transition liquide-gel est observée pour tous les systèmes lorsqu'on augmente la concentration en tensioactif. Une fois l'équilibre atteint, les gels sont homogènes. La viscosité augmente avec la taille de la molécule, mais pas forcément avec la quantité d'eau. Par exemple, le gel de PFOS formé juste après la transition liquide-gel est plus visqueux que celui formé à très faible teneur en eau.

Le conditionnement en cellules pour les expériences de diffusion de rayons X (Structure) ou de neutrons (Structure/Dynamique) a été fait soigneusement afin d'éviter des variations de concentration avant ou pendant les mesures. Les échantillons de tensioactifs ont été disposés dans des cellules étanches : une faible quantité de produit est étalée entre deux feuilles de kapton<sup>4</sup>, de mica<sup>5</sup> ou de Teflon (pour le QENS), et l'ensemble est placé dans une cellule adaptée<sup>6</sup>, isolée de l'atmosphère ambiante par des joints. Ces matériaux étant de très bons diffuseurs, une épaisseur de quelques centaines de microns est suffisante aussi bien pour les X que pour les neutrons.

## 3.2 Caractérisation structurale du PFOS

### 3.2.1 Diagramme de phase

Nous avons analysé la structure du PFOS par SAXS en fonction de la concentration en eau et de la température dans la gamme 25-80°C (figure 3.1).

La forme des spectres est complètement différente de celle d'un Nafion. A faible concentration en tensioactif (forte teneur en eau) ( $\phi_{m\ PFOS} < 0,43$ ), le système est liquide et on obtient le spectre typique d'une solution micellaire. Lorsque la quantité d'eau diminue, on observe la transition liquide / gel et la formation de phases mésomorphes, caractérisées par des pics de Bragg et une structuration très organisée à l'échelle nanométrique. Les positions relatives des différents ordres ( $q_1, q_2, q_3 \dots$ ) des pics de Bragg indiquent le type d'organisation spatiale des molécules de PFOS. Après la transition liquide/gel, une phase hexagonale est d'abord formée : on obtient les ratios typiques  $q_2 = \sqrt{3} \times q_1$  et  $q_3 = 2 \times q_1$ . Puis il existe une phase qu'on appellera intermédiaire<sup>7</sup>,  $0,70 < \phi_{m\ PFOS} < 0,83$ . Ensuite,

---

3. FID : Free Induction Decay.

4. Film de polyimide développé par Dupont.

5. Fine lame à base de silice.

6. Voir la description des cellules SAXS, SANS et QENS, chapitre 2

7. L'identification précise de cette phase est au-delà des objectifs de la thèse.

pour  $\phi_m \text{PFOS} > 0,83$ , la position du pic de Bragg d'ordre 2 est le double de l'ordre 1 ( $q_2 = 2 \times q_1$ , figure 3.2 a) indiquant que le PFOS s'auto-organise en phase lamellaire.

Il est important de noter que les images 2D des spectres SAXS sont isotropes, indiquant que le PFOS ne forme pas de mono-domaines orientés dans une direction principale. On constate aussi que les phases lamellaires et hexagonales sont très stables en température (figure 3.1 b et d). La phase intermédiaire subit une transition à haute température, soit vers une phase hexagonale, soit vers une phase lamellaire. La figure 3.2 b représente le diagramme de phase du PFOS en concentration et en température.

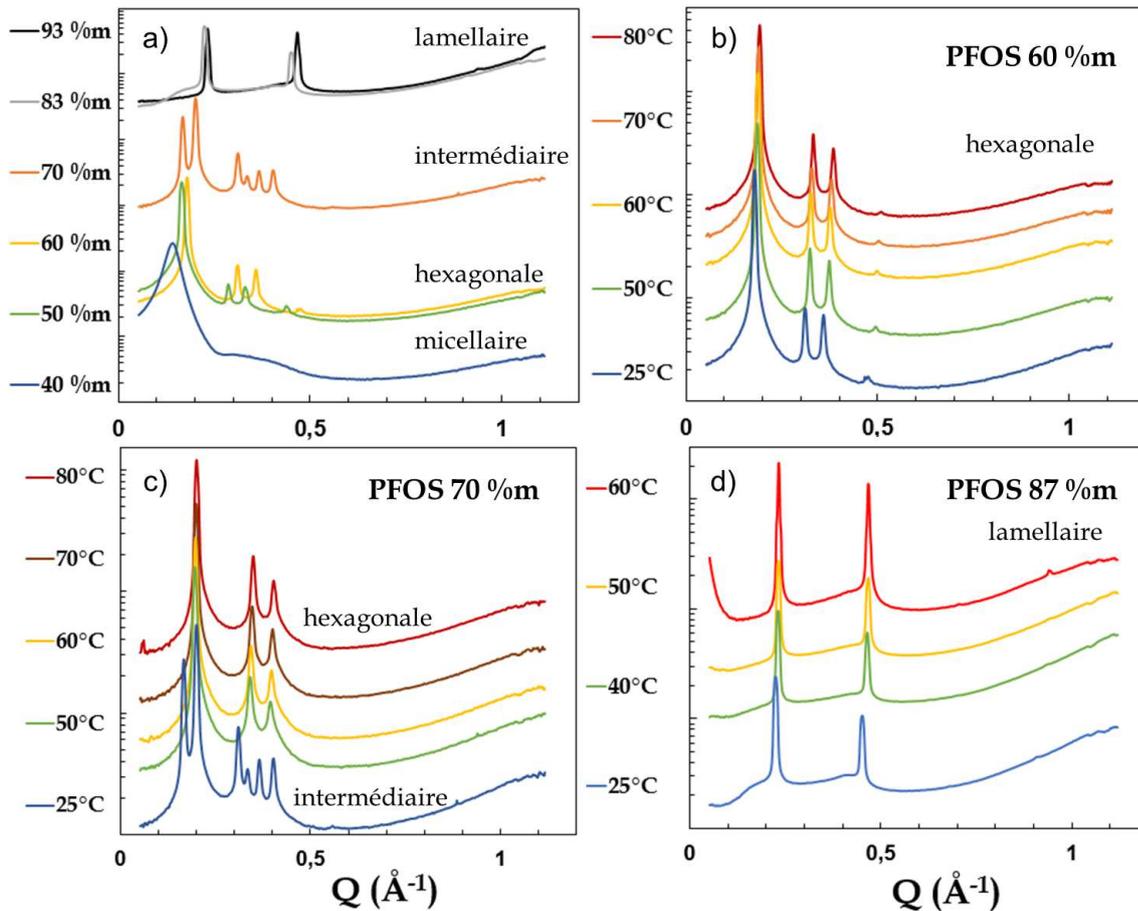


FIGURE 3.1 – Spectres SAXS du PFOS en fonction de a) la concentration massique en tensioactif, et b) c) et d) la température (pour des concentrations respectives de 60% $m$ , 70% $m$  et 87% $m_{\text{PFOS}}$ ).

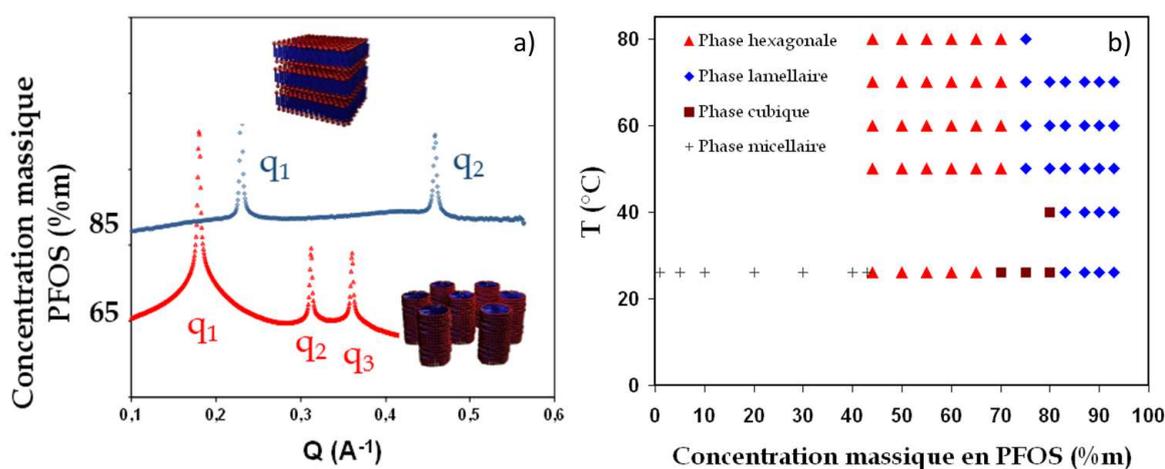


FIGURE 3.2 – a) Spectres SAXS d’une phase lamellaire (bleu), et hexagonale (rouge) de PFOS, avec le schéma structural associé (tête sulfonique en rouge et chaîne hydrophobe en bleu). b) Diagramme de phase du PFOS en concentration et température.

### 3.2.2 Tailles de confinement et lois de gonflement

A partir de la position du pic de corrélation d’ordre 1, nous pouvons extraire les distances caractéristiques,  $d$ , obtenues en fonction de la quantité d’eau. La figure 3.4 représente l’évolution de  $d$  en fonction de  $\lambda$ . Expérimentalement, il est très difficile d’obtenir un échantillon sec : même en sortie de lyophilisation, le PFOS contient au moins une molécule d’eau par site sulfonique. Cependant, par extrapolation nous pouvons estimer la distance caractéristique à  $\lambda = 0$ . On trouve  $d_0 = 21 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à environ deux fois la taille de la chaîne hydrophobe [189].

En faisant l’hypothèse que cette distance ne varie pas avec l’hydratation, nous avons accès à la taille de confinement :  $d - d_0$ , que nous pouvons comparer à celle du Nafion (figure 3.4 b). Dans les deux systèmes nous obtenons des tailles de confinement comparables, allant de quelques Angströems à moins de 2 nanomètres. Néanmoins le PFOS gonfle nettement moins à même  $\lambda$  que la membrane.

Une autre façon de représenter ces données est de tracer le logarithme de la distance caractéristique en fonction du logarithme de la fraction volumique en polymère ou tensioactif (figure 3.5). De cette manière, les objets de dimension 1, type lamelles, suivent une loi de dilution avec une pente -1. Ceux de dimension 2 (3), type cylindres ou rubans (sphères) suivent une pente -1/2 (-1/3).

A forte hydratation, les courbes  $\log(d) = f(\log(\phi_{vtensioactif}))$  suivent une pente -1/2, ce qui est cohérent avec la dilution de rubans (Nafion) ou de cylindres (formés dans les phases hexagonales et micellaires de PFOS).

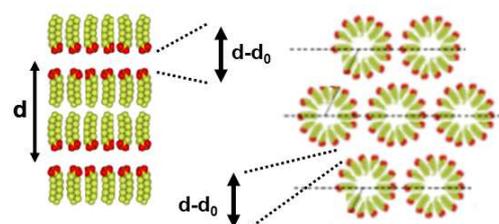


FIGURE 3.3 – Tailles de confinement  $d - d_0$  dans une phase lamellaire et hexagonale.

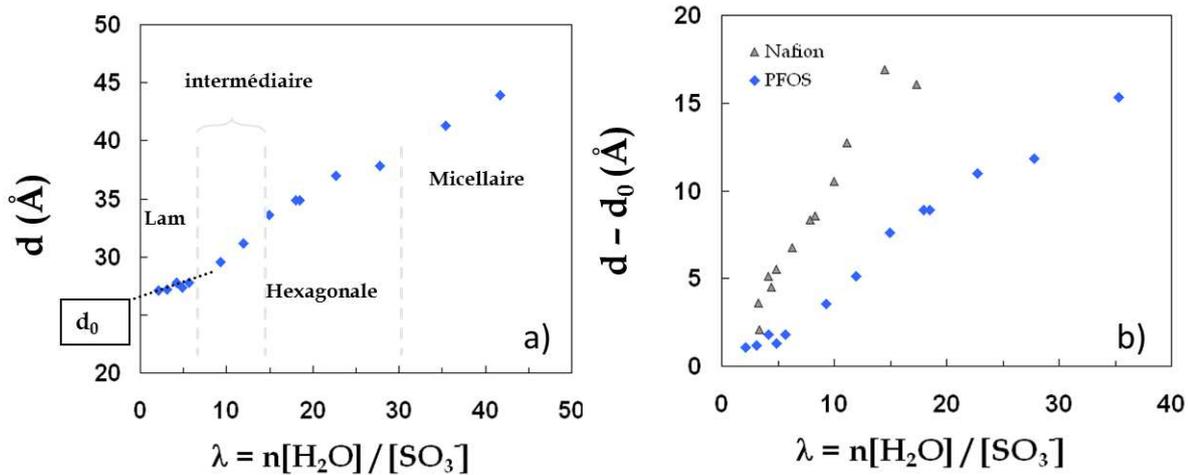


FIGURE 3.4 – a) Evolution de la distance caractéristique  $d$  du PFOS en fonction de  $\lambda$ . b) Comparaison des tailles de confinement,  $d - d_0$ , dans le Nafion et le PFOS.

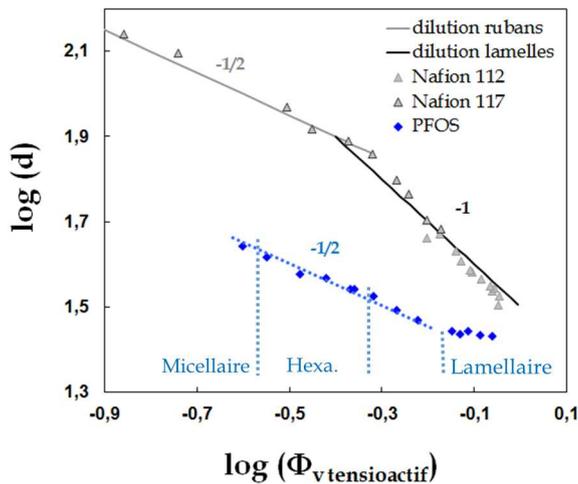


FIGURE 3.5 – Evolution de la distance caractéristique,  $\log(d)$ , du Nafion et du PFOS en fonction de la fraction volumique en polymère ou tensioactif,  $\log(\phi_{v \text{ tensioactif}})$ . Ces lois de dilutions sont comparées aux lois de dilutions théoriques d'objet de dimension 1 (rubans) et 2 (cylindres).

L'étude par SAXS révèle deux problèmes :

1. Le PFOS, qui forme de belles phases lamellaires à faible hydratation, gonfle très peu : dans cette gamme de concentration ( $\%m_{PFOS} > 0,83$ ), on n'observe pas de pente -1 sur la figure 3.5.
2. On observe une bosse large et peu intense aux pieds des pics de Bragg des spectres SAXS du PFOS peu hydraté (phase lamellaire, figure 3.1 d).

L'observation de phases lamellaires gonflant très peu a été expliquée dans les travaux de Zemb *et al* [190, 191] par l'existence de défauts ou d'impuretés dans la phase lamellaire, lesquels peuvent aussi expliquer la formation d'une bosse large sous les pics de Bragg. On peut aussi envisager que l'échantillon soit biphasique, avec une phase lamellaire bien définie et une autre moins bien organisée. Au fur et à mesure de l'hydratation, l'eau pourrait préférentiellement se localiser dans la phase peu organisée, expliquant le gonflement anormalement faible de la phase lamellaire.

### 3.2.3 Caractérisation de la phase lamellaire

Afin de mieux caractériser la phase lamellaire, en terme d'homogénéité et de défauts, nous avons mesuré le PFOS par diffusion de rayons X en incidence rasante (GXD<sup>8</sup>).

Un film mince de gel de PFOS a été fabriqué par coulée-évaporation : on prépare une solution diluée en tensioactif ( $< 5\%m$ ), on dépose quelques gouttes sur une plaque de verre, et on laisse l'eau s'évaporer. La figure 3.6 montre les spectres GXD 2D obtenus sur une gamme angulaire restreinte (focalisée sur les pics de Bragg, 3.6 a) et plus large (pour voir le pic cristallin, 3.6 b).

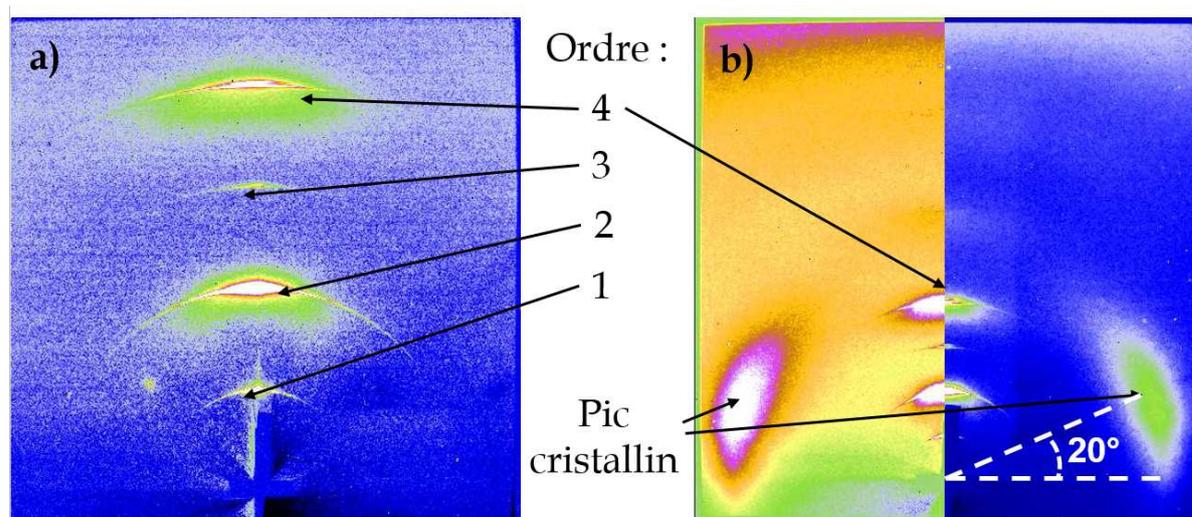


FIGURE 3.6 – Spectres GXD 2D d'une phase lamellaire de PFOS obtenue par coulée-évaporation. La gamme angulaire est focalisée a) sur les pics de Bragg  $[0,2 - 0,8] \text{ \AA}^{-1}$ , b) sur le pic cristallin  $(1,2 \text{ \AA}^{-1})$ .

On observe 4 ordres de Bragg : ils sont très orientés, et leurs positions respectives correspondent à l'existence d'un ordre lamellaire. L'échantillon forme donc un monodomaine lamellaire dont les plans de diffusions sont quasiment parallèles à la surface. On retrouve aussi la bosse de corrélation large sous chaque pic de Bragg. Ces bosses sont orientées dans la même direction que les pics de Bragg. Par conséquent, l'échantillon n'est pas biphasique : une phase peu organisée n'a aucune raison de s'orienter dans la même direction que les lamelles.

Les données obtenues par GXD permettent également d'affirmer que les chaînes de tensioactifs forment un angle d'environ  $20^\circ$  par rapport au plan des lamelles (figure 3.6 b). Par conséquent, le calcul de  $d_0$  par extrapolation de la loi de dilution à  $\lambda = 0$  est surestimé (au moins à cette teneur en eau) (figure 3.7).

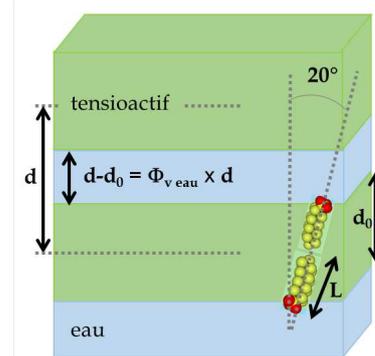


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de la phase lamellaire de PFOS.

8. GXD : Grazing X-ray Diffraction. Les mesures ont été effectuées sur la ligne Dubble de l'ESRF, en collaboration avec G. Portale.

Dans une structure lamellaire, la distance inter-lamelle,  $d - d_0$ , occupée par l'eau, est proportionnelle à la quantité d'eau et vaut  $d \times \phi_{v \text{ eau}}$  (figure 3.7). L'échantillon mesuré par GXD présente une organisation lamellaire avec  $\phi_{v \text{ eau}} = 0,13$  et  $d = 26,85 \text{ \AA}$ . Ces valeurs (avec l'angle de tilt) nous permettent de remonter à  $d - d_0 = 3,5 \text{ \AA}$  et à la longueur du PFOS,  $L = 12,4 \text{ \AA}$ . Cette valeur est cohérente avec la longueur théorique du PFOS :  $11,4 \text{ \AA}$  (du  $CF_3$  au S).

On représente la distance inter-lamelle calculée à partir de la fraction volumique d'eau ( $d \times \phi_{v \text{ eau}}$ ) et de l'extrapolation à  $\lambda = 0$  ( $d - d_0$ ) sur la figure 3.8 (pour le Nafion et le PFOS). Dans le cas du PFOS, la distance inter-lamelle, ou taille de confinement, dépend de la manière dont on l'a calculé.

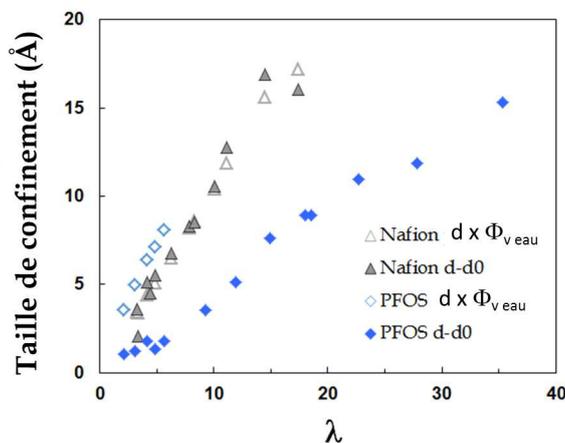


FIGURE 3.8 – Evolution de la taille de confinement dans le Nafion et le PFOS en fonction de  $\lambda$ . On compare les valeurs déterminées par la quantité d'eau et celles obtenus par l'extrapolation de  $d$  à  $\lambda = 0$ .

$d_0$  déterminé par extrapolation (figure 3.4) est surestimé et induit une taille de confinement,  $d - d_0$ , sous-estimée. En déterminant la distance inter-lamelle par  $d \times \phi_{v \text{ eau}}$ , on observe une loi de gonflement très similaire à celle du Nafion. Si  $d$  évolue très peu avec l'hydratation mais que la distance inter-lamelle augmente, c'est alors  $d_0$  qui doit diminuer lorsque la quantité d'eau augmente. Cela signifie que la forme des lamelles est modifiée avec l'hydratation. Le PFOS gagne en mobilité lorsqu'il est dilué, et il est possible que les chaînes s'enchevêtrent plus facilement, avec d'éventuelles modifications des angles de tilt.

La taille de confinement dans le Nafion, elle, ne dépend pas de la manière de la déterminer. Dans les deux cas, la loi de gonflement est celle d'une phase lamellaire, ce qui est concordant avec la structure locale semi-lamellaire des agrégats hydrophobes proposée dans le modèle de Rubatat [93]. Ce résultat montre aussi que, contrairement au PFOS, la taille des agrégats hydrophobes n'évolue pas (ou peu) avec l'hydratation et vaut  $30 \text{ \AA}$  environ.

*Remarque :* La taille du domaine aqueux ne peut être calculée par  $d \times \phi_{v \text{ eau}}$  que pour la phase lamellaire. On ne la représente donc que pour cette phase. Dans la phase hexagonale, la géométrie du système induit une dispersion des tailles de confinement.

Nous avons montré que le PFOS forme une phase lamellaire à faible hydratation. La taille de confinement inter-plans peut être ajustée simplement avec la quantité d'eau, et est comprise entre 3 et 8 Å, valeurs très proches de la dimension des canaux ioniques dans les PFSA. Nous allons donc pouvoir étudier la dynamique multi-échelle de l'eau dans ces matériaux bien ordonnés, dans des géométries génériques où le confinement est parfaitement contrôlé. La compréhension fine des défauts de structure de la phase lamellaire, l'interpénétration des queues du tensioactif ou la détermination de l'évolution de l'angle de tilt avec l'hydratation, ne sont pas nécessaires dans le cadre de ce travail axé sur l'étude de la diffusion des protons.

### 3.3 Dynamique de l'eau dans le PFOS

La dynamique de l'eau a été mesurée à l'échelle moléculaire par QENS, sur IN5 (2 campagnes de mesures) et IN16 B, et à l'échelle micrométrique par RMN à gradients de champs pulsés. Nous présentons dans un premier temps une analyse tri-lorentzienne de la dynamique diffusive rapide, mesurée par QENS sur une gamme étendue en hydratation. Ensuite, une analyse de la dynamique lente dans la phase lamellaire est effectuée avec le modèle gaussien généralisé. Dans la partie interprétation, nous discuterons du caractère multi-échelle de la dynamique.

#### 3.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été placés dans des cellules rectangulaires en aluminium dont l'étanchéité est assurée par un joint d'indium. Afin d'éviter de polluer l'échantillon (très acide) par dégradation chimique de la cellule, chaque cellule a été recouverte d'un film mince d'or (campagne 1). Il s'avère que si l'échantillon reste plusieurs jours dans la cellule (ce qui est parfois nécessaire pour mesurer le même échantillon sur plusieurs instruments), le revêtement d'or est tout de même attaqué. Lors de la campagne 2, nous avons étalé les gels de tensioactif entre deux feuilles fines de teflon (10  $\mu m$ ) pour prévenir la dégradation chimique. L'épaisseur de PFOS est contrôlée en moyenne en ajustant la masse et la surface de l'échantillon, on obtient généralement un échantillon d'une centaine de microns d'épaisseur (ajustable en fonction de la quantité

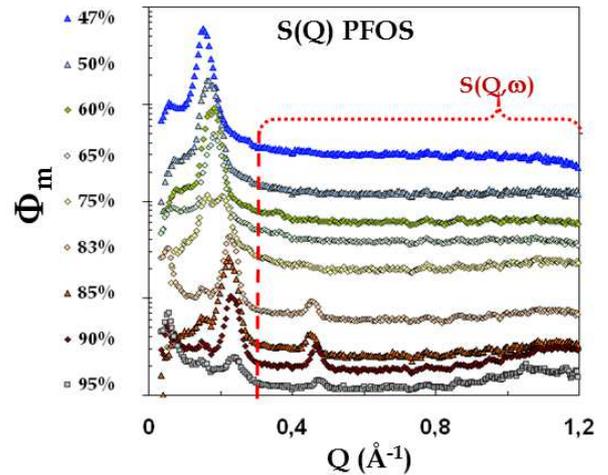


FIGURE 3.9 – Reconstitution des spectres  $S(Q)$  du PFOS mesurés sur IN5 à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ Å}$ , en intégrant  $S(Q, \omega)$  sur l'énergie. On indique la gamme angulaire sur laquelle on ajuste  $S(Q, \omega)$ .

d'eau afin d'avoir suffisamment de signal tout en évitant la diffusion multiple).

La quantité d'eau dans notre échantillon est un paramètre crucial. Le mode opératoire établi permet d'avoir une bonne connaissance du degré d'hydratation, mais il est tout de même utile de le vérifier *in situ*, en cas de problème d'étanchéité de la cellule ou d'erreur dans la préparation de l'échantillon. Pour ce faire, nous utilisons la même méthode qu'au chapitre précédent : le facteur de structure  $S(Q)$  est obtenu en intégrant le signal quasi-élastique sur l'énergie, obtenu sur IN5 à 8Å (figure 3.9,  $S(Q)$  lors de la première campagne<sup>9</sup>). La gamme angulaire accessible permet la mesure des pics de Bragg dont les positions peuvent être comparées à celles obtenues lors de la caractérisation structurale. La représentation des  $S(Q)$  nous renseigne également sur les positions en  $Q$  à analyser avec précaution. En effet, lorsqu'il y a un pic cohérent, les intensités et largeurs quasi-élastiques peuvent être affectées. Cet effet est connu sous le nom de "De Gennes narrowing" [192]. Les ajustements seront donc faits à partir de  $Q = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ , c'est-à-dire après le premier pic de Bragg (le second est beaucoup moins intense).

Le tableau 3.3 récapitule les échantillons mesurés, leur hydratation ( $\lambda$  et  $\phi_v \text{ eau}$ ), les tailles de confinement et les conditions expérimentales ( $\lambda_{inc}$  et température)<sup>10</sup>.

%m-PFOS	$\phi_v \text{ eau}$	$\lambda$	d IN5 (Å)	d th (Å)	$\lambda_{inc}$ IN5	Température (K)
<b>95</b>	0.1	1.5	26.3	27	8-5	-
<b>90</b>	0.18	3.1	26.9	27.2	8-5 *	328 318 308 288 110 80
<b>85</b>	0.26	4.9	28	27.3	8-5	-
<b>83</b>	0.29	5.7	27.4	27.8	8-5	-
<b>75</b>	0.4	9.3	30.8	29.5	8-5	-
<b>65</b>	0.52	15	34.3	33.6	8-5	-
<b>60</b>	0.57	18.5	35.3	34.9	8-5 *	325 317 305 285 277 102 71
<b>50</b>	0.67	27.8	36.3	37.9	8-5	-
<b>47</b>	0.69	31.3	41.1	41	8-5	-
<b>95</b>	0.1	1.5	28	27	8	-
<b>91</b>	0.17	2.7	26.3	27.2	8	-
<b>87</b>	0.23	4.2	26.9	27.6	8	-
<b>70</b>	0.47	12.2	32.6	31.5	8	-

TABLEAU 3.2 – Tableau récapitulatif des échantillons de PFOS mesurés sur IN5. Tous les échantillons ont été mesurés à température ambiante. \* Les mesures en température du PFOS ont été faites à  $\lambda_{inc} = 5\text{Å}$ .

%m-PFOS	$\phi_v \text{ eau}$	$\lambda$	Température (K)
<b>95</b>	0.1	1.5	2 / 295 - IFWS : [2-295]
<b>90</b>	0.18	3.1	295
<b>85</b>	0.26	4.9	295

TABLEAU 3.3 – Tableau récapitulatif des échantillons de PFOS mesurés sur IN16 B. Le PFOS 95% m a été mesuré en "Inelastic Fix Windows Scan".

9. Les  $S(Q)$  de la seconde campagne de mesure sont tout à fait similaires.

10. Les échantillons de la seconde campagne de mesures n'ont pu être mesuré qu'à  $\lambda_{inc} = 8\text{Å}$ .

### 3.3.2 La dynamique rapide

#### 3.3.2.1 Données brutes

L'analyse QENS étant complexe, et dépendante du modèle de diffusion choisi, il est utile de démarrer par l'observation qualitative des données. La figure 3.10 montre l'évolution du signal quasi-élastique mesuré sur le PFOS, dans la gamme de concentration 50-95% en masse de tensioactif. Les données sont comparées à celles obtenues sur l'Aquivion.

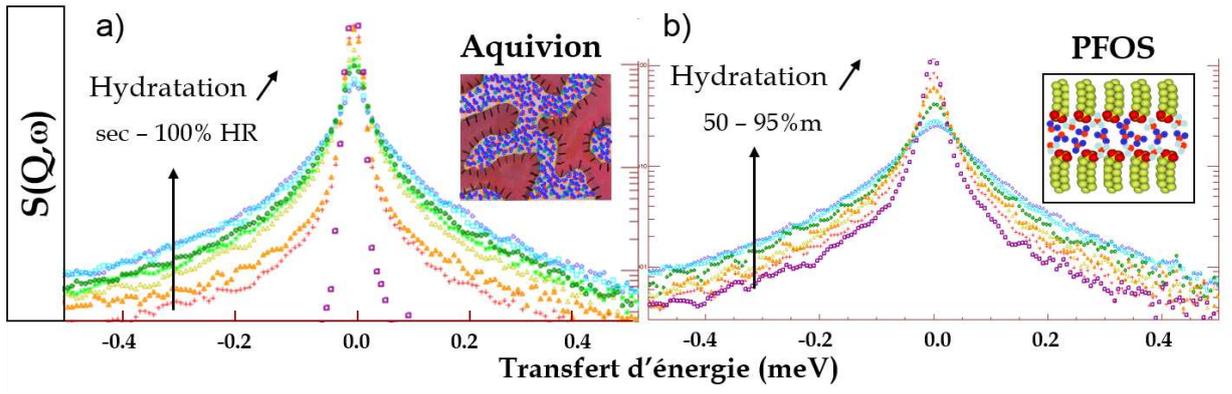


FIGURE 3.10 – Comparaison du signal quasi-élastique de a) l'Aquivion et b) du PFOS en fonction de l'hydratation.  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  et  $Q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Il existe clairement un signal quasiélastique à cette échelle de mesure dans le PFOS à toute concentration. Les spectres sont très similaires à ceux mesurés sur la membrane (même gamme de transfert d'énergie), indiquant l'existence d'une dynamique du proton aux mêmes échelles de temps (de l'ordre de la dizaine de picosecondes). Le signal quasi-élastique évolue avec la quantité d'eau : l'intensité quasi-élastique et la largeur augmentent avec l'hydratation, ce qui traduit l'augmentation du nombre de protons mobiles et l'accélération de la dynamique.

#### 3.3.2.2 Analyse phénoménologique tri-lorentzienne

**Susceptibilité dynamique.** Nous avons obtenu les spectres de susceptibilité des gels de PFOS sur toute la plage d'hydratation, et dans les deux conditions de résolution des expériences de temps de vol ( $\lambda_{inc} = 5$  et  $8 \text{ \AA}$ ). La résolution n'a pas d'impact sur le nombre de modes observés ni sur leurs caractéristiques. Un exemple de spectres obtenus à deux hydratations différentes ( $60\%m_{PFOS}$  et  $90\%m_{PFOS}$ ) avec  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  est tracé sur la figure 3.11.

On observe trois bandes d'excitations très similaires à celles de l'Aquivion en terme de position et de comportement :

- un pic dispersif en  $Q$  dans la fenêtre  $[40-300] \mu eV$ . Ce mode correspond aux mouvements diffusifs,
- à grands transferts d'énergies, deux processus sont centrés autour de 1 et 6  $meV$ . La position de ces excitations est indépendante de l'hydratation du PFOS. Il s'agit de

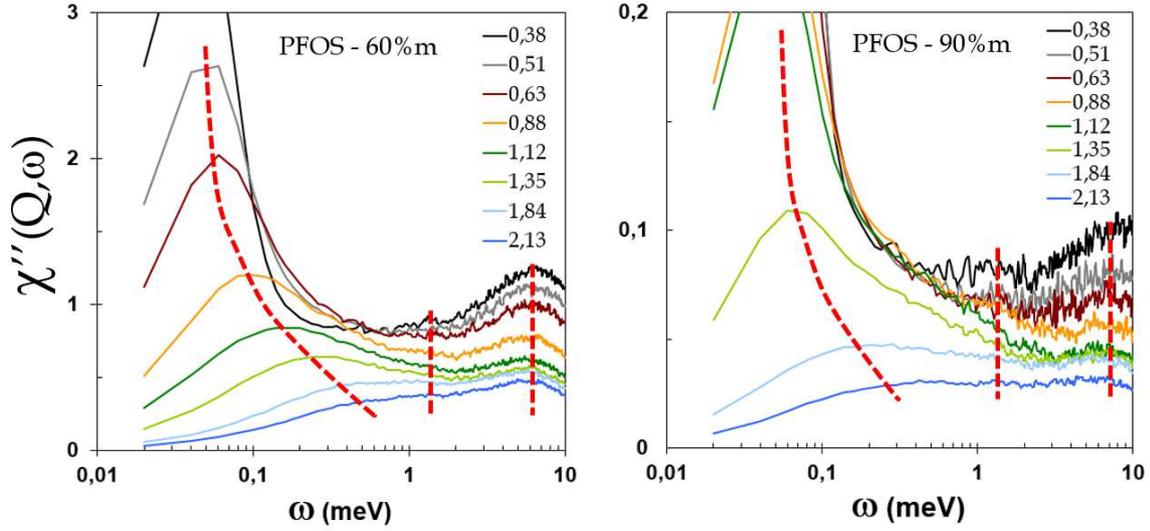


FIGURE 3.11 – Susceptibilité dynamique  $\chi''(Q, \omega)$  du PFOS à 60 et 90%  $m_{PFOS}$ , représentée en fonction de l'énergie des neutrons. La longueur d'onde incidente des neutrons est 5 Å.

la signature de mouvements non diffusifs très rapides. La bande d'excitation centrée autour de 6 meV est plus intense que dans l'Aquivion.

La figure 3.12 représente la position du pic dispersif,  $\omega_{max}$  (équivalent à la HWHM d'une Lorentzienne), de l'Aquivion et du PFOS à deux hydratations, en fonction de  $Q$ . Les tendances sont très similaires dans les deux systèmes et vont dans le sens d'une dynamique confinée (plateau à petit  $Q$ ) tout à fait comparable (pente et gamme d'énergie similaires).

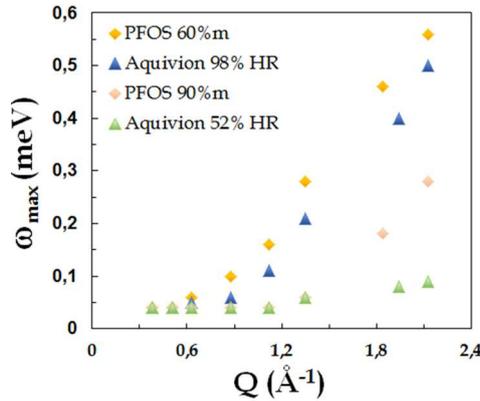


FIGURE 3.12 – Evolution du transfert d'énergie,  $\omega_{max}$ , du mode diffusif en fonction de  $Q$ . On compare l'Aquivion et le PFOS à deux hydratations différentes.

**Qualité des ajustements.** Nous avons appliqué le même protocole d'ajustement des données que pour l'Aquivion, et utilisé la fonction de diffusion :

$$S(Q, \omega) = DW[A_1(Q)L_1(\omega) + A_2(Q)L_2(\omega) + A_3(Q)L_3(\omega) + P(Q)] \otimes Re(Q, \omega) \quad (3.1)$$

Les ajustements sont très bons sur toute la gamme angulaire, aux deux conditions de résolution, à toutes les hydratations et sur une gamme étendue en énergie.

La figure 3.13 montre les différentes composantes de l'ajustement des spectres mesurés à  $\lambda_{inc} = 5$  Å sur un PFOS 90% m. L'accord entre les données expérimentales et la fonction

théorique est très bon, aussi bien à faible transfert d'énergie que sur la gamme étendue. La dépendance en  $Q$  à  $\lambda_{inc} = 5$  et  $8 \text{ \AA}$  du même échantillon est présentée sur la figure 3.14. Le même jeu de paramètres permet d'obtenir d'excellents ajustements aux deux conditions de résolutions et sur toute la gamme angulaire. Enfin, la figure 3.15 montre à un  $Q$  donné la qualité du traitement pour toutes les hydratations.

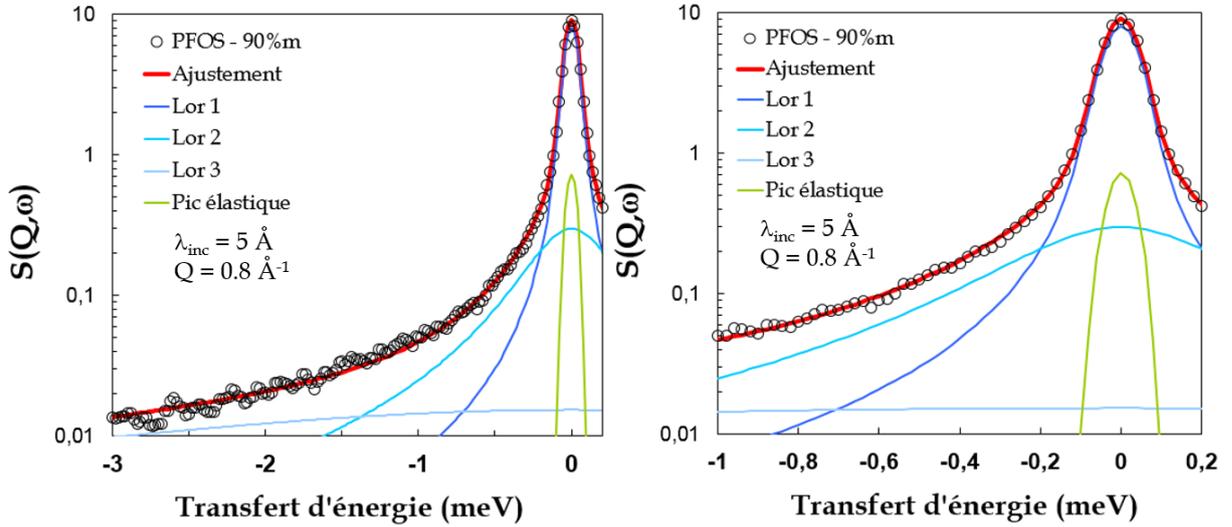


FIGURE 3.13 – Spectre quasi-élastique d'un PFOS 90% ajusté avec trois lorentziennes à  $5 \text{ \AA}$ . Ce spectre est représenté sur une gamme étendue en énergie  $[-3 : 0,2] \text{ meV}$ , et sur une gamme restreinte  $[-1 : 0,2] \text{ meV}$  pour se focaliser sur la composante étroite.

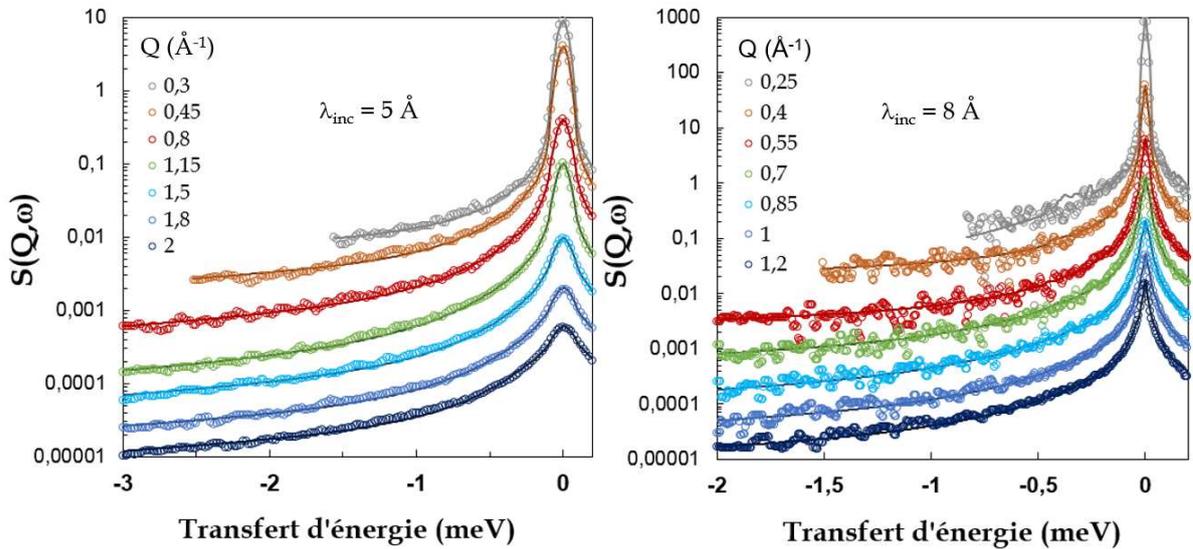


FIGURE 3.14 – Dépendance en  $Q$  du spectre quasi-élastique d'un PFOS 90%. Les ajustements (utilisant trois lorentziennes et un pic élastique) sont représentés par des lignes continues à  $5$  et  $8 \text{ \AA}$ . Les données ajustées ont été décalées arbitrairement en intensité, et celles à  $8 \text{ \AA}$  ne sont représentées que jusqu'à  $-2 \text{ meV}$  pour une meilleure lisibilité.

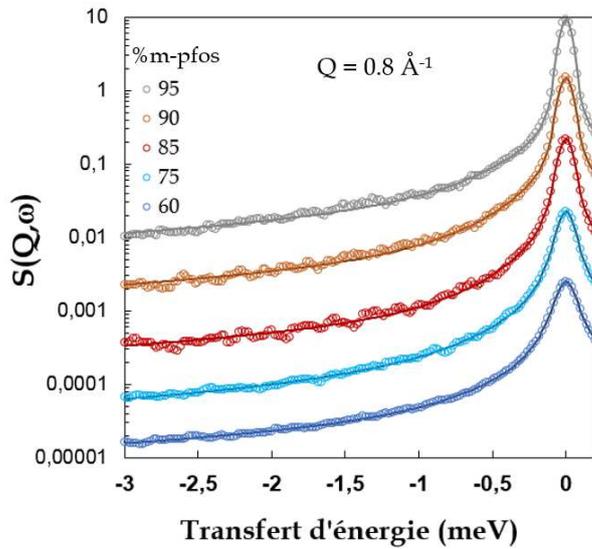


FIGURE 3.15 – Evolution du spectre quasi-élastique du PFOS à  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$ , en fonction de la concentration en tensioactif. Les ajustements sont effectués avec l'équation 3.1 et sont représentés en lignes continues.

**Composantes dynamiques.** On voit sur la figure 3.16 que les trois composantes quasi-élastiques sont très similaires dans le PFOS et l'Aquivion, avec des valeurs de  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  presque identiques, et une évolution en  $Q$  de  $\Gamma_1$  comparable à celle obtenue dans l'Aquivion. Les intégrales quasi-élastiques évoluent également de manière comparable dans les deux systèmes.

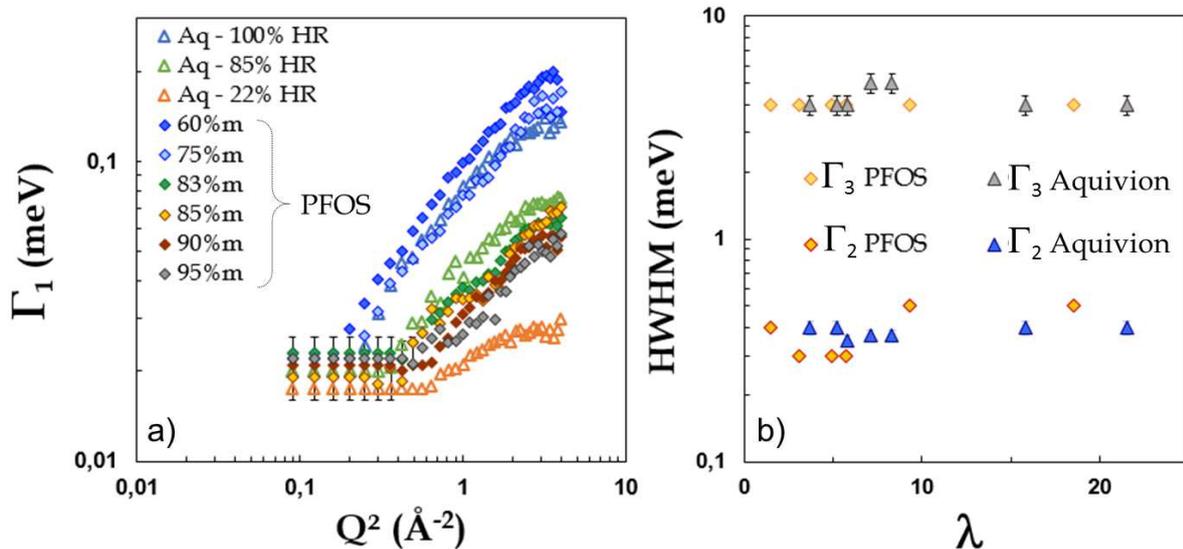


FIGURE 3.16 – Evolution de a)  $\Gamma_1$ , b)  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  en fonction de l'hydratation. a) Pour une meilleure lisibilité, seule  $\Gamma_1$  obtenue à  $5 \text{ \AA}$  est représentée. Les largeurs des 3 composantes Lorentziennes sont comparées à celles de l'Aquivion.

On remarque cependant (figure 3.17 a) une différence dans l'évolution de l'intégrale quasi-élastique, avec une bosse centrée autour de  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ , d'autant plus marquée que l'hydratation diminue. La position de cette bosse correspond à celle du pic cristallin du PFOS (distance inter-chaîne). Il est connu qu'un tel pic cohérent peut entraîner une modification du signal quasi-élastique ("De Gennes narrowing"), et par conséquent l'ajustement

de l'intégrale est fait en excluant cette gamme angulaire ( $1 \text{ \AA}^{-1} - 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>11</sup>. Si cette bosse est bien due au pic cristallin du PFOS, on n'explique pas pourquoi elle n'est pas présente dans l'Aquivion (qui possède un pic cristallin à la même position et d'intensité comparable).

L'intensité élastique déduite des ajustements est représentée figure 3.17 b. Le signal décroît fortement à cause du facteur de DW. On retrouve globalement le facteur de structure du PFOS avec un pic cristallin centré vers  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ , et une intensité importante à petits  $Q$  ( $Q^2 < 0,04 \text{ \AA}^{-2}$ ), correspondant aux pics de Bragg. Étonnamment, l'intégrale quasi-élastique n'est pas affectée à petits  $Q$ .

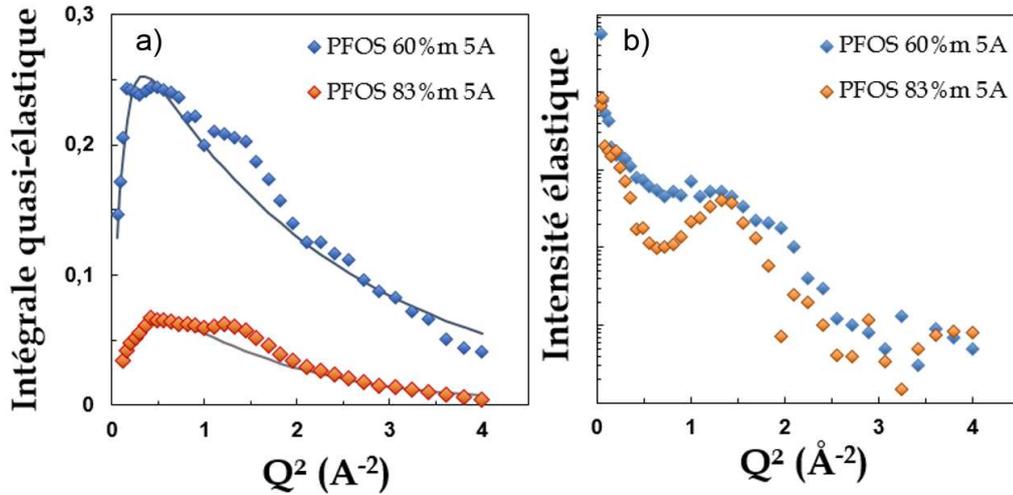


FIGURE 3.17 – a) Intégrale quasi-élastique de la composante étroite à  $5 \text{ \AA}$ , à deux états d'hydratation. L'ajustement est représenté en trait plein. b) Intensité élastique correspondante.

**Analyse quantitative.** On utilise la même méthode que dans l'Aquivion, en ajustant  $\Gamma_1$  avec le modèle de Hall et Ross [144] (figure 3.18), et l'intégrale de la lorentzienne étroite avec un EISF gaussien (figure 3.17 b). La figure 3.19 compare l'évolution du coefficient de diffusion  $D_{H\&R}$ , du temps élémentaire  $\tau$  et de la taille de confinement  $2\sigma$ , extraits en fonction de  $\lambda$  dans le PFOS et l'Aquivion.

- Les valeurs absolues de tous les paramètres sont du même ordre de grandeur dans les deux matériaux.
- Leurs dépendances en fonction de la variable locale  $\lambda$  sont identiques : forte augmentation (*diminution*) du coefficient de diffusion (*temps élémentaire*) lorsque l'hydratation augmente.

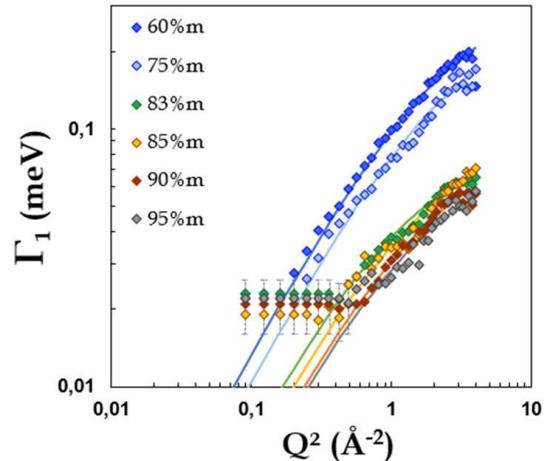


FIGURE 3.18 – Evolution de  $\Gamma_1$  en fonction de  $Q^2$  des échantillons de PFOS. L'ajustement de  $\Gamma_1$  avec le modèle de Hall et Ross [144] est représenté en trait plein.

11. Cet effet rend impossible l'obtention d'une valeur du facteur de Debye-Waller à  $8 \text{ \AA}$ , car les valeurs de  $Q$  accessibles sont trop petites. Il sera déterminé à  $5 \text{ \AA}$ , puis injecté à  $8 \text{ \AA}$  afin d'obtenir  $\sigma_{I_{qel-8\text{\AA}}}$ .

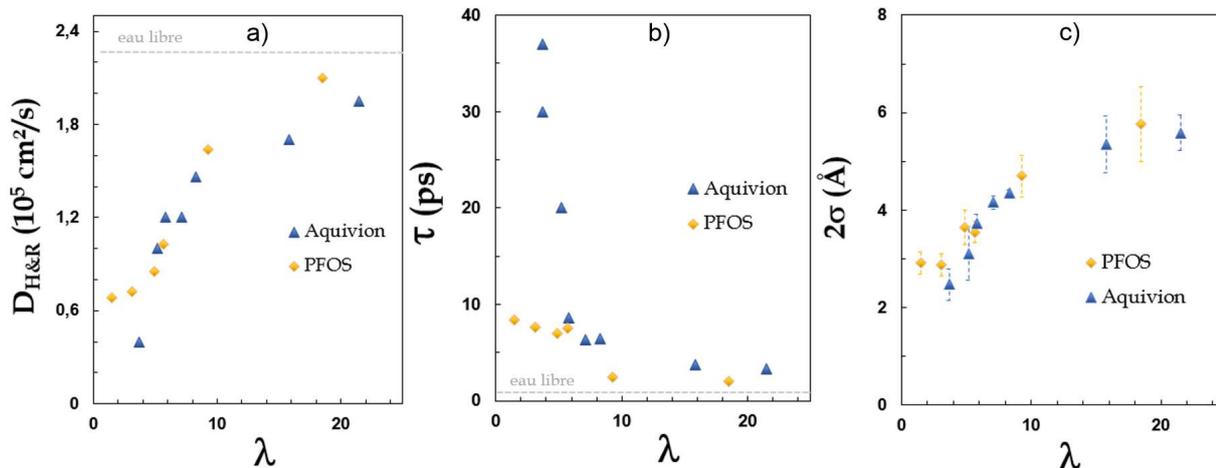


FIGURE 3.19 – Comparaison des paramètres de la dynamique rapide dans le PFOS et l’Aquivion. Evolution a) du coefficient de diffusion b) du temps de saut élémentaire et c) de la taille de confinement en fonction de  $\lambda$ . La taille de confinement,  $2\sigma$ , est la moyenne des tailles obtenues par l’ajustement de l’intégrale quasi-élastique et la position du plateau de confinement.

- La dynamique se développe dans des tailles de confinement similaires. La taille dynamique des domaines de diffusion localisée est fortement impactée par le confinement structural à faible hydratation, et sature à grands  $\lambda$  ( $2\sigma$  5 – 6 Å).

Ces résultats indiquent qu’à cette échelle de temps et d’espace, la dynamique de l’eau confinée entre deux lamelles de PFOS très chargées (500 g/eq) ou dans la phase ionique d’une PFSA (790 g/eq) est très similaire.

Toutefois, à faible hydratation ( $\lambda \leq 5$ ) de faibles différences apparaissent entre les deux systèmes : 1) le coefficient de diffusion est légèrement plus élevé dans le PFOS, 2)  $\tau$  est plus petit et 3) la taille de confinement dynamique,  $2\sigma$ , est aussi légèrement plus grande dans le PFOS (tout comme la taille de confinement structural, figure 3.8), et tend vers un plateau pour  $2\sigma = 3$  Å, taille de la molécule d’eau. La dynamique de l’eau est donc légèrement plus rapide dans le PFOS à très faible hydratation, avec une tendance à atteindre un régime de plateau, tandis que dans cette zone la mobilité du proton dans l’Aquivion est très sensible et décroît fortement avec  $\lambda$ . Cette ”saturation” de la dynamique locale à très faible hydratation dans le PFOS pourrait résulter du taux de charge plus élevé, favorisant la migration surfacique des hydronium d’une tête sulfonique à l’autre. Le facteur limitant ne serait plus alors le confinement géométrique mais la distance de séparation inter-chaînes.

*Remarque :* Il faut aussi considérer la nature intrinsèquement anisotrope de la phase lamellaire, et le fait que toutes les grandeurs ici sont moyennées dans la direction perpendiculaire et parallèle aux lamelles. Cette approche isotrope ne permet pas de décrire le détail du processus de diffusion pour des confinements  $< 3$  Å. L’étude de la dynamique de l’eau dans des phases lamellaires mono-domaines serait de ce point de vue un complément intéressant.

Les valeurs de  $D_{H\&R}$ ,  $\tau$ ,  $2\sigma$ ,  $\langle u \rangle^2$ ,  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  sont reportées dans le tableau 3.4.

%m PFOS	$\lambda$	$2\sigma$ ( $\text{\AA}$ )	$D_{\text{H\&R}}$ ( $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\tau$ (ps)	$\langle u^2 \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Gamma_2$ (meV)	$\Gamma_3$ (meV)
95	1.5	$2.9 \pm 0.2$	$0.68 \pm 0.10$	$8.4 \pm 0.8$	$0.9 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.04$	$4 \pm 0.4$
90	3.1	$2.9 \pm 0.2$	$0.72 \pm 0.10$	$7.6 \pm 0.7$	$1.6 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
85	4.9	$3.7 \pm 0.3$	$0.85 \pm 0.10$	$7 \pm 0.5$	$1.4 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
83	5.7	$3.6 \pm 0.2$	$1.03 \pm 0.10$	$7.5 \pm 0.6$	$2.1 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.03$	$4 \pm 0.4$
75	9.3	$4.7 \pm 0.4$	$1.64 \pm 0.05$	$2.4 \pm 0.3$	$1.0 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.05$	$4 \pm 0.4$
60	18.5	$5.8 \pm 0.8$	$2.10 \pm 0.05$	$2 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.05$	$4 \pm 0.4$

TABLEAU 3.4 – Paramètres de la dynamique rapide issus des ajustements tri-lorentziens et de l'utilisation du modèle de diffusion par saut, et d'un EISF gaussien.

### 3.3.3 La dynamique lente

Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il existe une diffusion à longue distance et une dynamique lente par sauts dans les membranes PFSA. Les signaux quasi-élastiques correspondants sont observables sur IN16. Nous avons par conséquent mesuré le PFOS sur IN16 en variant la concentration de 47%*m* à 95%*m*. Cependant, la statistique de comptage s'est révélée insuffisante<sup>12</sup> avec un signal quasi-inexistant dès  $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons tout de même pu valider l'existence d'un signal quasi-élastique dans cette gamme d'énergie (quelques  $\mu\text{eV}$ ), quelle que soit l'hydratation.

#### 3.3.3.1 Mesures sur IN16 B

Très récemment (Juillet 2013), l'étude de la dynamique à faibles transferts d'énergie dans le PFOS a pu être poursuivie sur le nouveau spectromètre IN16 B<sup>13</sup>, qui remplace IN16. La résolution expérimentale est quasiment identique à celle d'IN16 ( $\sim 1 \mu\text{eV}$ ) mais la gamme d'énergie accessible est doublée ( $\pm 30 \mu\text{eV}$ ) et le flux de neutrons considérablement augmenté (la statistique est améliorée d'un facteur 10 environ par rapport à IN16). La figure 3.20 compare les spectres quasi-élastiques d'un PFOS 90%*m* mesurés sur IN16 et IN16 B. La qualité des spectres est grandement améliorée (figure 3.20), et le signal quasi-élastique est obtenu jusque  $Q = 1,79 \text{ \AA}^{-1}$ . Le gain sur la gamme en énergie est également très important puisqu'il permet de déterminer beaucoup plus précisément la largeur du signal quasi-élastique à petits  $Q$  (crucial pour la détermination de  $D_{ld}$  avec le modèle gaussien).

12. L'étude a été limitée par le temps de comptage disponible pendant les 10 jours de notre campagne expérimentale : il fallait compter environ 20h par échantillon.

13. Nous avons étrenné IN16 B en y réalisant la première expérience officielle, en collaboration avec B. Frick.

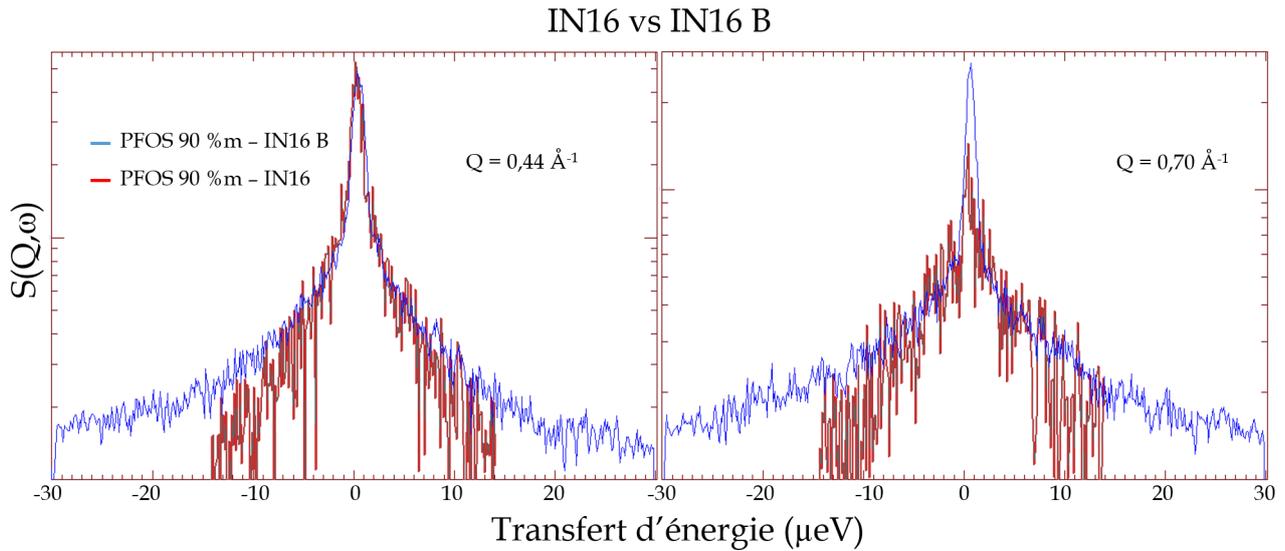


FIGURE 3.20 – Comparaison des spectres quasi-élastiques du PFOS 90%*m* mesurés sur IN16 (rouge) et IN16 B (bleu).

### 3.3.3.2 Spectres QENS à température ambiante

La figure 3.21 présente l'évolution du signal quasi-élastique en fonction de  $Q$  du PFOS à 3 concentrations (95, 90 et 85 % $m_{PFOS}$ , phase lamellaire  $1, 5 < \lambda < 5$ ), comparé à celui de l'Aquivion hydraté à 52% HR ( $\lambda \sim 5$ ).

La figure 3.21 permet de faire trois observations :

1. Il existe dans le PFOS un signal quasi-élastique dans cette gamme d'énergie.
2. A petits et moyens  $Q$  (jusqu'à  $1,07 \text{ \AA}^{-1}$ ), les spectres du PFOS 85 et 90%*m* et de l'Aquivion sont très similaires. On observe un élargissement en  $Q$  du signal quasi-élastique, ce qui traduit l'existence d'un signal diffusif. A plus grands  $Q$ , la statistique n'est pas suffisante pour pouvoir trancher sur l'existence d'un signal étroit.
3. La forme du signal dans le PFOS 95%*m* semble différent : il existe clairement un signal très étroit (environ  $3 \mu eV$ ) qui se maintient à grands  $Q$ . La largeur apparente est similaire à celle du signal observé à grands  $Q$  dans le Nafion et l'Aquivion, et attribué aux sauts lents de protons.

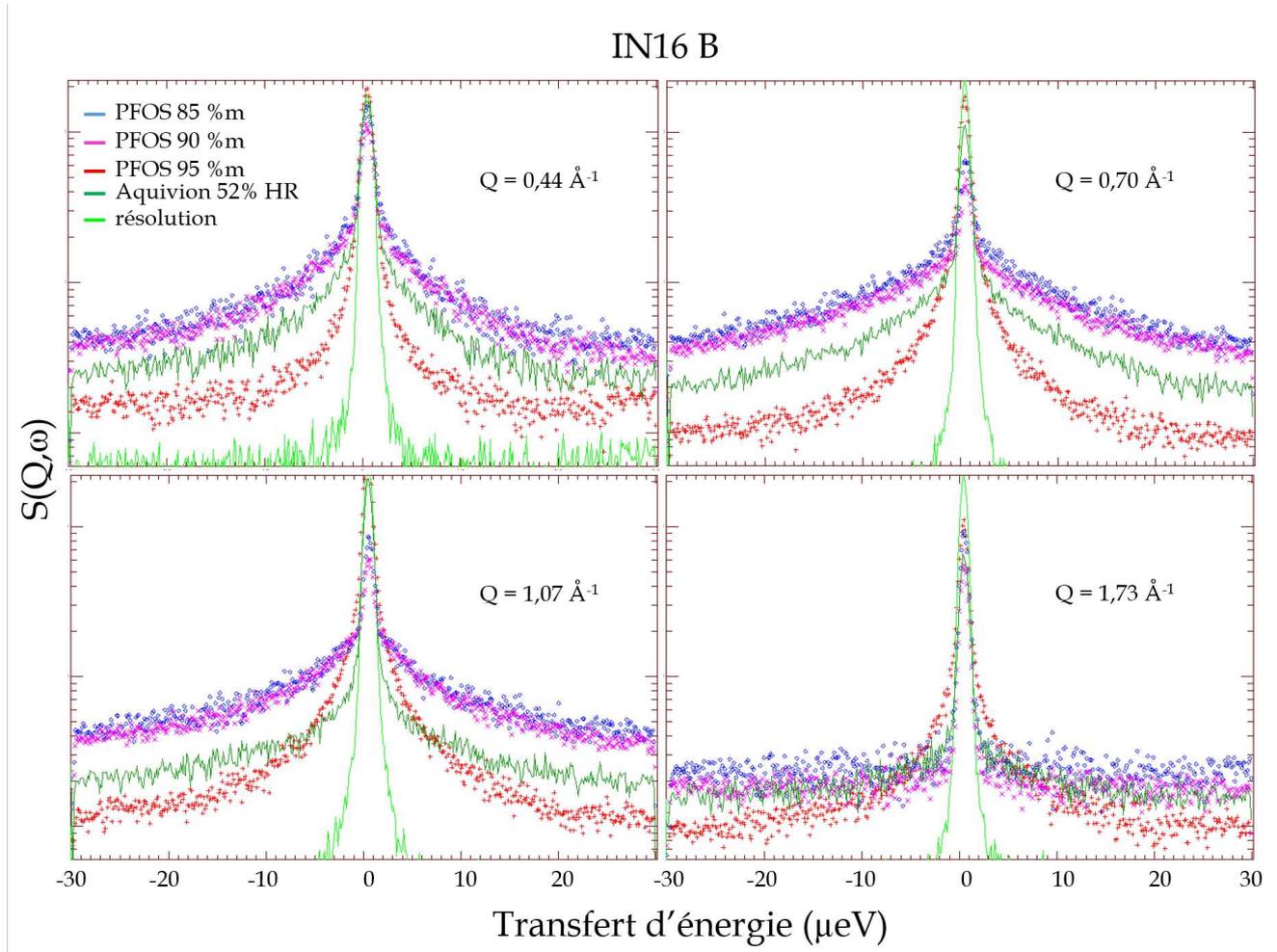


FIGURE 3.21 – Evolution des spectres quasi-élastiques mesurés sur IN16B en fonction de  $Q$ . On compare les PFOS 95% $m$ , 90% $m$ , 85% $m$  et l’Aquivion 52% HR. La résolution expérimentale est également représentée (vert clair).

### 3.3.3.3 Mesures en température

IN16 B permet d’effectuer des ”Inelastic Fix Windows Scan” (IFWS) : ce sont des mesures inélastiques effectuées à différents transferts d’énergies (typiquement  $\Delta E = 1, 3, 5, 7, 9$  et  $11 \mu eV$ ), sur une large gamme de température (2 - 295 K) et toute la plage angulaire accessible ( $0,44 - 1,79 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ces mesures permettent dans certains cas de découpler les différents mécanismes dynamiques. Ainsi, la fenêtre en température dans laquelle évolue un processus localisé est non dispersive en  $Q$ , au contraire d’un mécanisme diffusif [193]. Dans le cas du PFOS comme de l’Aquivion, les IFWS offrent donc un moyen peu coûteux en temps<sup>14</sup> de vérifier l’existence de deux populations distinctes de protons :

1. Les *protons dits lents* donnent un signal QENS observable à très faibles transferts d’énergie ( $\text{HWHM} < 3 \mu eV$ ) et à grands  $Q$  ( $> 1 \text{ \AA}$ ). Ce signal ne devrait donc pas être détecté dans un IFWS réalisé à  $\Delta E \geq 3 \mu eV$ .
2. Les *protons rapides diffusifs* donnent un signal détectable principalement à petits

14. 15 heures de comptage pour une rampe en température complète, de l’ambiante à 2 K.

et moyens  $Q$  sur une gamme plus étendue de transfert d'énergie.

La figure 3.22 montre l'évolution en fonction de  $Q$  des IFWS mesurés à  $\Delta E = 1$  et  $3 \mu eV$ .

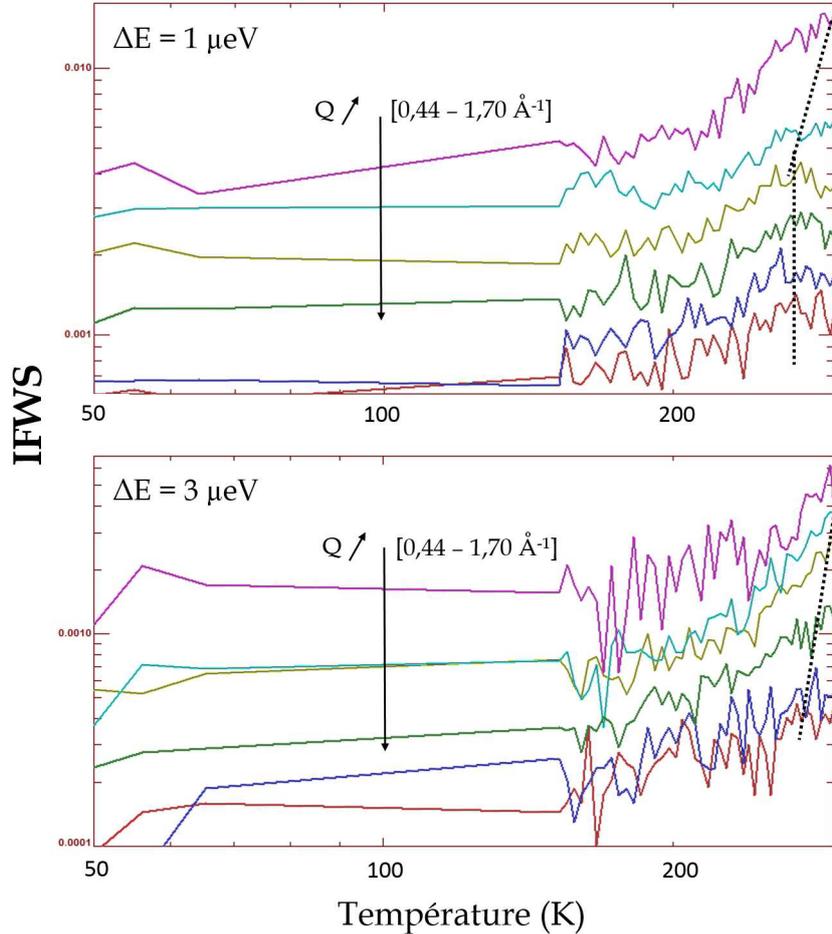


FIGURE 3.22 – *Inelastic Fix Windows Scan* du PFOS 95%*m* mesuré à des transferts d'énergie de 1 et 3  $\mu eV$ . Les spectres sont décalés arbitrairement pour chaque valeur de  $Q$  pour une meilleure lisibilité. La ligne en pointillé met en évidence les composantes dispersives et non dispersives en  $Q$ .

A  $\Delta E = 1 \mu eV$ , on observe un signal non dispersif aux grandes valeurs de  $Q$ . A  $\Delta E = 3 \mu eV$ , il n'y a plus de signal non dispersif. Ces observations sont compatibles avec l'existence d'un processus de saut localisés et lents (dont la HWHM est  $< 3 \mu eV$ ), similaire à celui présent dans l'Aquivion.

On observe également l'existence d'un signal dispersif, d'autant plus présent à grands  $Q$  que le transfert d'énergie augmente. Ce signal est compatible avec un mécanisme diffusif.

La plupart des mécanismes se situe hors de la fenêtre en température. De plus, pour les grands transferts d'énergie, les maxima deviennent généralement plus larges, d'intensités plus faibles, et sont observés à plus haute température [193]. Il sera donc important de réitérer ces mesures à plus haute température (et améliorer la statistique) pour compléter l'étude. Les mesures indiquent déjà l'existence des mécanismes lent et diffusifs.

### 3.3.3.4 Analyse des données QENS.

**PFOS 85%*m* et 90%*m*.** On ajuste les données d'IN16 B de ces échantillons avec le modèle gaussien. Dans un premier temps, on utilise les paramètres de la dynamique rapide déterminés dans l'analyse tri-lorentzienne ( $D_{H\&R}$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ). Le coefficient de diffusion à longue distance ( $D_{ld}$ ) est alors extrait à  $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$  sur IN16 B ( $D_{H\&R}$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$  impactent peu le signal quasi-élastique à  $0,44 \text{ \AA}^{-1}$ ). Une fois  $D_{ld}$  déterminé on cherche à optimiser le jeu de paramètres  $D_{loc}$ ,  $\sigma$ , et  $\tau_{mi}$ , en ajustant  $\Gamma_1$  obtenue par l'analyse tri-lorentzienne (sur IN5), avec le modèle gaussien<sup>15</sup> (figure 3.23). On vérifie alors que la valeur de  $D_{ld}$  déterminée précédemment sur IN16 B à  $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$  n'a pas changé avec le nouveau jeu de paramètres, et on ajuste les spectres sur toute la gamme angulaire. On est *in fine* obligé d'ajouter une composante Lorentzienne étroite, d'environ  $3 \mu\text{eV}$  de largeur, dont l'intensité augmente avec  $Q$ , pour ajuster correctement les spectres. L'ajustement devient alors très bon (figure 3.24).

Pour les deux concentrations en PFOS, on obtient une valeur finale de  $D_{ld}$  égale à  $0,27 \pm 0,02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**PFOS 95%*m*.** Il est possible d'ajuster correctement les spectres QENS du PFOS 95%*m* sur toute la gamme angulaire, avec une Lorentzienne de largeur fixe égale à  $3 \mu\text{eV}$ . Cependant l'évolution de l'intégrale quasi-élastique correspondante n'est pas compatible avec un processus de sauts lents et localisés (constante, au facteur de DW prêt). Il existe donc au moins deux processus différents, ce qui est cohérent avec les IFWS mesurés, où l'on a observé la présence d'un mécanisme diffusif et d'un autre mécanisme non-diffusif.

On ajuste les spectres QENS avec le modèle gaussien :  $D_{ld}$  est déterminé à  $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ . On trouve  $0,07 \pm 0,01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . On ajoute une composante étroite pour ajuster les données correctement à grands  $Q$ .

La figure 3.25 compare les valeurs de  $D_{ld}$  obtenues pour le PFOS à celles de l'Aquivion. L'eau diffuse plus rapidement à longue distance (de l'ordre du  $nm$ ) dans la phase lamellaire de tensioactif que dans l'Aquivion à  $\lambda \sim 3 - 4$ . On peut attribuer ce résultat à une tortuosité moindre dans le PFOS ou au taux de charge plus important. Ces résultats sont très intéressants et montrent la nécessité de prolonger cette étude sur IN16 B en couplant QENS et IFWS sur une gamme complète d'hydratation, et en procédant à une analyse gaussienne complète.

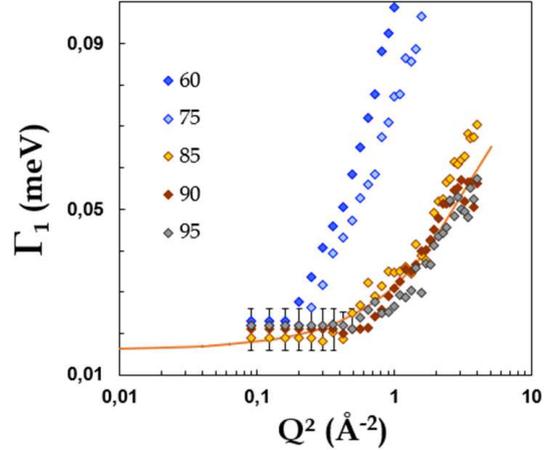


FIGURE 3.23 – Ajustement de la composante étroite, obtenue par l'analyse tri-lorentzienne, du PFOS 90%*m* avec le modèle gaussien.

15. Se référer à l'annexe B pour les détails de l'analyse.

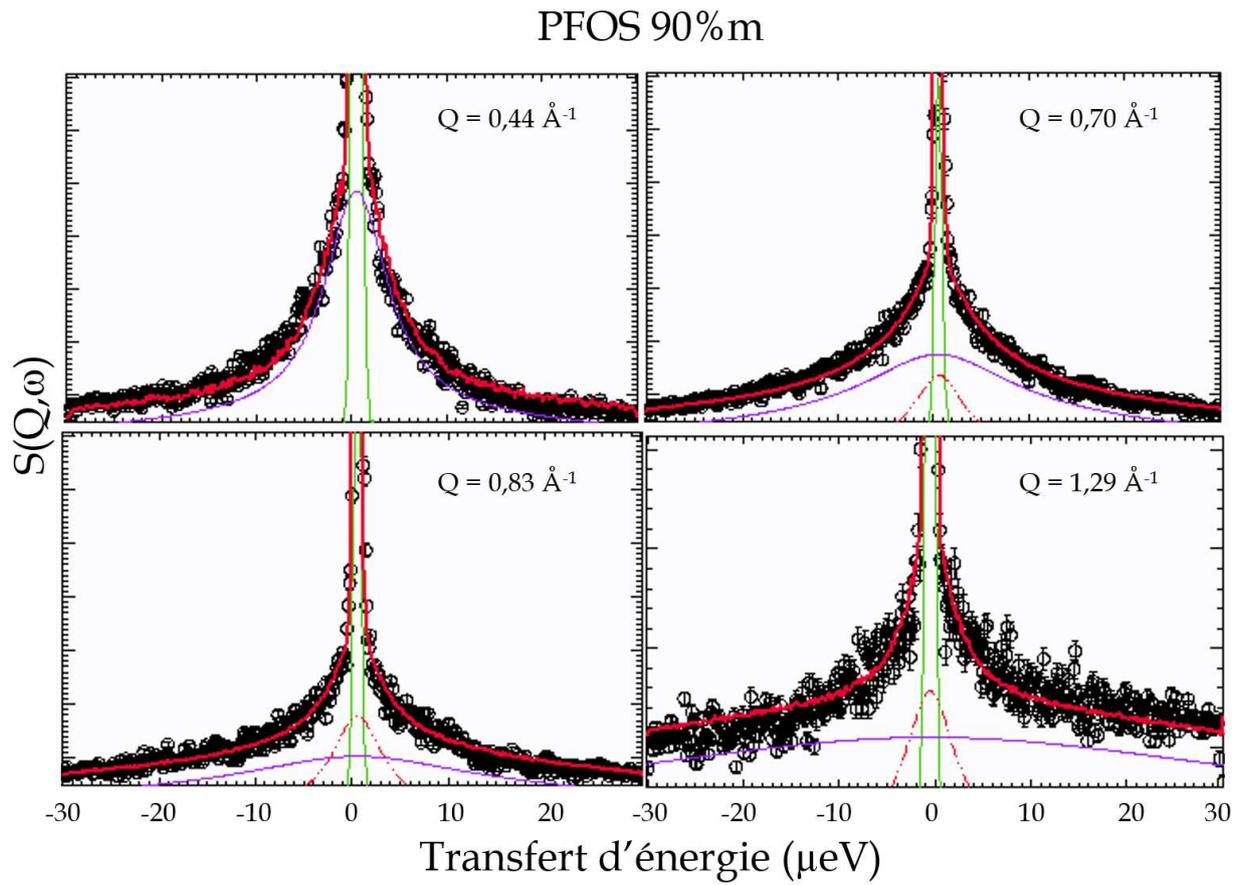


FIGURE 3.24 – Evolution des spectres quasi-élastiques mesurés sur IN16B en fonction de  $Q$ . On compare les PFOS 95, 90, 85%<sub>m</sub> et l'Aquivion 52% HR. La résolution expérimentale est également représentée.

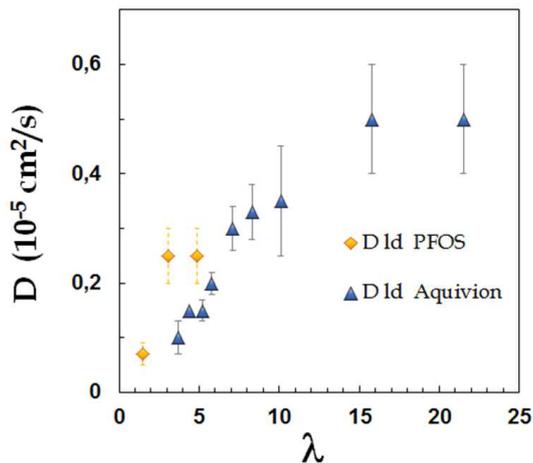


FIGURE 3.25 – Comparaison de  $D_{lid}$  obtenu avec le modèle gaussien dans le PFOS et l'Aquivion.

### 3.3.4 Interprétations et discussions

#### 3.3.4.1 Apport des simulations numériques

**Chaînes pendantes de PFSA.** Il n'existe qu'une seule étude de simulations numériques dédiée à l'étude de l'aggrégation de chaînes pendantes, similaire à notre approche de

matériaux modèles : en 2013, Venkatnathan *et al* [170] modélisent des solutions aqueuses de chaînes pendantes de type Dow, Aciplex et Nafion. Ils obtiennent des morphologies lamellaires à  $\lambda = 3$  (figure 3.26). Les coefficients de diffusion de l'eau sont très peu différents d'un système à un autre. Par contre, les coefficients de diffusion de l'hydronium diffèrent selon la longueur des chaînes pendantes : la mobilité est plus élevée dans les chaînes Dow que dans les chaînes Aciplex et Nafion. Les auteurs attribuent ce résultat à la morphologie de la chaîne carbonée :

- elle est plus longue et plus rigide dans l'Aciplex, ce qui réduit la mobilité dans les domaines hydrophiles,
- elle est plus longue et plus mobile dans le Nafion, ce qui crée, à haute hydratation, des domaines sphériques contenant 5 ou 6 molécules d'eau et un hydronium fortement lié au groupe sulfonique (figure 3.27).

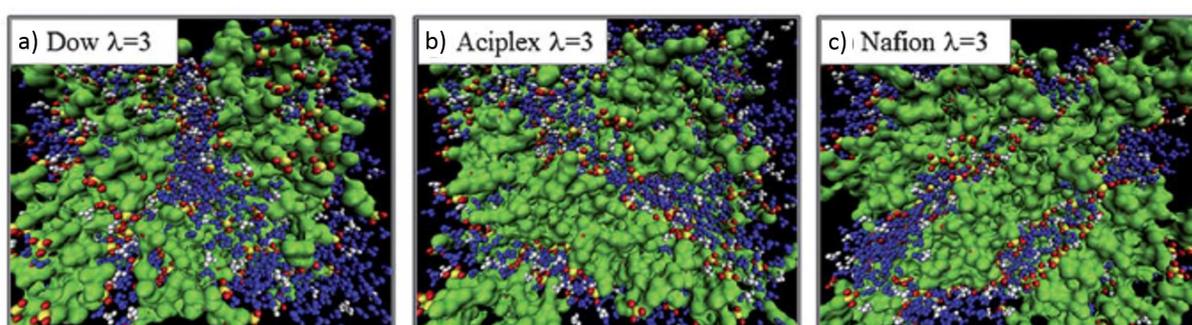


FIGURE 3.26 – Vues en perspective du mélange eau / chaîne pendante a) Dow, b) Aciplex et c) Nafion à  $\lambda = 3$  et 300 K (eau - bleu, hydronium - blanc, carbone - vert, soufre - jaune, oxygène - rouge) [170].

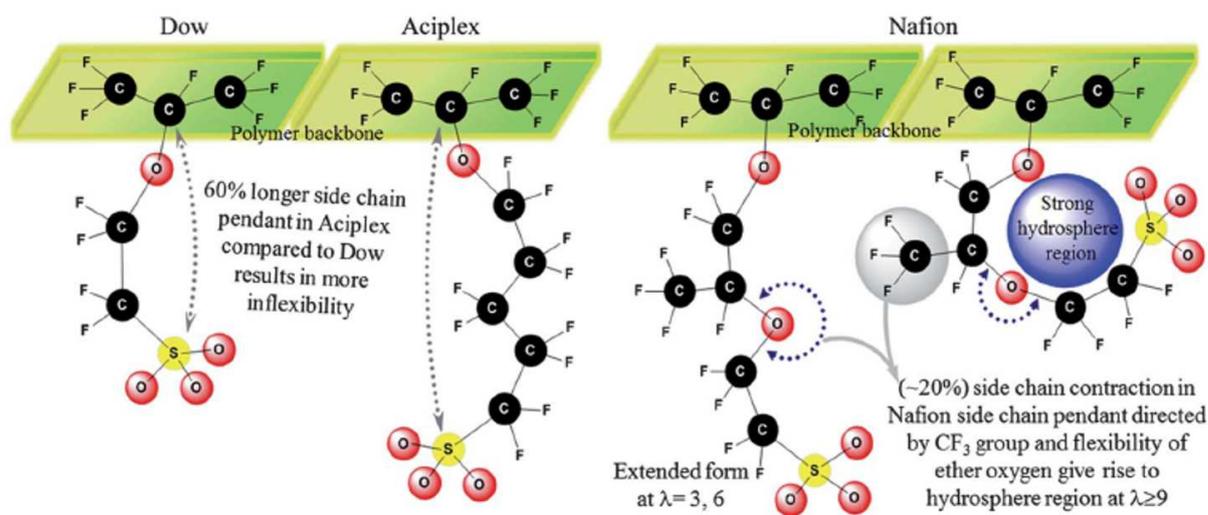


FIGURE 3.27 – Chaînes pendantes des membranes Dow, Aciplex et Nafion [170].

Nous avons comparé nos coefficients de diffusion  $D_{H\&R}$  et  $D_{Id}$  du PFOS aux valeurs de  $D_{H_2O}$  des simulations numériques (figure 3.28). On observe un bon accord entre  $D_{H_2O}$

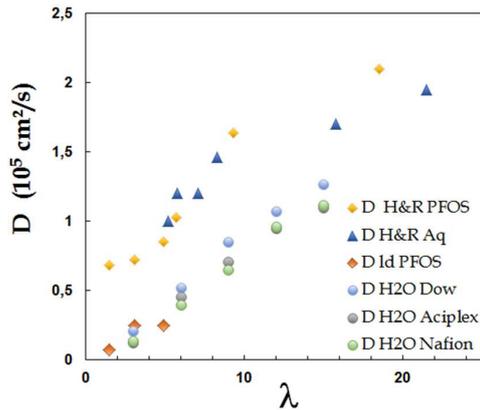


FIGURE 3.28 – Comparaison du coefficient de diffusion localisé,  $D_{H\&R}$  obtenu avec l'analyse tri-lorentzienne dans le PFOS et l'Aquivion, du coefficient à longue distance  $D_{ld}$  obtenu avec le modèle gaussien, et du coefficient de diffusion de l'eau obtenu par simulations numériques [170] dans les systèmes de chaînes pendantes de membranes Dow, Aciplex et Nafion.

et  $D_{ld}$  à faible hydratation, ce que nous avons déjà constaté dans les membranes (figure 2.49b, chapitre 2). A forte hydratation, les valeurs théoriques restent inférieures à  $D_{H\&R}$ .

**Le PFOS.** Le Groupe Théorie du SPram a récemment initié une étude des propriétés structurales et dynamiques du PFOS par des simulations de dynamique moléculaire (thèse de S. Hanot dirigée par S. Mossa). Le squelette de la chaîne est coarse-grainé (une entité pour chaque  $CF_2$  ou  $CF_3$ ), tandis que les molécules d'eau et les ions hydronium sont explicites (modèle TIP3P), ce qui permet d'évaluer les fonctions de corrélation et extraire les paramètres de la dynamique. Le potentiel employé est :

$$E = E_{liaison} + E_{angle} + E_{dièdre} + E_{Lennard-Jones} + E_{Coulomb}$$

La figure 3.29 montre les  $S(Q)$  et les phases de PFOS obtenus en fonction de l'hydratation. Les  $S(Q)$  des phases lamellaires et micellaires sont bien reproduits (spectres expérimentaux : figure 3.1). On observe également sur la figure 3.29 d'un ordre de type hexagonal.

Les simulations (potentiels / trajectoires) sont en cours d'optimisation. Une fois le diagramme de phase du PFOS reproduit, il sera possible de générer les trajectoires et calculer les fonctions de diffusion  $S(Q, \omega)$ . L'objectif sera ensuite de les comparer directement (après convolution avec une résolution gaussienne) à nos données QENS.

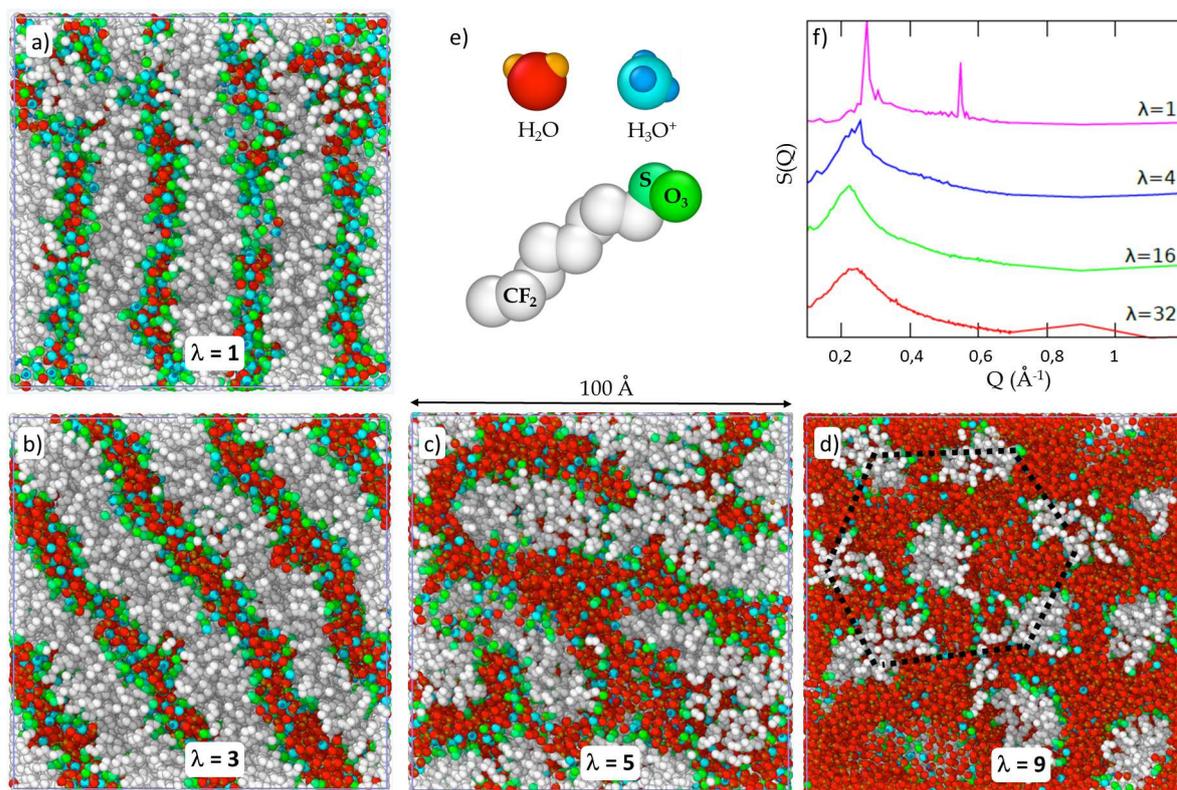


FIGURE 3.29 – *a-d*) Coupe morphologique de la phase de PFOS formée en fonction de l'hydratation ( $\lambda = 1$  à 9). Les lignes en pointillé mettent en évidence la phase hexagonale. *e*) Définition des entités coarse-grainées. *f*)  $S(Q)$  obtenus sur toute une plage d'hydratation ( $\lambda = 1$  à 16). *Courtoisie de S. Hanot.*

### 3.3.4.2 Dynamique de l'eau à l'échelle du micron

Nous avons mesuré par RMN à gradients de champs pulsés le coefficient d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , dans le PFOS en fonction de l'hydratation.  $D_s$  est représenté en fonction de  $\lambda$  (figure 3.30 a) et  $\phi_{v\text{ eau}}$  (figure 3.30 b).

Dans la représentation en  $\lambda$  (figure 3.30 a), on note que  $D_s$  augmente avec le taux de charge des différents matériaux : la dynamique est plus rapide dans le PFOS. Toutefois, à cette échelle de mesure ( $ms - \mu m$ ) il est probable que la variable locale ne soit pas la plus pertinente. Lorsque  $D_s$  est représenté en fonction de  $\phi_{v\text{ eau}}$  (figure 3.30 b), on observe une courbe maîtresse pour tous les systèmes. En particulier, à très faible hydratation, le coefficient de diffusion de l'eau à l'échelle du micron dans la phase lamellaire de PFOS n'est pas supérieur à celui des membranes (il est peut-être même plus petit). Il est important de rappeler que le PFOS ne forme pas un mono-domaine lamellaire. Il est formé de plusieurs domaines organisés de manière isotrope. Comme dans les PFSA, il doit exister des joints de grains assurant la connexion entre les domaines lamellaires. La connectivité, qui restreint la diffusion à longue distance, semble contrôler au final la diffusivité, davantage que l'ordre local.

*Remarque :* Nous avons vu qu'il est possible d'orienter par cisaillement la phase lamellaire du PFOS, il serait intéressant de mesurer le  $D_s$  dans la direction des lamelles et perpendiculairement aux lamelles.

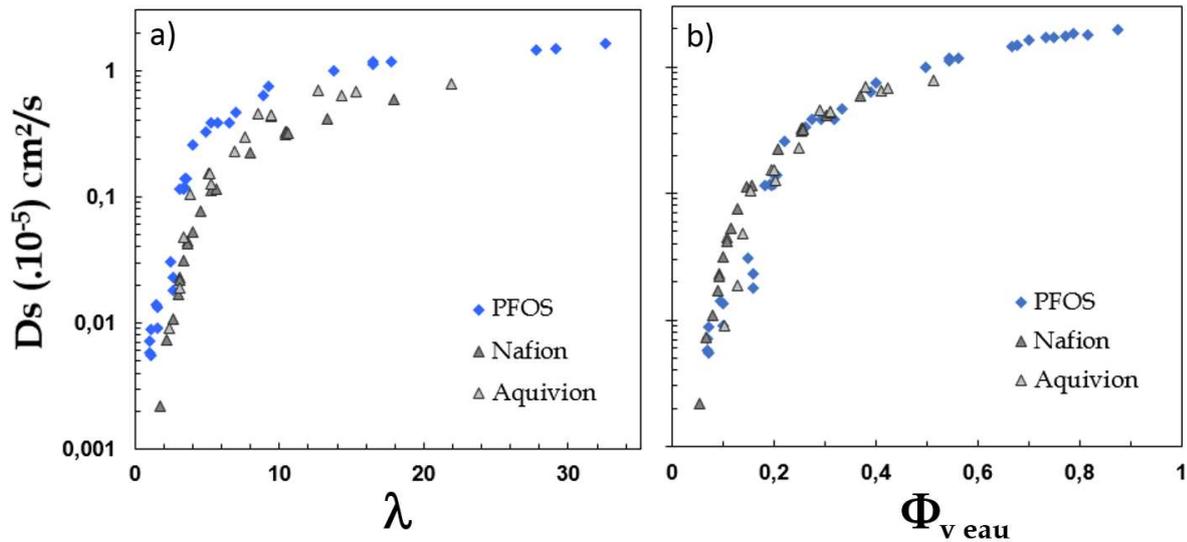


FIGURE 3.30 – Evolution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , mesuré par RMN à gradients de champs pulsés, en fonction de a)  $\lambda$  et b)  $\phi_{v \text{ eau}}$ , du PFOS, du Nafion et de l'Aquivion.

### Résumé et conclusions

Le choix des systèmes auto-assemblés de PFOS comme systèmes modèles est tout-à-fait pertinent. L'analyse tri-lorentzienne des données QENS permet de comparer avec précision les mécanismes diffusifs dans les membranes commerciales et les phases organisées de tensioactif. Nous avons vu que la dynamique locale rapide ( $D_{H\&R}$ ) est très proche de celle de l'Aquivion. A faible hydratation le confinement est plus fort dans l'Aquivion et la mobilité locale chute plus rapidement. La diffusion à l'échelle nanométrique ( $D_{ld}$ ) est également un peu plus efficace dans la phase lamellaire de PFOS. A l'échelle micrométrique, la grande similitude entre le  $D_s$  des PFSA et du PFOS peut s'expliquer par la très bonne connectivité des PFSA qui compense la dynamique nanométrique plus lente.

Les IFWS appuient l'observation d'un mécanisme de sauts localisés et lents, en sus de la diffusion rapide, dans le PFOS comme dans l'Aquivion. Ces résultats sont à confirmer avec une étude systématique à plus haute température.

L'analyse de la dynamique multi-échelle de l'eau dans un mono-domaine orienté sera un complément intéressant, notamment pour éliminer les problèmes de connectivité inter-domaines dans le PFOS et évaluer l'anisotropie de diffusion entre deux plans perfluorosulfonés.

## 3.4 L'ensemble des tensioactifs

Une étude systématique couplant caractérisation structurale et dynamique multi-échelle de l'eau a été initiée sur l'ensemble des tensioactifs présenté dans le tableau 3.1.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffusion de rayons-X sur la ligne ID-2 de l'ESRF, et une caméra de laboratoire. Les mesures QENS ont été faites sur IN5 à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  uniquement. Par conséquent, on ne présentera dans cette partie qu'une analyse phénoménologique à une seule Lorentzienne de la dynamique locale.

### 3.4.1 Caractérisation structurale

#### 3.4.1.1 Spectres SAXS

La figure 3.31 présente les spectres SAXS des différents matériaux :

- le PFHS : il possède une structure très similaire à celle du PFOS avec la présence des phases micellaires, hexagonales et lamellaires,
- la CP : nous n'avons pas observé de phases intermédiaires entre la solution micellaire à faible concentration en tensioactif, et le gel en phase lamellaire à forte concentration ( $> 69\%m$ ),
- l'oligomère : il possède une structure plus complexe, avec la superposition d'une phase lamellaire bien définie et d'une structure moins bien organisée (pic de corrélation large),
- le copolymère : il forme également une phase lamellaire à faible  $\lambda$ . A haute hydratation, sa structure est semblable à celle d'un Nafion.

Tous ces systèmes perfluorosulfonés ont un point commun : ils forment une phase lamellaire à forte concentration en tensioactif.

*Remarque* : Le spectre SAXS de la CP concentrée à 83% présente une extinction du premier ordre. L'extinction du premier ordre d'une phase lamellaire a déjà été observée [194], et est expliquée par des modulations d'intensités dues aux facteurs de formes des bicouches. En chauffant cet échantillon, les lamelles se réarrangent légèrement, la position du premier ordre se décale, et on voit le pic sortir du minimum du facteur de forme (figure 3.32).

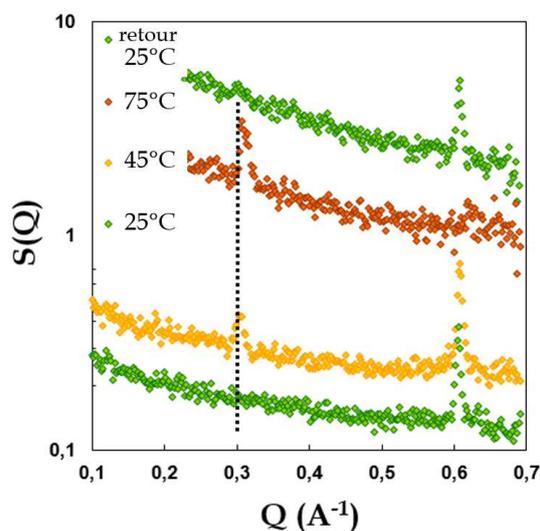


FIGURE 3.32 – Spectres SAXS de la chaîne pendante en fonction de la température.

#### 3.4.1.2 Lois de gonflement

La figure 3.33 représente les lois de gonflement de la famille de tensioactifs. Dans cette représentation, les objets de dimension 1, type lamelles, suivent une loi de dilution avec une pente -1. Ceux de dimension 2 (3), type cylindres ou rubans (sphères) suivent une pente -1/2 (-1/3).

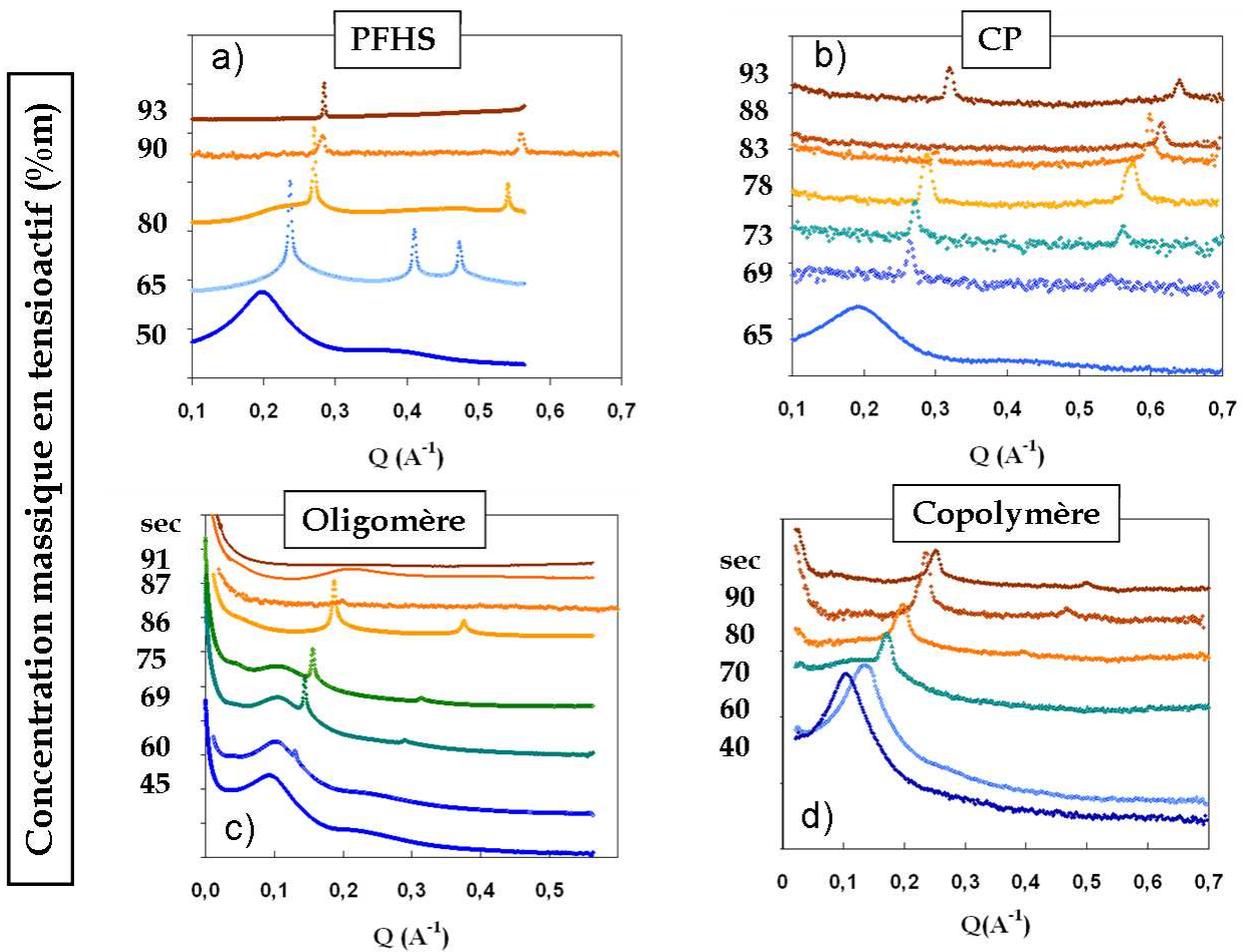


FIGURE 3.31 – Spectres SAXS a) du PFHS, b) de la chaîne pendante, c) de l'oligomère, et d) du copolymère, en fonction de la fraction massique en tensioactif. a) et c) ont été mesurés sur ID-02, b) et d) sur une caméra de laboratoire.

A haute hydratation, toutes les lois de dilution suivent une pente  $-1/2$ , ce qui est cohérent avec une dilution de rubans pour les polymères, et une dilution de cylindres formés dans les phases hexagonales et micellaires de tensioactifs. A faible hydratation, le copolymère et l'oligomère suivent une pente  $-1$ , cohérente avec la phase lamellaire observée. Par contre, la variation de  $\log(d)$  en fonction de  $\log(\Phi_{v \text{ tensio}})$  dans le PFHS et la CP présente la même anomalie apparente que le PFOS : elle ne suit pas une pente  $-1$ , alors que les molécules forment toutes de belles phases lamellaires.

### 3.4.1.3 Tailles de confinement

Comme pour le PFOS et les PFSA, nous pouvons obtenir les tailles de confinement de toute la famille en fonction de  $\lambda$ , soit :

- en calculant  $d - d_0$ , avec  $d_0$  obtenu par extrapolation de  $d = f(\lambda)$  à  $\lambda = 0$  (le tableau 3.5 compare  $d - d_0$  aux tailles estimées des molécules),
- ou en calculant  $d \times \phi_{v \text{ eau}}$  dans le domaine d'existence des phases lamellaires.

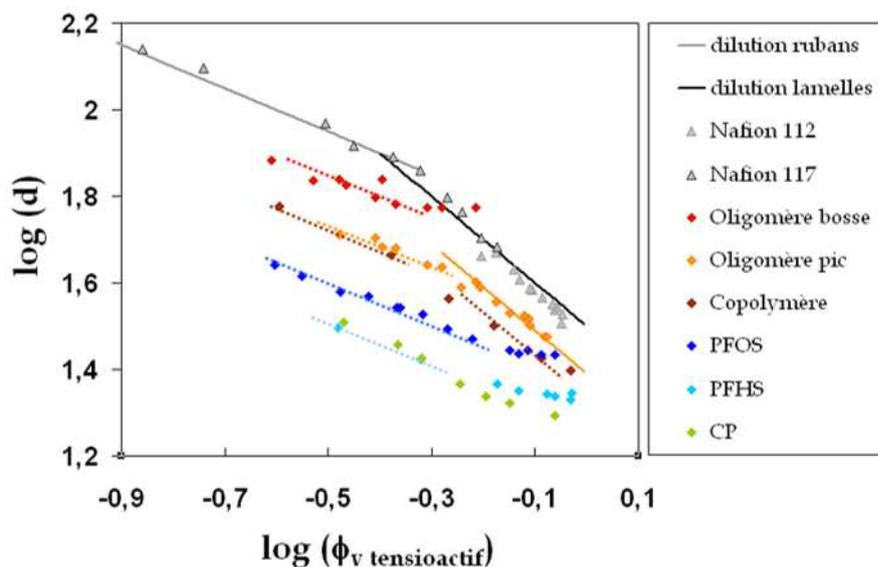


FIGURE 3.33 – Représentation log-log de la distance caractéristique  $d$  en fonction de la fraction volumique en polymère ou tensioactif  $\phi_v$  eau. Ces lois de dilutions sont comparées aux lois de dilutions théoriques d’objets de dimension 1 (lamelles) ou 2 (rubans), représentées en pointillées.

Tensioactifs	PHOS	PFOS	CP	Oligomère	Copolymère
Longueur de la molécule x2 (Å)	22	27	26.5	-	-
$d_0$ (Å)	21	26	19	25	24

TABLEAU 3.5 – Comparaison de  $d_0$  et des tailles estimées des molécules.

La figure 3.34 représente la taille de confinement en fonction de  $\lambda$ .  $d - d_0$  et  $d \times \phi_v$  eau sont quasiment identiques pour le Nafion, le copolymère et l’oligomère, ce qui signifie que la forme des agrégats hydrophobes n’évolue pas avec l’hydratation. Par contre, dans le cas du PFOS, du PFHS, et de la CP,  $d - d_0$  et  $d \times \phi_v$  eau diffèrent, et la taille de confinement augmente plus rapidement lorsqu’elle est calculée par  $d \times \phi_v$  eau.  $d_0$  diminue donc avec l’hydratation dans ces systèmes, ce qui explique que la loi de gonflement (figure 3.33) ne présente pas de pente -1 à faible hydratation. La forme des bicouches dans le cas de petites molécules est variable, du fait de l’inter-digitation des molécules lorsque la mobilité des chaînes augmente.

Au final, les tailles de confinement de tous ces gels de tensioactif sont comprises entre 1 et 15 Å, situation idéale pour évaluer l’impact de modifications des paramètres chimiques - taux de charges, flexibilité, complexité de la molécule - à confinement égal sur les propriétés de transport.

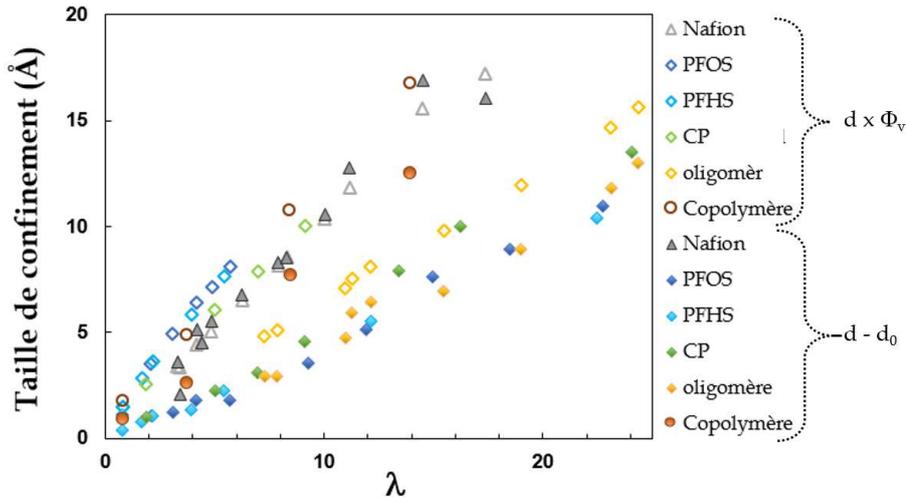


FIGURE 3.34 – Evolution de la taille de confinement en fonction de  $\lambda$  pour l'ensemble des tensioactifs et le Nafion. On représente la taille de confinement calculée par  $d - d_0$  (symboles pleins) et par  $d \times \phi_v$  eau (symboles vides).

### 3.4.2 Dynamique de l'eau et du proton

#### 3.4.2.1 Echantillons et données brutes

Les échantillons mesurés sur IN5 sont résumés dans le tableau 3.6. Comme pour le PFOS, les spectres  $S(Q)$  de chaque échantillon sont obtenus par intégration sur l'énergie de  $S(Q, \omega)$ . On compare ensuite les distances de corrélation expérimentales ( $d_{IN5}$ ) (correspondant au 1<sup>er</sup> ordre des pics de Bragg ou le pic ionomère) aux distances théoriques ( $d_{th}$ , de consigne) pour contrôler l'état d'hydratation des échantillons.

Ech	%m	$\phi_v$ eau	$\lambda$	d IN5 (Å)	d th (Å)	$\lambda_{inc}$ IN5	Température (K)
CP	95	0.1	1.3	-	19	8-5	-
	87	0.22	3.5	20.7	20.4	8	-
	73	0.43	9.1	22.1	23.3	8	-
Oligo	87	0.23	11.7	32.6	33.3	8	-
	70	0.47	33.2	42.5	40.6	8	265 / 245 / 210
Copol	97	0.06	1	-	24.5	8	-
	85	0.27	6	30.2	29.4	8	-
PFHS	89	0.20	2.6	22.1	22.3	8	-

TABLEAU 3.6 – Tableau récapitulatif des tensioactifs étudiés sur IN5. Tous les échantillons ont été mesurés à température ambiante.

La figure 3.35 montre les spectres quasi-élastiques enregistrés pour toute la famille de tensioactifs sur IN5 ( $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ) : il existe une dynamique de l'eau à l'échelle de la dizaine de ps dans tous les échantillons.

Les mesures n'ont pas pu être faites aux deux conditions de résolution habituelles du temps de vol. Une analyse phénoménologique tri-lorentzienne n'est donc pas possible.

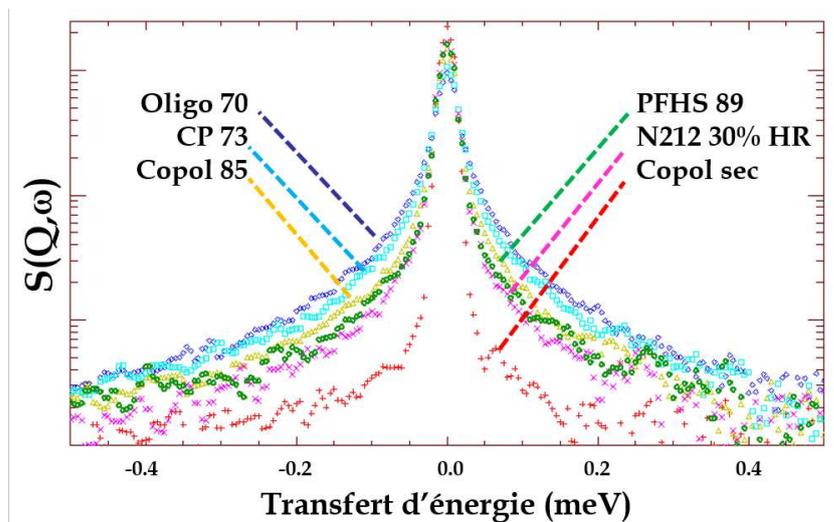


FIGURE 3.35 – Spectres quasi-élastiques de l'oligomère 70%*m* (bleu), de la chaîne pendante 73%*m* (bleu clair), du copolymère 85%*m* et sec (jaune et rouge), du PFHS 89%*m* (vert), et du N212 30% HR (rose).  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  et  $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ .

Toutefois, on peut analyser qualitativement la dynamique de l'eau grâce à une approche mono-lorentzienne. Les valeurs des paramètres obtenus seront à considérer avec précaution mais pourront être comparées entre elles.

### 3.4.2.2 Analyse mono-lorentzienne sur la famille de tensioactifs

L'analyse des spectres quasi-élastiques de tous les échantillons révèle la présence d'un mécanisme diffusif localisé. La HWHM des lignes quasi-élastiques est ajustée avec le modèle de Hall et Ross à grands  $Q$  : on obtient  $D_{H\&R}$  et  $\tau$ . La taille de confinement  $2\sigma$  est obtenue à partir de la position du plateau à petits  $Q$  et de l'ajustement de l'intégrale de la Lorentzienne avec un EISF gaussien. La figure 3.36 représente les paramètres de la diffusion,  $D_{H\&R}$ ,  $\tau$  et  $2\sigma$  en fonction de la variable locale d'hydratation  $\lambda$ .

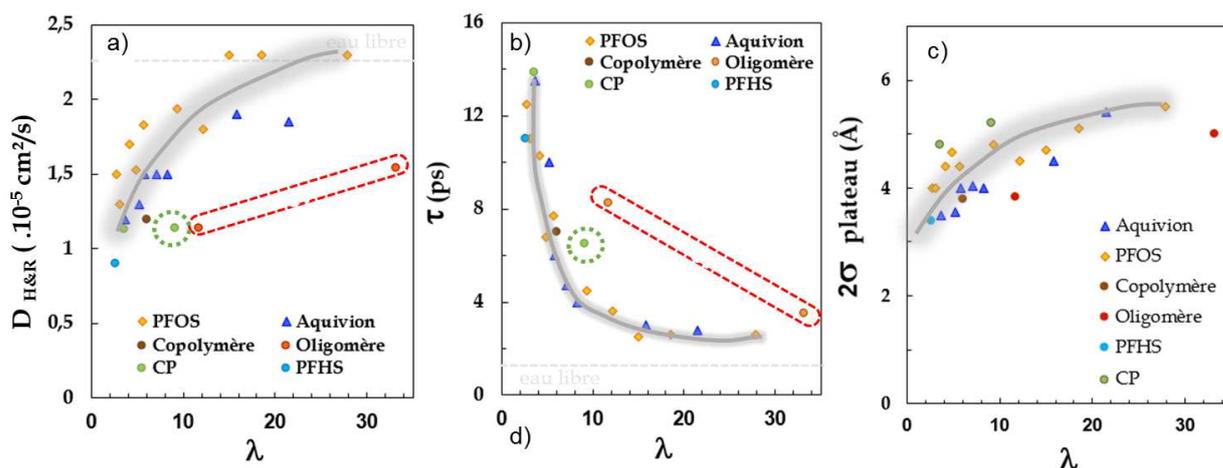


FIGURE 3.36 – a) Coefficient de diffusion b) temps de saut élémentaire c) taille de confinement  $2\sigma_{plateau}$  en fonction de  $\lambda$ , pour l'ensemble de la famille de tensioactif et l'Aquivion.

La dynamique locale dans tous ces systèmes est très similaire en termes de coefficient de diffusion, temps de sauts et taille de confinement. On peut noter quelques différences :

- L'oligomère présente une mobilité réduite, or le confinement structural est plus fort dans ce matériau (figure 3.34),
- La dynamique de l'eau dans la CP, qui forme une structure lamellaire jusqu'à  $\lambda = 9$ , est plus lente, à taille de confinement comparable.

La taille de confinement ne gouverne pas seule la dynamique locale. La géométrie non plus, puisque la dynamique de l'eau dans la phase lamellaire de la CP est plus lente que dans les autres matériaux (à taille de confinement comparable). Notons que la CP possède deux oxygènes, ce qui peut augmenter l'interaction eau-matrice.

Ces données sont partielles : les deux conditions de résolution sur le temps de vol sont nécessaires pour une analyse plus précise, et il faut aussi étudier chaque échantillon sur une gamme importante d'hydratation pour évaluer les dépendances. Du point de vue expérimental, ce serait un travail colossal.

Cette étude est toutefois très utile pour orienter les simulations numériques par dynamique moléculaire initiées au laboratoire. La définition d'un champs de forces adapté est un préalable indispensable pour valider l'outil numérique. La comparaison avec nos données est de ce point de vue crucial. Une fois le champs de forces validé pour le PFOS, il sera aisément ajustable pour simuler les autres tensioactifs et permettra de faire varier de nombreux paramètres : longueurs de chaînes (passage de C8 à C6 ou C4), flexibilité (modifications des angles de torsion), hydrophobicité (ajout d'un ou deux ponts éther, squelette partiellement fluoré), complexité des chaînes carbonées (chaînes branchées).

### 3.4.2.3 Dynamique de l'eau à l'échelle micronique

Nous avons mesuré le  $D_s$  par RMN à gradients de champs de pulsés dans tous les tensioactifs. Il n'a pas été possible de mesurer  $D_s$  à faible hydratation pour l'oligomère et le copolymère à cause de pollutions paramagnétiques. La figure 3.37 représente l'évolution de  $D_s$  en fonction de  $\lambda$  et de  $\phi_{v\text{ eau}}$ .

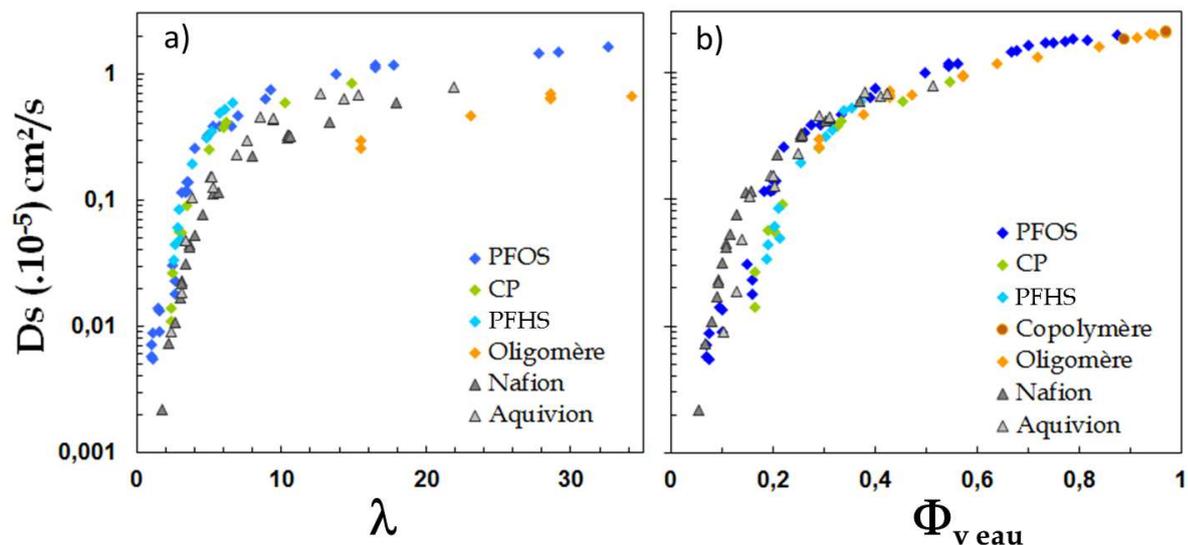


FIGURE 3.37 – Evolution des coefficients d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , mesurés par RMN à gradients de champs pulsés, en fonction de a)  $\lambda$  et b)  $\phi_{v\text{ eau}}$ , pour l'ensemble de la famille des tensioactifs, comparés à ceux du Nafion et de l'Aquivion.

Sur la figure 3.37 a, on retrouve que  $D_s$  est proportionnel au taux de charge : plus le système est chargé, plus la dynamique est rapide. Il ne faut pas oublier que plus le taux de charges est élevé, plus il y a d'eau dans l'échantillon à même  $\lambda$ . On représente donc  $D_s$  en fonction de  $\phi_{v\ eau}$ . A forte hydratation, on observe une courbe maîtresse pour tous les systèmes : la diffusion à l'échelle micrométrique est pilotée par la quantité d'eau macroscopique. A plus faible hydratation ( $\phi_{v\ eau} < 0,3$ ),  $D_s$  est plus grand dans les PFSA que dans les phases lamellaires de tensioactifs, comme on l'a déjà vu pour le PFOS. Cela confirme une propriété essentielle des membranes polymères : leur très bonne connectivité, à défaut d'une organisation locale très régulière.

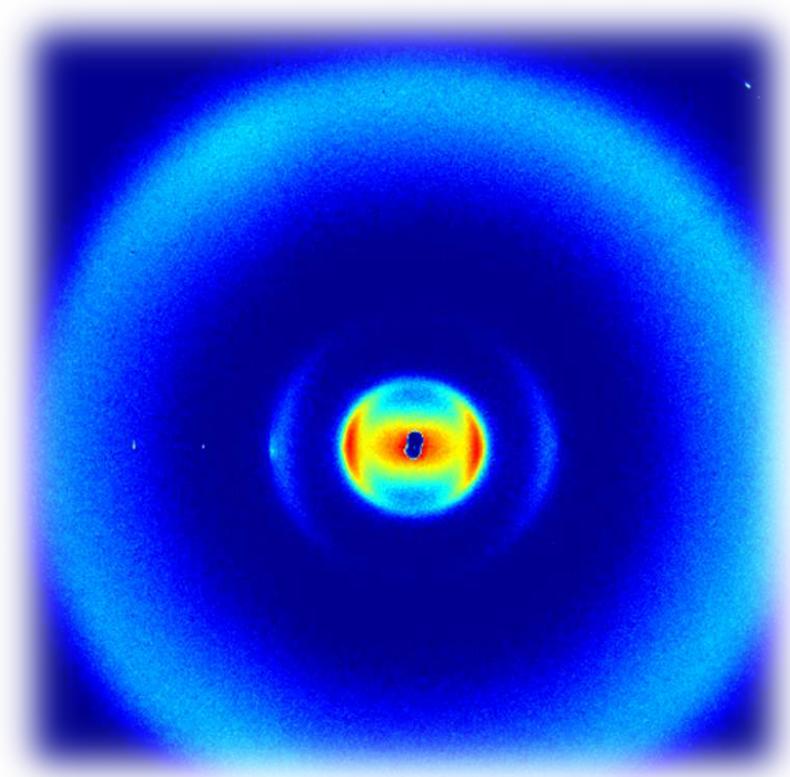
### 3.5 Conclusions

- D'un point de vue technique, l'analyse tri-lorentzienne a été validée sur un système différent de l'Aquivion, et permet de définir avec précision la composante diffusive des spectres quasi-élastiques.
- L'utilisation de tensioactifs comme matériaux modèles pour l'étude multi-échelle de la relation structure-transport est pertinente et permet une meilleure compréhension des phénomènes microscopiques. Nous avons vu qu'à l'échelle locale, la dynamique de l'eau dans un système très ordonné (lamellaire) est similaire à celle de l'Aquivion. Toutefois, la dynamique de l'eau à l'échelle du micron est plus rapide dans les PFSA. La connectivité, davantage qu'un taux de charge ou un ordre local élevé, est primordiale dans ces matériaux. Nos résultats peuvent aider à développer et optimiser de nouvelles membranes pour pile plus performantes.
- Il est difficile d'effectuer des mesures dynamiques complètes (2 résolutions ToF + BS sur une gamme étendue d'hydratation) sur un ensemble de tensioactifs. La stratégie la plus adaptée sera d'utiliser les simulations numériques, avec un potentiel d'interaction théorique validé sur le PFOS grâce à nos mesures expérimentales. La force des simulations sera de pouvoir explorer l'impact de la flexibilité, la taille ou l'hydrophobicité de la chaîne. On pourra *in fine* implémenter la chaîne pendante explicitement dans un modèle plus complexe (coarse-grainé) décrivant le polymère Nafion.



## Chapitre 4

Inclusion de PFOS dans des membranes perfluorées : de la restructuration aux performances en pile





## Contexte et motivation

Les performances en pile sont étroitement liées à la nano-structuration et au taux de charge de la membrane. L'utilisation de membranes plus ou moins chargées (Aquivion vs Nafion, par exemple), la modification des groupements acides (phosphoniques vs sulfoniques), la préparation de membranes hybrides (dopage avec des nanoparticules par exemple) sont des stratégies développées depuis plusieurs années pour augmenter le débit des protons de l'anode à la cathode. Nous avons employé une méthode originale consistant à insérer des molécules de tensioactif PFOS dans les membranes perfluorées. Le but initial est double : d'une part, augmenter le taux de charges de la membrane via le dopage, d'autre part apporter de la mobilité dans la phase ionique. L'étude a été réalisée d'abord sur un échantillon de Nafion 212 dopé au PFOS, puis nous avons élargi plus récemment le travail. Le chapitre sera donc scindé en deux parties :

1. Caractérisation de la membrane de Nafion 212 dopée au PFOS : de la nano-structuration à la dynamique multi-échelle de l'eau et aux performances en pile.
2. Influence de la nature du polymère, de la méthode de préparation, de la nature et de la quantité de tensioactif incorporé sur la microstructure de la membrane hybride.

## 4.1 Inclusion du PFOS dans une membrane de Nafion 212

### 4.1.1 Préparation des échantillons

#### 4.1.1.1 Insertion de PFOS par gonflement

Cette méthode est rapide, simple, n'utilise pas de solvants et conserve l'intégrité de la membrane polymère. Le principe consiste à immerger la membrane dans une solution aqueuse de PFOS. Les molécules de tensioactifs s'insèrent directement dans la matrice polymère. Pour augmenter le gonflement de la membrane et favoriser la pénétration du PFOS, l'opération est réalisée à 60°C.

La concentration massique de l'échantillon dopé en PFOS,  $\%m_{PFOS}$ , est obtenue en pesant l'échantillon avant et après insertion de PFOS. La mesure de la masse de la membrane étant délicate à effectuer à l'état sec (car la membrane est très hygroscopique), elle est faite à HR ambiante. En fonction de la durée du bain et de la concentration initiale de la solution de PFOS, on obtient des membranes dopées jusqu'à 30  $\%m_{PFOS}$ . Plus la solution de PFOS est concentrée, plus le dopage est important. Les membranes sont placées quelques heures (typiquement 4h) dans la solution pour assurer une bonne homogénéité, mais 5 minutes sont suffisantes pour doper la membrane à 15  $\%m_{PFOS}$  environ.

Avant d'être pesées et étudiées, les membranes sont laissées à température et atmosphère ambiante au moins une journée afin de s'équilibrer avec l'humidité relative ambiante. Elles sont également essuyées plusieurs fois pour retirer le maximum de PFOS excédentaire en surface.

On obtient des membranes homogènes, légèrement rosées (couleur du PFOS). Le gonflement macroscopique se fait dans les trois dimensions. L'épaisseur, la largeur et la longueur de la membrane augmentent typiquement d'environ 10 % dans une membrane dopée

à 25 % $m_{PFOS}$ .

Par simple pesée on peut affirmer qu'il est possible d'inclure du PFOS dans la membrane polymère. La localisation du tensioactif à l'intérieur de la membrane hybride est une question importante.

- S'insère-t-il seulement en surface ou dans tout le volume de la membrane ?
- Le tensioactif pénètre-t-il dans la phase ionique à l'échelle nanométrique ?

Notre objectif ici est de comprendre l'impact du dopage sur les propriétés de sorption, la morphologie et les propriétés de transport du Nafion hybride. On présente dans un premier temps l'étude de la nano-structuration de ce nouveau matériau, principalement par SAXS<sup>1</sup> et SANS<sup>2</sup>. Ensuite, on présentera la dynamique de l'eau dans la membrane hybride par QENS et le test en PAC permettant d'évaluer les performances.

#### 4.1.1.2 Isotherme de sorption

En incluant du PFOS dans une membrane, on modifie son taux de charge. La ME de la membrane dopée est :

$$\frac{100}{\frac{\%m_{PFOS}}{ME_{PFOS}} + \frac{100 - \%m_{PFOS}}{ME_{POL}}}$$

avec  $ME_{PFOS} = 500g/eq$  et  $ME_{Pol} = 1100g/eq$ . Le taux de charge d'un Nafion 212 sera ainsi compris entre 1100 (0% $m_{PFOS}$ ) et 809  $g/eq$  (30% $m_{PFOS}$ ). Les isothermes de sorption, exprimés en fraction volumique d'eau ou nombre de molécules d'eau par site ionique en fonction du HR, sont représentés figure 4.1.

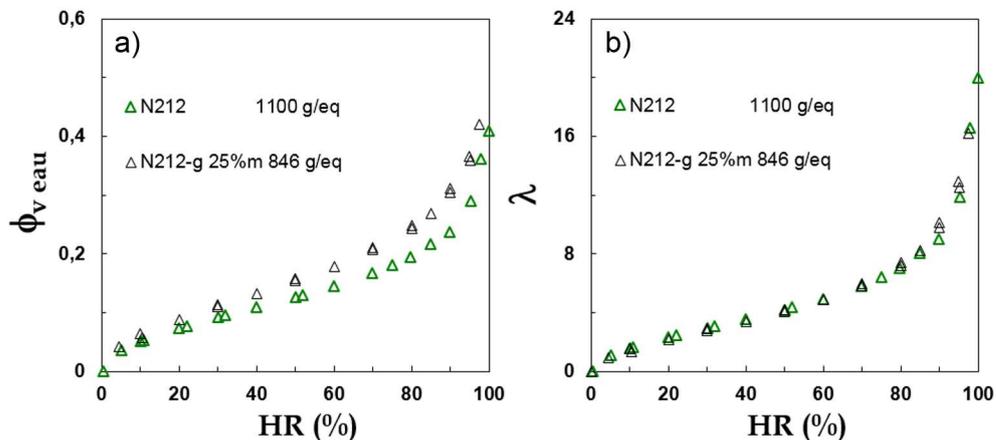


FIGURE 4.1 – Isothermes de sorption du Nafion 212 contenant 25% $m_{PFOS}$ , comparé au Nafion 212 neuf. La quantité d'eau absorbée est exprimée en a) fraction volumique,  $\phi_{v \text{ eau}}$ , ou b) nombre de molécule d'eau par site ionique,  $\lambda$ . Les taux de charges sont indiqués.

La modification de la ME influe sur la prise en eau : plus le taux de charge augmente, plus la fraction volumique d'eau absorbée à un HR donné est importante (figure 4.1 a). Plus la membrane est chargée, plus elle contient d'eau. Par contre, la variable locale  $\lambda$  ne dépend pas de la ME (figure 4.1 b).

*Remarque :* Les propriétés de sorption sont similaires à celles d'un Aquivion (790  $g/eq$ ).

1. Sur une caméra de laboratoire et sur la ligne microfocuse ID13 de l'ESRF.
2. Sur le spectromètre de diffusion aux petits angles D22 de l'ILL.

## 4.1.2 Caractérisation structurale du Nafion 212 dopé

### 4.1.2.1 Nano-structuration des membranes hydrides

**Spectres SANS/SAXS : premières observations.** Les intensités  $I(Q)$  mesurées par SAXS (orange) et SANS (bleu) sur un Nafion 212 natif et un Nafion contenant 25% en masse de PFOS, hydratés à 30% HR, sont représentés sur la figure 4.2. La figure 4.3 montre l'évolution des spectres SANS avec l'hydratation. On observe trois effets après le dopage :

- une diminution de la largeur du pic ionomère,
- l'apparition d'une bosse de corrélation peu intense, positionnée à  $2Q_{iono}$ ,  $Q_{iono}$  étant la position du pic ionomère,
- un déplacement du pic matrice vers les petites valeurs de  $Q$ .
- le déplacement du pic ionomère et de son second ordre vers les petits  $Q$  avec l'hydratation, traduisant l'effet du gonflement nanométrique.

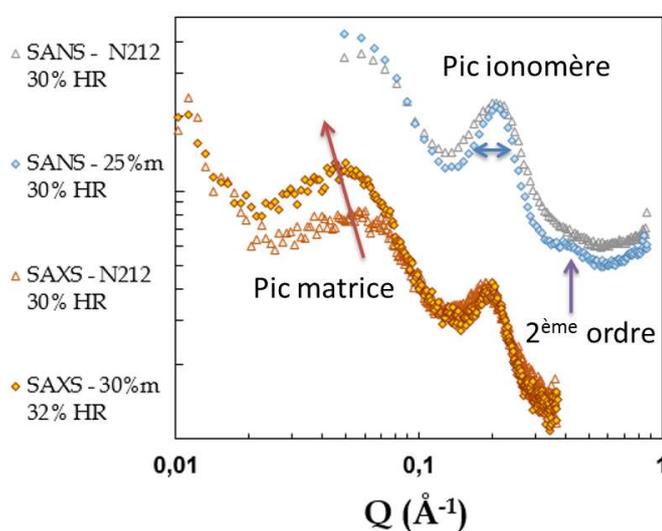


FIGURE 4.2 – Comparaison des intensités  $I(Q)$  mesurées par SAXS et SANS sur des membranes Nafion 212 dopées (losanges) et non dopées (triangles). L'intensité est décalée arbitrairement pour plus de clarté.

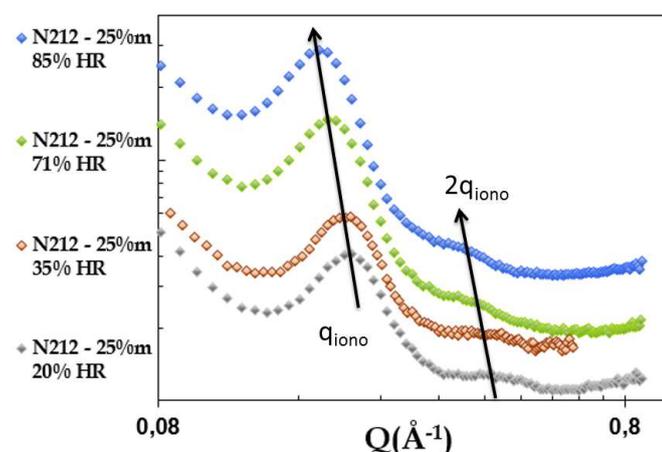


FIGURE 4.3 – Intensités  $I(Q)$  mesurées par SANS sur des membranes de Nafion 212 dopées à 25% m PFOS en fonction de l'hydratation. Les spectres sont décalés arbitrairement pour plus de clarté. Les variations de la position du pic ionomère,  $q_{iono}$ , et du deuxième ordre situé à  $2q_{iono}$ , sont indiquées par les flèches.

L'obtention d'un pic ionomère plus étroit dans la membrane dopée traduit une meilleure structuration à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une distribution plus homogène des agrégats de polymère. L'apparition du deuxième ordre confirme ce résultat.

**Effet de la concentration en PFOS.** Une série de membranes N212 dopées à 14%, 20%, 25% et 29% en masse a été mesurée par SANS. La restructuration est observée sur toute la gamme de concentration en PFOS étudiée (figure 4.4), et ne semble pas dépendre significativement de la quantité de PFOS incluse.

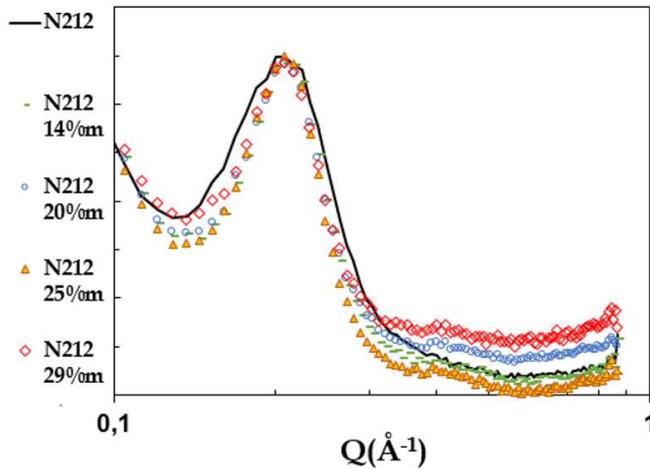


FIGURE 4.4 – Intensités  $I(Q)$  mesurées par SANS de membranes de Nafion 212 dopées entre 14% et 29%  $m_{PFOS}$  et la référence N212 non dopé (trait plein), équilibrés à HR ambiant. Les spectres sont normés arbitrairement sur le pic ionomère pour une meilleure observation des largeurs de pics.

**Influence de l'hydratation.** Une deuxième campagne d'expériences SAXS a été menée pour quantifier l'évolution de la largeur et de la position des pics matrices et ionomères après insertion de PFOS, en fonction de l'hydratation. Les échantillons suivants ont été mesurés<sup>3</sup> à 4 HR différents<sup>4</sup> :

- Nafion 212 natif,
- Nafion 212 chauffé dans l'eau à 60°C (température de préparation des échantillons dopés). Cet échantillon sert à vérifier l'impact du traitement thermique. En effet, le Nafion est un polymère dont la structure dépend fortement des traitements subis, notamment les pré-traitements thermiques [195]. Lors de l'insertion du PFOS par gonflement, la température est de 60°C. Il faut donc disposer d'une membrane référence chauffée à 60°C (dans l'eau pendant 1 heure)<sup>5</sup>
- Nafion 212 dopés à 25% et 30%  $m_{PFOS}$ ,
- Nafion 212 dopé à 25%  $m_{PFOS}$  puis rincé dans l'eau. Cet échantillon sert à évaluer la réversibilité des modifications induites par le PFOS. On a plongé dans l'eau la membrane dopée (plusieurs bains successifs) pour éluer le tensioactif. On a vérifié que la masse de cette membrane rincée (à HR ambiant) correspond à la valeur initiale du Nafion natif (avant le dopage).

Une sélection de spectres du N212 chauffé à 60°C, du N212 dopé à 32% en PFOS et de l'échantillon rincé sont montrés sur la figure 4.5a, à deux hydratations (30% et 90% HR). L'impact du dopage et du rinçage est fort sur le pic matrice, comme on le voit à partir de la figure. L'effet sur le pic ionomère est plus difficile à observer, et il faut ajuster les

3. Sur une caméra de laboratoire.

4. Les échantillons sont préparés dans des tentes équilibrées en HR, puis fermés in situ dans des cellules étanches.

5. Nous n'avons pu mesurer que deux états d'hydratation, 50 et 90% HR.

spectres pour obtenir une analyse quantitative. La figure 4.5b montre la série en HR de la membrane dopée à 30% $m_{PFOS}$  avec deux exemples d'ajustement des données réalisés avec 2 pics gaussiens (pic ionomère et pic matrice) et un bruit de fond. Les largeurs et positions sont déterminées avec plus de précision à forte hydratation. Notamment, à bas HR, l'évaluation de la largeur des pics ionomère et matrice dépend du bruit de fond considéré pour tenir compte des facteurs de forme sous-jacents aux pics de structure et de la très forte remontée aux petits angles.

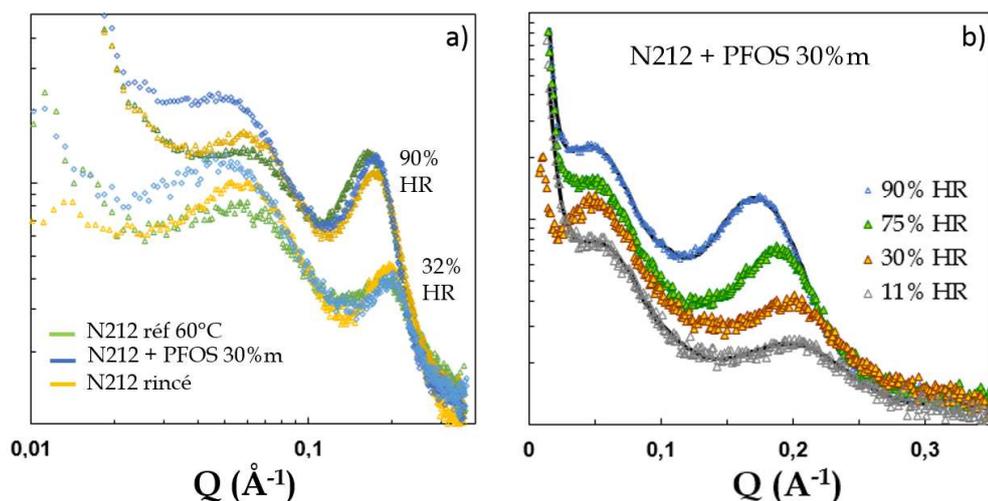


FIGURE 4.5 – a) Comparaison des spectres mesurés à 30 et 90% HR du N212 chauffé à 60°C, N212 dopé à 25% $m_{PFOS}$  et N212 dopé-rincé. b) Variations en HR des spectres du N212 dopé à 30% $m_{PFOS}$  et exemples d'ajustements avec deux pics gaussiens pour évaluer l'intensité et la largeur du pic matrice et du pic ionomère.

**Positions et largeurs des pics.** Les paramètres issus des ajustements (largeurs FWHM/Q et positions des pics) sont représentés sur la figure 4.6. On observe :

1-*Effet du prétraitement thermique.* Le pré-traitement thermique à 60°C induit une capacité de sorption plus élevée, ce qui se traduit par l'augmentation de la distance inter-agrégats [196],  $d_{iono}$ . La largeur normalisée du pic ionomère - c'est-à-dire la quantité  $FWHM/Q_{iono}$  - est peu affectée. Le pic matrice n'est pas modifié.

2-*Effet du dopage sur le pic ionomère.* Après dopage, on observe une réduction de la distance inter-agrégat d'environ 2 Å sur toute la plage d'hydratation. Cette valeur est faible et pourrait résulter d'une faible différence de HR au cours de la mesure. En revanche, l'effet sur la largeur du pic ionomère est plus important. Dans l'échantillon N212 natif,  $FWHM/Q_{iono}$  est constante sur toute la plage d'hydratation. Après dopage, on observe une diminution de  $FWHM/Q_{iono}$  en fonction de  $\lambda$ . La largeur est réduite d'environ 15% à forte hydratation par rapport au N212 natif. L'insertion de PFOS dans la matrice polymère induit donc une restructuration à l'échelle nanométrique, surtout à fort gonflement. Tel un plastifiant, le tensioactif apporterait une flexibilité supplémentaire aux chaînes de polymères, permettant aux agrégats hydrophobes de se réorganiser.

3-*Effet du dopage sur le pic matrice.* La largeur et l'intensité du pic matrice sont fortement affectés par le dopage (figure 4.6 b) :

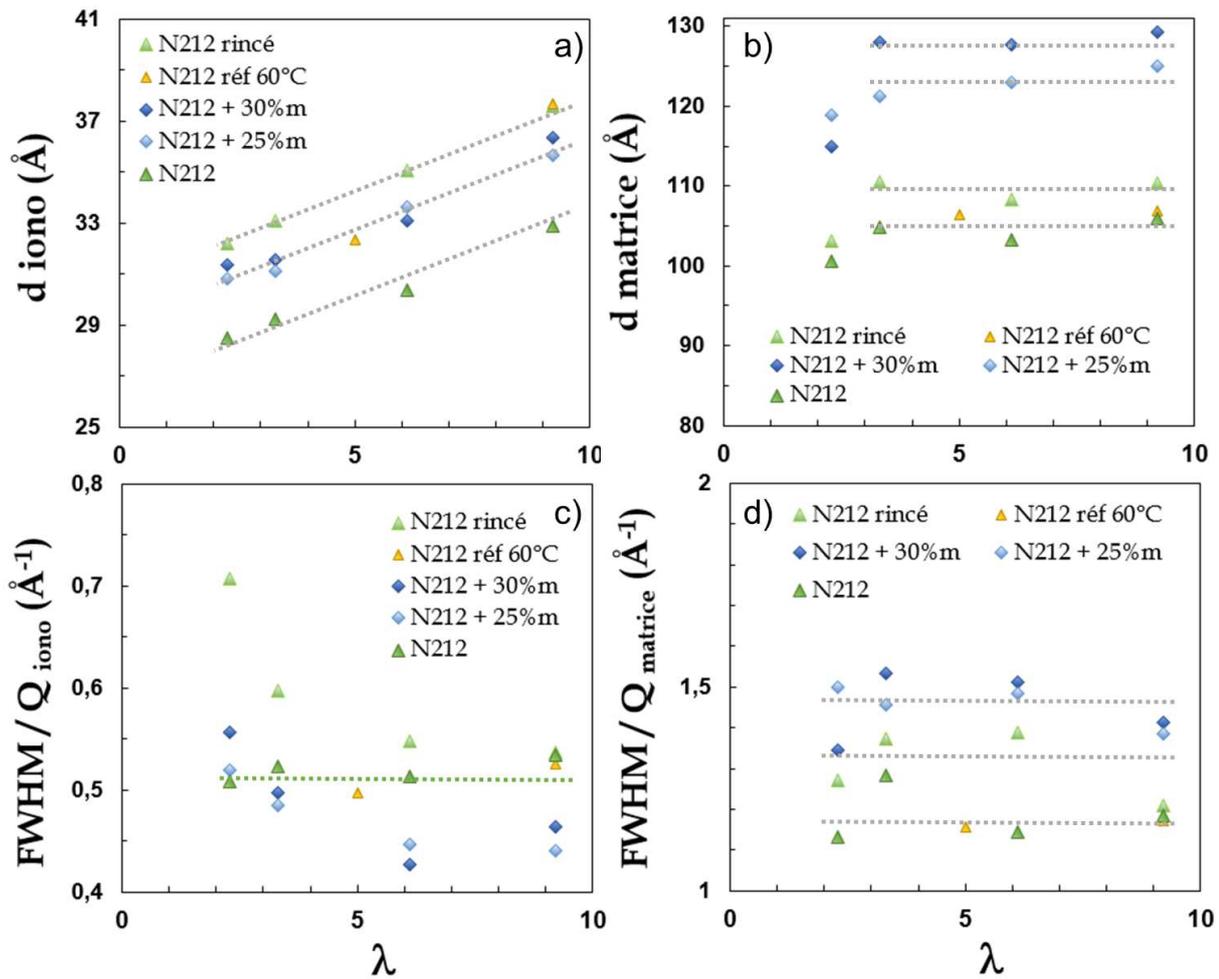


FIGURE 4.6 – Evolution de la position et de la largeur du pic ionomère (a-c) et du pic matrice (b-d) en fonction de l'hydratation, dans des membranes ayant subi différents traitements : insertion de 25% et 30 % $m_{\text{PFOS}}$ , insertion puis élimination du PFOS par rinçage, et les références N212 natif et chauffé à 60°C dans l'eau.

- $d_{\text{matrice}}$  augmente d'environ 20 Å lorsque l'on insère du PFOS,
- cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration en PFOS est élevée. En moyenne,  $d_{\text{matrice}}$  augmente de 18 Å à 25 % $m_{\text{PFOS}}$ , et de 23 Å pour un dopage à 30 % $m_{\text{PFOS}}$  (par rapport à l'échantillon référence à 60°C).
- La largeur normalisée augmente avec le dopage, d'environ 25% par rapport à la référence à 60°C.

L'origine du pic matrice dans le Nafion n'est pas clairement identifiée. La présence plus ou moins marquée de ce pic est corrélée au degré de cristallinité dans le matériau. Il a été proposé que le pic matrice corresponde à l'organisation de domaines cristallins avec une distance de répétition typique de 10 nm. Dans le cadre du modèle de rubans [93], des analyses SAXS sur membranes étirées ont conduit à proposer que les rubans de polymères contiennent des zones amorphes et des zones semi-cristallines. Le pic matrice proviendrait alors d'une corrélation moyenne entre zones semi-cristallines le long des rubans [94]. Dans tous les cas, l'insertion du PFOS se traduit clairement par une augmentation significative

de la distance de séparation moyenne à l'échelle  $> 100 \text{ \AA}$ .

4-*Effet du rinçage*. Dans l'échantillon rincé, le comportement est réminiscent de celui du matériau hybride. On obtient la même évolution de  $\text{FWHM}/Q_{\text{iono}}$  en  $\lambda$ , mais avec des valeurs absolues sensiblement supérieures. Les valeurs de  $d_{\text{matrice}}$  et  $\text{FWHM}/d_{\text{matrice}}$  de l'échantillon dopé puis rincé sont intermédiaires entre le N212 natif et le matériau dopé. La structure est donc modifiée et il existe un effet "mémoire" de l'incorporation du tensioactif, observé essentiellement à l'échelle du pic matrice.

**Interprétations : comment s'incorpore le tensioactif.** Les résultats obtenus par SANS et SAXS montrent l'insertion des molécules de tensioactif dans la membrane Nafion, laquelle conserve un caractère nanostructuré. On peut proposer à ce stade deux scénarii d'inclusion du PFOS :

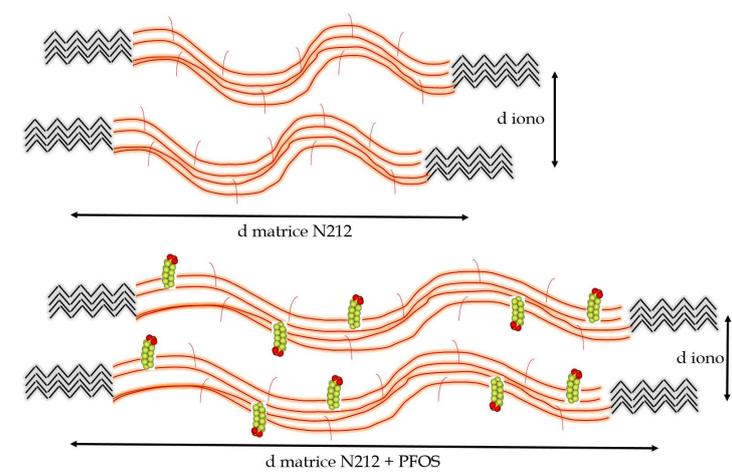


FIGURE 4.7 – Schéma d'insertion des molécules de PFOS dans les rubans de Nafion. Les rubans sont représentés en rouge, avec les chaînes pendantes rejetées dans la phase ionique. Les zones cristallines sont représentées en noir. Un dopage à 25 % $m_{\text{PFOS}}$ , correspond à un taux d'insertion statistique d'une molécule PFOS pour 2 chaînes pendantes de Nafion environ.

1 - *Insertion intra-paquets d'agrégats*. Le PFOS peut pénétrer dans la phase ionique et s'intercaler entre les chaînes pendantes du polymère, comme schématisé sur la figure 4.7. La partie hydrophobe de la molécule tensioactive s'ancree dans les rubans hydrophobes, sans pouvoir toutefois y pénétrer. Les rubans s'étirent pour accommoder l'inclusion, et la structure locale s'ordonne (largeurs du pic ionomère réduites), sans que cela modifie grandement la séparation moyenne inter-rubans ( $d_{\text{iono}}$ ). Il n'y a pas ou peu de modifications des dimensions latérales des rubans, dans la mesure où les chaînes pendantes et le PFOS sont rejetés à l'extérieur des agrégats dans la phase ionique. A l'échelle suprananométrique, cet allongement des rubans provoque une augmentation significative de la distance moyenne inter-zones cristallines ( $d_{\text{matrice}}$ ).

2 - *Insertion inter-paquets d'agrégats*. Il est aussi possible que Le PFOS s'intercale à une échelle plus grande dans les joints de grains à l'interface des paquets d'agrégats ("bundles" où les rubans sont préférentiellement orientés), comme dessiné schématiquement sur la figure 4.8.

Par ailleurs, il reste envisageable que l'on ait une distribution hétérogène du tensioactif en surface et dans le volume. Afin d'évaluer ces hypothèses et compléter l'étude, nous avons effectué des caractérisations SAXS non pas en irradiant la face de la membrane (géométrie classique où la membrane est perpendiculaire au faisceau), mais en scannant dans l'épaisseur de la membrane à l'aide d'un microfaisceau.

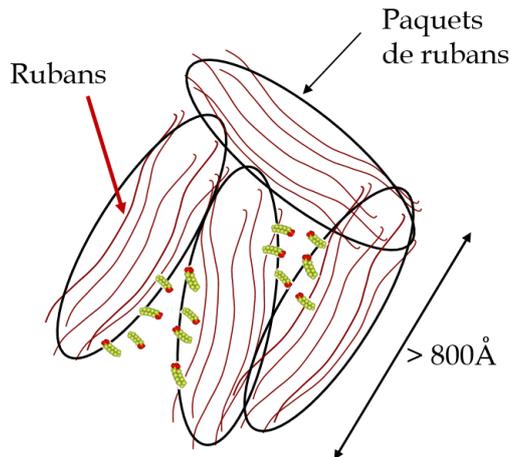


FIGURE 4.8 – Inclusion du PFOS entre les paquets de rubans, dans des joints de grains.

#### 4.1.2.2 Morphologie caractérisée dans l'épaisseur

**Expérience de microfocus.** Nous avons effectué des mesures SAXS dans l'épaisseur de la membrane sur la ligne microfocus ID13 de l'ESRF. La ligne est optimisée pour permettre de réduire la taille du faisceau jusqu'à  $250\text{ nm}$ . Pour vérifier l'homogénéité de l'insertion du PFOS dans la membrane, nous avons utilisé un faisceau de  $1,2 \times 1\ \mu\text{m}^2$ .

Les mesures ont été réalisées à température ambiante et HR ambiant ( $\sim 30\%$  HR). Les membranes sont découpées en fines bandelettes (entre  $1$  et  $1,5\text{ mm}$  de large,  $15\text{ mm}$  de long) et placées dans un porte-échantillon spécifique permettant un déplacement en  $x$ ,  $y$  et  $z$  (figure 4.9). Les mesures ont été faites par pas de quelques microns sur  $y$  de manière à balayer toute l'épaisseur de la membrane, et à différentes positions en  $z$  (quadrillage symbolisé par les points rouges sur le schéma expérimental). Le temps de comptage est de  $0,1$  seconde. Nous avons vérifié qu'aucun endommagement de l'échantillon n'est causé par le faisceau ( $\sim 13\text{ keV}$ ). Une remarque importante : l'alignement de la membrane (face parallèle au faisceau) est délicat. On visualise toujours l'échantillon avec le microscope installé sur ID13 pour s'assurer du bon positionnement. Toutefois, il est possible que l'on ne soit pas parfaitement parallèle (les membranes sont souples, fines et peuvent gondoler), et dans ce cas le faisceau de rayons X pourrait parfois traverser la surface.

Deux campagnes de mesure tests (notées 1 et 2) ont été effectuées :

1. référence N212 natif, N212 dopé à  $25\%m_{PFOS}$ , N212 dopé rincé partiellement
2. référence N212 natif, référence N212 à  $60^\circ\text{C}$ , N212 dopé à  $29\%m_{PFOS}$  et le même rincé totalement.

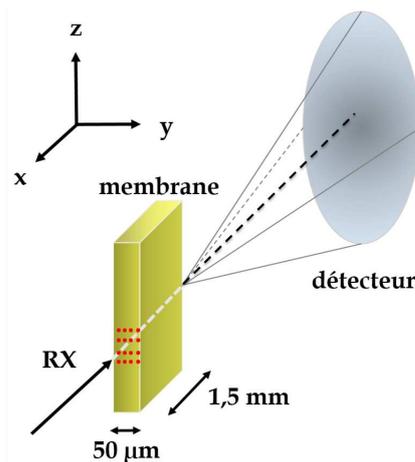


FIGURE 4.9 – Schéma des conditions expérimentales sur la ligne ID13.

**Spectres 2D : premières observations.** La figure 4.10 montre les clichés 2D obtenus sur un Nafion 212 natif et un Nafion 212 dopé à 25% $m_{PFOS}$ . L'anneau le plus large correspond au pic cristallin observé vers  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ , et le plus étroit au pic ionomère (vers  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ). A première vue, ces anneaux sont très similaires dans les deux membranes, un regroupement radial sera nécessaire pour pouvoir comparer la largeur et la position des pics. Ce qui est frappant en revanche, c'est la présence de pics de Bragg fortement anisotropes dans le Nafion 212 dopé. Ces pics sont dus à l'inclusion de PFOS et révèlent la présence d'un ordre à longue distance dans la membrane hybride. On observe que :

- les pics de Bragg sont fortement anisotropes. Les molécules de tensioactifs s'organisent donc dans une direction préférentielle,
- les pics sont présents dans toute l'épaisseur de la membrane (scans en y) et sur toute la tranche (scans en z),
- l'intensité du pic de Bragg le plus marqué est constante quelle que soit la position (y,z),
- le spectre du même échantillon mesuré de face sur ID13 ne présente pas de pics de Bragg, en cohérence avec les résultats SAXS précédents.

Ces observations montrent que l'insertion du PFOS s'est faite en volume dans toute la membrane. Il n'est pas possible d'envisager une structuration seulement en surface<sup>6</sup>.

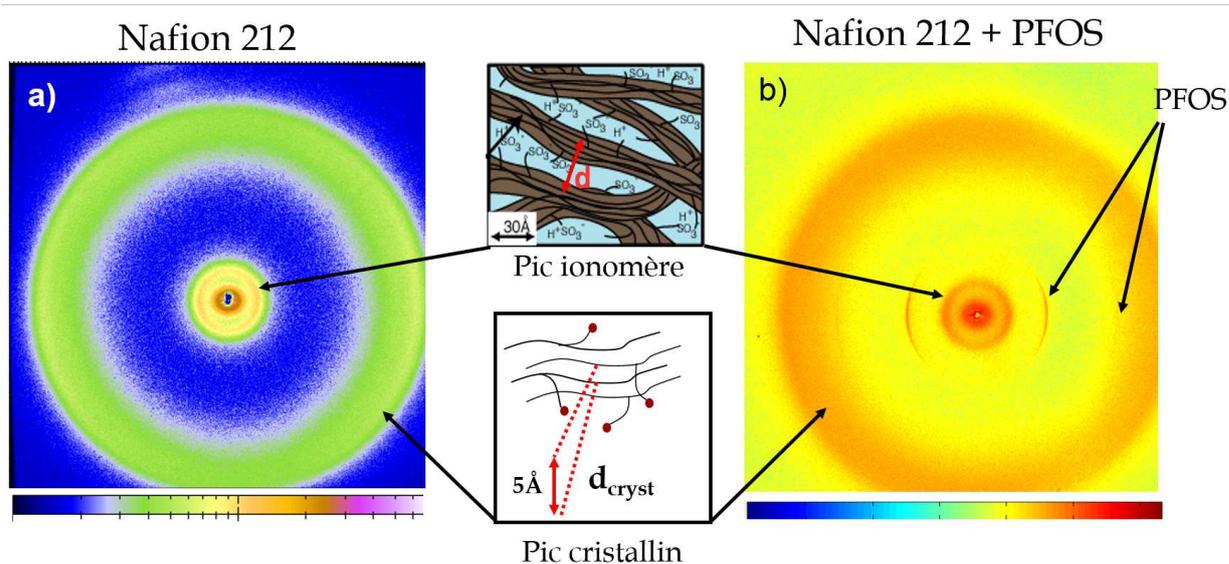


FIGURE 4.10 – Spectres SAXS mesurés dans l'épaisseur de a) une membrane de Nafion 212, et b) une membrane de Nafion 212 dopée à 25 % $m_{PFOS}$ . Les distances caractéristiques associées au pic ionomère et cristallin sont schématisées au centre.

Pour quantifier l'anisotropie, on regroupe les données en secteurs angulaires dans l'axe de l'anisotropie (horizontalement sur le spectre 2D, axe que l'on appellera H) et perpendiculairement à cet axe (verticalement, axe V).

6. Même si la membrane est légèrement tiltée, la surface éventuellement irradiée doit changer à chaque pas (scan y), ce qui devrait donc affecter l'intensité du pic de Bragg.

**Effet de la sorption.** Il est difficile ici de tirer des conclusions définitives quant au gonflement nanométrique des membranes puisqu'on a mesuré tous les échantillons à HR ambiant sans contrôler précisément leur hydratation, d'une part, et sans disposer des isothermes de sorption permettant de s'assurer de travailler à  $\lambda$  comparable. On a reporté sur la figure 4.11 la position  $d_{iono}$  relative à chaque série de membranes. Dans la suite, afin de comparer les échantillons entre eux, nous adoptons une représentation de l'intensité normalisée ( $I/I_{iono}$ ) en fonction de  $Q - Q_{iono}$ , qui aura l'avantage de s'affranchir des effets d'hydratation pour se focaliser sur les variations de largeurs et la restructuration.

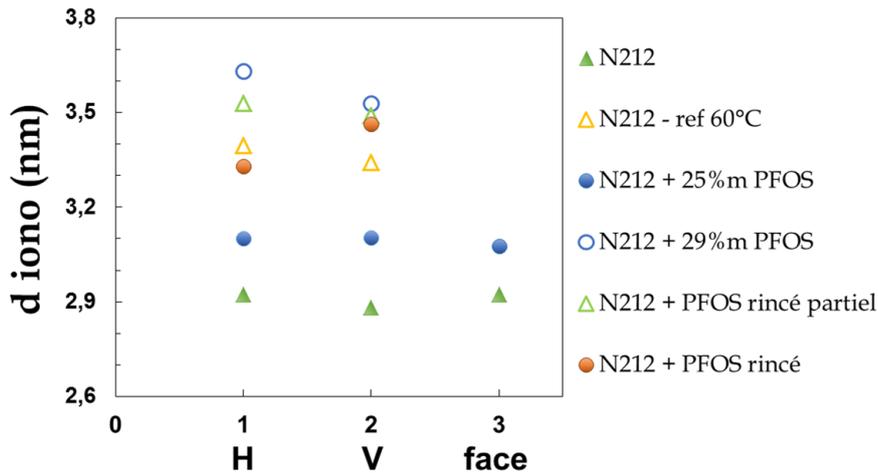


FIGURE 4.11 – Variations de la position du pic ionomère dans les directions H et V (ID13) et de face (SAXS classique).

**Le pic ionomère : effet du dopage.** La figure 4.12 (a) compare les regroupements en secteurs selon les axes H et V d'un Nafion 212 et d'un Nafion 212 contenant 25%  $m_{PFOS}$ . Afin de comparer les échantillons entre eux, nous adoptons une représentation de l'intensité normalisée ( $I/I_{iono}$ ) en fonction de  $Q - Q_{iono}$  (figure 4.12 b). Les largeurs  $FWHM/Q_{iono}$  issues des ajustements avec un pic gaussien et un bruit de fond sont également reportées (Figure 4.12 c)<sup>7</sup>. On peut faire plusieurs observations :

- Il existe une très légère anisotropie H/V dans le N212 natif, et celle-ci est exaltée par l'incorporation de tensioactif.
- Le pic ionomère est décalé vers les petits Q dans l'échantillon dopé, indiquant une capacité de sorption accrue du fait de l'augmentation de la densité de charges et de la pénétration partielle des tensioactifs dans les rubans<sup>8</sup> (figure 4.7).
- La largeur du pic ionomère diminue avec l'insertion de PFOS. Cet effet est similaire à ce qui a été observé de face dans l'expérience SAXS classique (figure 4.6).
- Le deuxième ordre du pic ionomère apparaît dans les deux directions, H et V (bosse à  $Q=4,1 \text{ nm}^{-1}$ ).
- Un pic de Bragg très intense est observé dans la direction H seulement ( $Q=4,5 \text{ nm}^{-1}$ ).
- Ces résultats sont observés uniformément dans toute l'épaisseur de la membrane.

7. Tous les spectres expérimentaux sont correctement reproduits sauf ceux dans la direction H du Nafion dopé.

8. Notons qu'on a trouvé une variation opposée dans les mesures de face : dégonflement de 2 Å de face par rapport à la référence N212 chauffé à 60°C, gonflement de 2 Å dans l'épaisseur. Ces écarts toutefois pourraient seulement être dûs à de faibles variations de HR d'une mesure à l'autre.

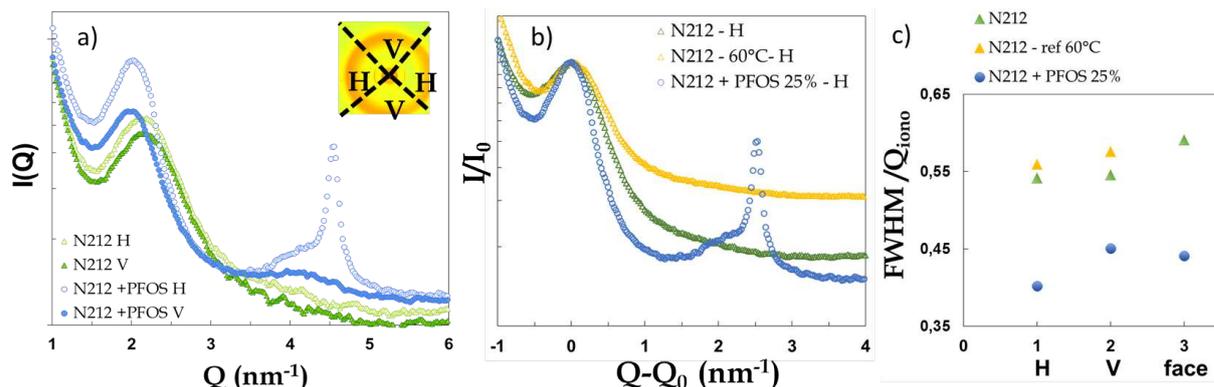


FIGURE 4.12 – a) Spectres SAXS mesurés sur ID13 du Nafion 212 dopé (bleu) ou non (vert). Les données sont regroupées en secteurs dans la région du pic ionomère, comme indiquées sur l'image 2D en encart. b) Représentation normalisée  $I/I_{iono}$  en fonction de  $Q - Q_{iono}$ , dans la direction H, mêmes échantillons et référence N212 chauffé à 60°C. c) Les largeurs  $FWHM/Q_{iono}$  issues des ajustements.

**Le pic ionomère : effet du rinçage.** Nous avons immergé le Nafion hybride dans l'eau afin de le gonfler (campagne 1, N212 dopé 25% $m_{PFOS}$ , immergé une demi-heure, et campagne 2, N212 dopé 29% $m_{PFOS}$ , complètement rincé) et observer l'effet d'éluion du tensioactif, puis mesuré les spectres SAXS dans l'épaisseur (figure 4.13). Comme précédemment, on reporte aussi l'intensité normalisée (figure 4.13 b) et les largeurs des pics ionomères (figure 4.13 c).

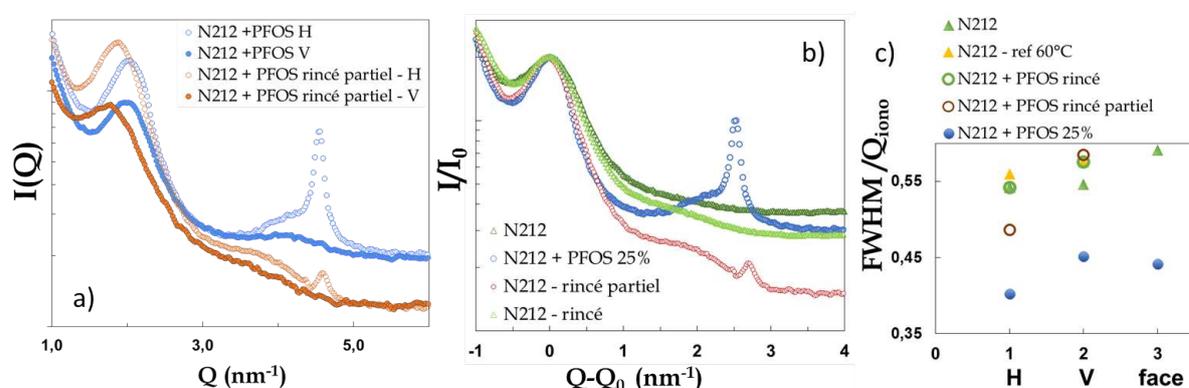


FIGURE 4.13 – a) Spectres SAXS mesurés sur ID13 et regroupés dans les directions H et V, du Nafion 212 dopé (bleu), et du même échantillon plongé dans l'eau pendant 30 minutes (marron). b) Représentation normalisée  $I/I_{iono}$  en fonction de  $Q - Q_{iono}$ , dans la direction H. c) Les largeurs  $FWHM/Q_{iono}$  issues des ajustements.

On observe un déplacement aux petits angles du pic ionomère de l'échantillon rincé partiellement par rapport au Nafion dopé, traduisant un gonflement nanométrique supplémentaire et l'espacement des agrégats hydrophobes (figure 4.13 a). Le deuxième ordre du pic ionomère s'est déplacé également vers les petites valeurs de  $Q$ , conformément à ce qui a été observé lors des mesures à différents HR (figure 4.3). Ce surgonflement est probablement dû aux conditions expérimentales : nous n'avons pas pu attendre que le Nafion

dopé rincé s'équilibre de nouveau à HR ambiant (plusieurs heures sont nécessaires), et avons du le mesurer dans un état intermédiaire entre saturation et ambiant. On constate que l'intensité du pic de Bragg associé à l'organisation du tensioactif a fortement diminué après immersion dans l'eau, ce qui indique qu'une quantité importante de PFOS a été évacuée de la membrane. La position du pic quant à elle est légèrement affectée (on passe de  $Q=4,54$  à  $4,58 \text{ nm}^{-1}$ ). Dans l'échantillon complètement rincé, il ne reste plus trace de pics de Bragg.

L'effet "mémoire" après rinçage total n'est pas évident en terme de largeur de pic ionomère, mais on remarque la rémanence d'un deuxième ordre.

**Les pics de Bragg.** L'apparition de pics de Bragg suggère la formation d'un ordre à longue distance des molécules de PFOS. La comparaison avec le spectre d'une phase auto-assemblée de PFOS dans l'eau permet de caractériser cet ordre. Sur la figure 4.14 on a tracé simultanément le spectre d'un PFOS 85%<sub>m</sub> (lamellaire) et les données H/V de la membrane hybride dopée à 25 %<sub>m</sub>PFOS.

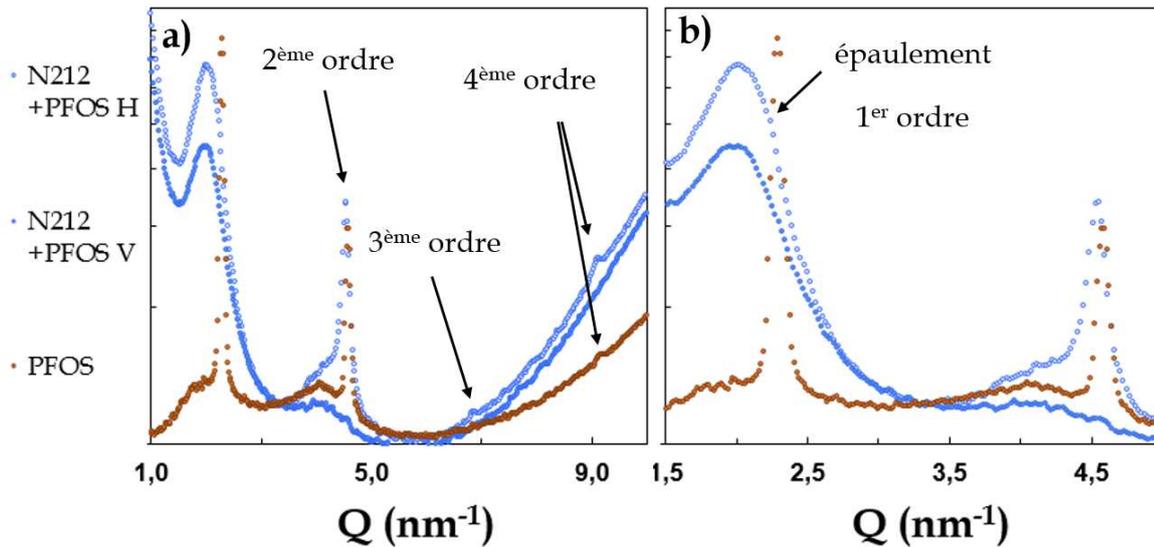


FIGURE 4.14 – Comparaison des spectres de SAXS du Nafion dopé (regroupés selon H et V) et du PFOS en phase lamellaire.

On identifie aisément les 2<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> ordres, respectivement vers  $4,5$  et  $9 \text{ nm}^{-1}$ . Le 3<sup>ème</sup> ordre est éteint dans le PFOS et très peu intense dans le Nafion dopé. A première vue, il n'y a pas de pic de Bragg intense vers  $2,3 \text{ nm}^{-1}$  dans le Nafion dopé, à la position attendue du premier ordre. Cependant on remarque l'existence d'un épaulement sur le pic ionomère (figure 4.14 b), qui pourrait être dû à la présence d'un 1<sup>er</sup> ordre quasiment éteint<sup>9</sup>. Cette hypothèse explique d'ailleurs que les ajustements dans la direction H du pic ionomère d'un Nafion dopé ne soient pas bons avec une seule composante gaussienne.

D'autre part, il existe une "bosse" de corrélation vers  $4 \text{ nm}^{-1}$ , à la fois dans le Nafion dopé et dans la phase lamellaire de tensioactif. Cette bosse évolue différemment dans les deux matériaux avec l'hydratation : sa position reste constante en Q dans le PFOS

9. Voir chapitre 3, extinction du premier ordre de la chaîne pendante.

(voir chapitre 3), alors que dans la membrane dopée le maximum se déplace vers les petites valeurs de  $Q$  quand l'hydratation augmente. Les deux bosses ont donc une origine différente : dans le PFOS, elle provient de *défauts d'organisation de la phase lamellaire*, alors que dans le Nafion dopé c'est le *deuxième ordre du pic ionomère*.

On peut conclure de ces observations que :

- Il existe une phase lamellaire formée par le PFOS dans la membrane hybride équilibrée à l'ambiante ( $\lambda \approx 3 - 4$ ).
- La distance inter-plans est la même que celle d'un PFOS à 85%<sub>m</sub> ( $\lambda = 4$ ), soit  $\sim 25 \text{ \AA}$ .
- Les pics de Bragg sont plus larges dans la membrane hybride (figure 4.14 b), ce qui indique l'existence de domaines ordonnés de PFOS plus petits que dans la phase gel seule (facteur 2 environ).
- L'ordre lamellaire est observé dans une seule direction : les plans de diffusion sont parallèles à la surface de la membrane (figure 4.15).

Nous avons vu que les pics de Bragg sont observés dans tout le volume de l'échantillon, et que les *crystal-lites ne sont pas formés seulement en surface*. Ils sont donc nécessairement incorporés dans la structure multi-échelle du Nafion. Une localisation dans les joints de grain paraît la plus probable (figure 4.16)

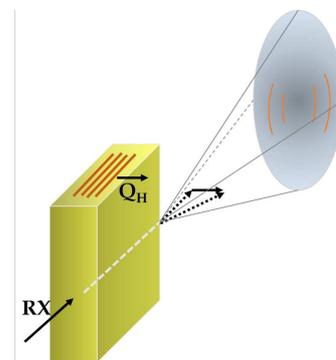


FIGURE 4.15 – Orientation des plans de diffusion de la phase lamellaire. Les chaînes de PFOS sont orientées quasiment perpendiculairement à ces plans.

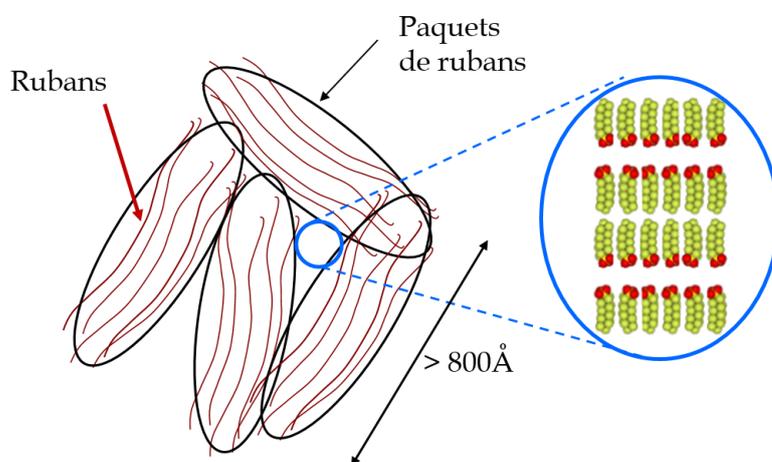


FIGURE 4.16 – Schéma d'insertion de domaines auto-organisés de PFOS dans la membrane hybride.

En se formant dans les joints de grains du Nafion, les domaines lamellaires de tensio-actif pourraient apporter une pression interne supplémentaire favorisant la réorganisation des paquets d'agrégats, telle qu'elle est schématisée sur la figure 4.7.

**Le pic de structure locale.** Dans les membranes perfluorées, ce pic possède deux composantes : la première, centrée vers  $Q = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ , est attribuée à la distance inter-chaînes dans les zones amorphes, la seconde, centrée vers  $Q = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ , à la distance inter-chaînes dans les zones cristallines. A moins d'étirer les membranes, ces pics sont généralement d'intensité comparable. Dans le Nafion 212 natif, on observe une légère

anisotropie au niveau de la cristallinité : la composante cristalline est plus importante dans la direction H. Dans le Nafion 212 dopé, cette anisotropie est conservée et la position des pics inchangée (figure 4.17). L'inclusion de PFOS ne modifie pas la distance moyenne entre les chaînes de polymère, ce qui montre que *le tensioactif ne pénètre pas au cœur des agrégats hydrophobes*. Il s'insère bien entre les chaînes pendantes ou dans les joints de grains.

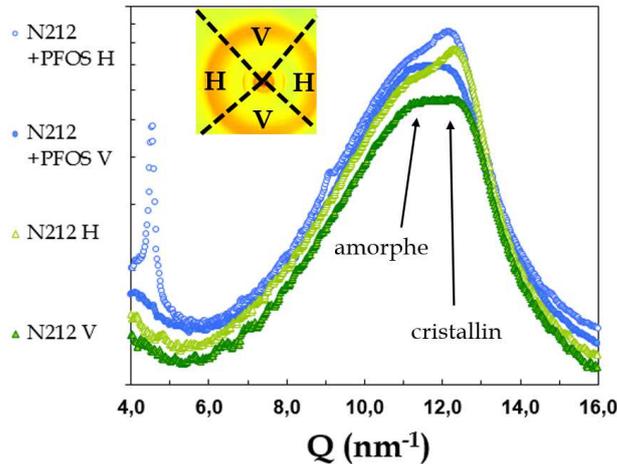


FIGURE 4.17 – Spectres de WAXS mesurés sur ID13 du Nafion 212 dopé (bleu) ou non (vert). Les données sont regroupées en secteurs H et V, comme indiqué sur l'image 2D.

## Résumé et Conclusions

L'insertion de PFOS dans le Nafion 212 est possible par gonflement (jusqu'à  $30\%m_{PFOS}$ ). Le tensioactif pénètre dans toute l'épaisseur de la membrane. Cette inclusion induit une *restructuration du Nafion* : le pic matrice se décale, le pic ionomère devient plus étroit et un second ordre apparaît, quelle que soit l'hydratation. Le PFOS agit comme un plastifiant qui permet une homogénéisation des agrégats hydrophobes fibrillaires à l'échelle nanométrique.

Cette restructuration est *anisotropique*, plus accentuée dans la direction parallèle à la surface de la membrane. Elle s'accompagne de l'existence d'un *ordre à longue distance* révélé par la présence de pics de Bragg mesurés par SAXS en scannant l'épaisseur de la membrane. De face, aucun pic de Bragg n'est présent. Cette observation est compatible avec l'existence de *domaines lamellaires de PFOS* orientés parallèlement à la surface de la membrane hybride. La distance interlamelles est celle qu'on trouve dans un gel de tensioactif concentré. La taille des domaines orientés est deux fois plus petite dans le Nafion hybride que dans le gel.

La distribution des molécules de tensioactif au sein du polymère Nafion n'est pas simple à déduire des expériences de diffusion des rayons X. On peut supposer une pénétration des tensioactifs à l'intérieur de la phase ionique à deux niveaux : soit entre les fibrilles hydrophobes, en s'insérant entre les chaînes pendantes, soit à l'interface entre des domaines d'agrégats, dans des zones jointives mal définies et moins bien structurées. Quel que soit le résultat, il est très surprenant que ce processus soit aussi fortement anisotrope, ce qui pourrait être dû à plusieurs facteurs : légère anisotropie initiale du Nafion 212 préparé par coulée/évaporation, épaisseur de la membrane, méthode de dopage.

### 4.1.3 Dynamique de l'eau et performance en pile d'une membrane Nafion dopée

Dans cette section, nous étudions l'impact du dopage par le PFOS de la membrane Nafion sur les propriétés de transport. En particulier, quel est l'effet de la restructuration anisotropique que nous avons mis en évidence précédemment ?

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

La dynamique de l'eau dans le Nafion dopé a été étudiée par QENS et mesurée sur IN5. Une seule longueur d'onde incidente a pu être employée (8 Å). Par conséquent, une analyse quantitative complète n'est pas faisable. On propose ici une analyse qualitative du signal quasi-élastique du Nafion 212 avec et sans PFOS (figure 4.18). Les deux membranes sont hydratées à 30% HR.

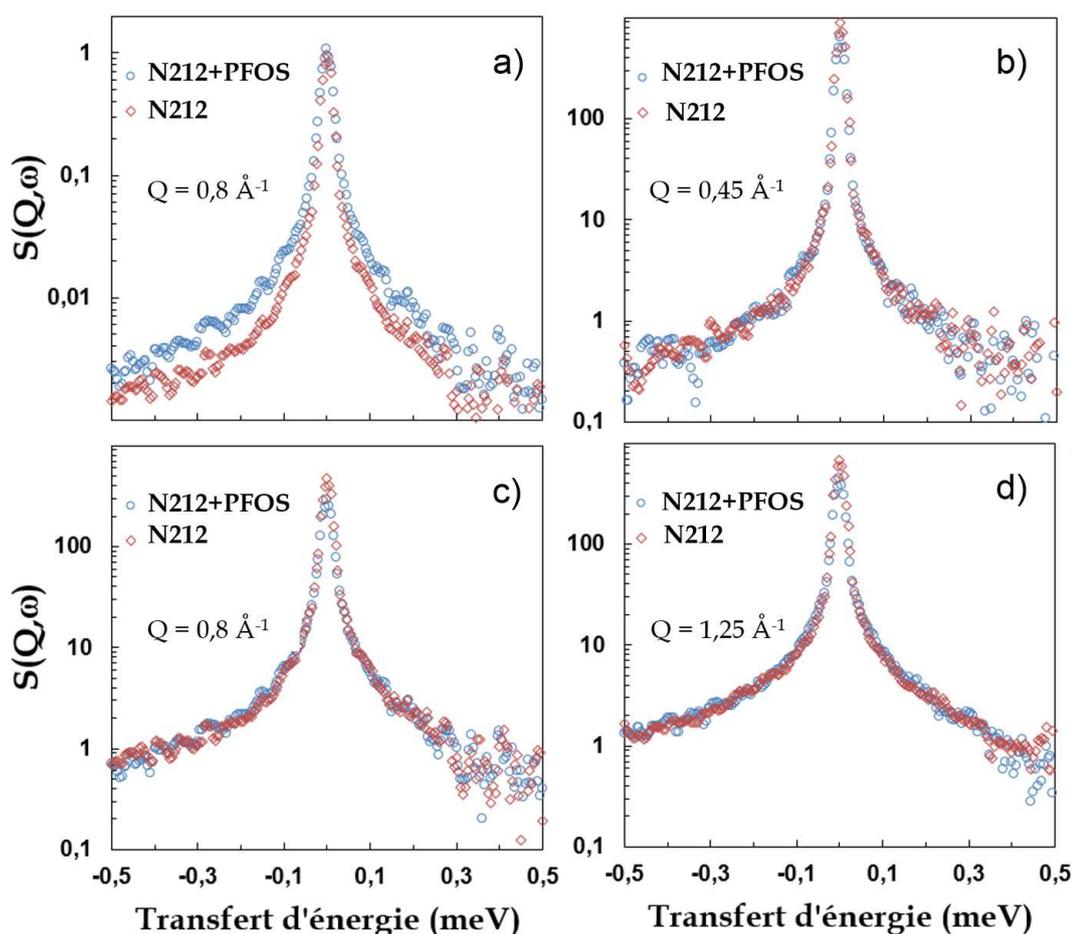


FIGURE 4.18 – Spectres quasi-élastique d'un Nafion 212 comparé à un Nafion 212 contenant 25 %  $m_{PFOS}$  à différentes valeurs de  $Q$  ( $0,45$ ,  $0,8$  et  $1,25 \text{ \AA}^{-1}$ ) et à 30% HR. Les spectres sont normalisés a) à la masse d'échantillon, ou b) c) et d) à la quantité d'eau par échantillon.  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$ .

Lorsque les données sont normalisées à la masse de l'échantillon (Figure 4.18 a) on constate que le signal quasi-élastique est plus intense dans le Nafion dopé. Il s'agit juste

d'une différence de sorption. En effet, nous avons vu précédemment (Figure 4.1) qu'à HR ou  $\lambda$  donné, la membrane dopée absorbe une plus grande fraction volumique d'eau. En normalisant à  $\phi_{v\text{ eau}}$ , le signal quasi-élastique des deux membranes devient très similaire (4.18 b, c et d) sur toute la gamme angulaire. Il faut noter qu'à  $\lambda_{inc} = 8 \text{ \AA}$  la résolution expérimentale permet de comparer les comportements à petits  $Q$  et se focaliser sur le ralentissement dû au confinement (plateau de la HWHM). A 30% HR, les deux membranes - native et dopée - possèdent 3 molécules d'eau par site ionique. La dynamique de l'eau est fortement affectée par le confinement et ralentie. L'insertion de PFOS n'affecte ni la largeur ni l'intensité du signal quasi-élastique. L'augmentation de la densité de charges n'a donc pas d'impact sur la mobilité locale de l'eau, ce que nous avons déjà observé dans notre étude comparative Aquivion/Nafion (chapitre 2). On pourrait compléter cette étude par des mesures à  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  (pour caractériser mieux la dépendance à grands  $Q$  et obtenir le temps élémentaire  $\tau_{mi}$ ) et couvrir une gamme étendue d'hydratation. Mais il est clair que si l'on n'a pas d'effet quand l'eau est confinée, il n'y en aura pas non plus à forte hydratation où les mécanismes se rapprochent de ceux de l'eau libre.

*Remarque :* La dynamique des protons est mesurée avec la membrane située de face par rapport au faisceau. Il est techniquement difficile d'envisager une mesure dans l'épaisseur pour vérifier un impact éventuel de l'anisotropie structurale. On pourrait imaginer d'empiler des membranes et irradier les tranches par les neutrons sur un spectromètre de temps de vol. On pourrait alors mesurer  $S(Q, \omega)$  et analyser les données en regroupant la diffusion dans le plan ou perpendiculairement pour différencier  $S(Q, \omega) \perp$  et  $S(Q, \omega) //$ .

#### 4.1.3.2 Dynamique de l'eau à l'échelle micrométrique

Pour connaître l'impact de l'anisotropie structurale sur la diffusion à l'échelle micrométrique, nous avons mesuré le coefficient d'auto-diffusion de l'eau,  $D_S$ , par RMN à gradients de champs pulsés<sup>10</sup> dans deux directions différentes : parallèle et perpendiculaire au plan de la membrane (figure 4.19). Les mesures ont été faites à deux hydratations (20 et 45% HR) et à température ambiante. Elles sont présentées figure 4.20 et récapitulées dans le tableau 4.1.

Il n'existe aucune anisotropie de diffusion à l'échelle micrométrique dans les Nafion 112 et 212 natifs : les coefficients de diffusion  $D_{S //}$  et  $D_{S \perp}$  sont identiques. Dans la membrane hybride dopée au PFOS, on observe une situation très différente :

- On ne mesure qu'un seul coefficient de diffusion dans chaque direction, ce qui indique l'existence d'une seule population de protons aux échelles de temps ( $ms$ ) et d'espace (le micron) sondées par la technique. On n'observe donc pas d'inhomogénéités de distribution de l'eau.
- La diffusion est plus rapide dans la membrane dopée. Quelle que soit la représentation choisie (en  $\lambda$  ou  $\phi_{v\text{ eau}}$ ),  $D_{S //}$  et  $D_{S \perp}$  du Nafion hybride sont supérieurs aux  $D_S$  corres-

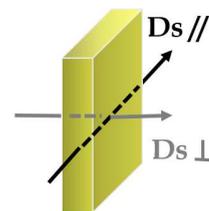


FIGURE 4.19 – Orientation de  $D_{S //}$  et  $D_{S \perp}$ .

10. Expériences réalisées sur le Minispec Bruker à 20 MHz, avec une sonde de gradient de  $4 T/m$  et une séquence d'écho de spins. Plusieurs dizaines de membranes de  $0,7 \times 0,5 \text{ mm}^2$  sont empilées verticalement dans un tube RMN, et l'ensemble est orienté dans le champ. On effectue la mesure de  $D_{S //}$  puis on tourne l'échantillon de 90 degrés pour mesurer  $D_{S \perp}$ .

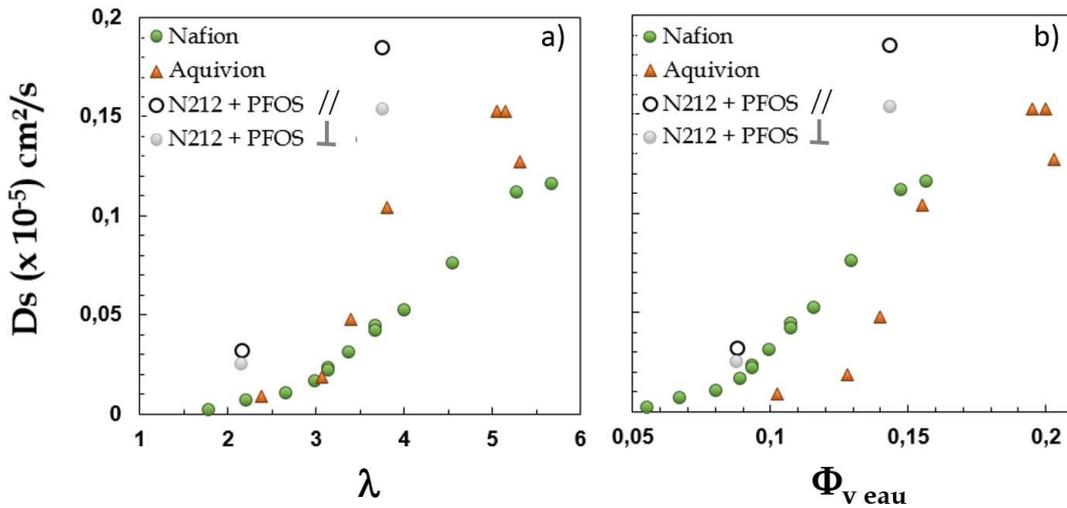


FIGURE 4.20 – Coefficient d’auto-diffusion de l’eau,  $D_s$ , du Nafion 212 dopé à 25%  $m_{PFOS}$ , mesuré parallèlement et perpendiculairement au plan de la membrane. Les valeurs sont exprimées en fonction de a)  $\lambda$  et b)  $\phi_{v\text{ eau}}$ , et comparées à celles du Nafion et de l’Aquivion.

pondants de l’Aquivion et du Nafion. Dans la direction parallèle à la surface, le rapport des  $D_s$  pour une membrane dopée ou non est compris entre 1,9 (20% HR) et 1,7 (45% HR).

- L’anisotropie diminue légèrement lorsque la quantité d’eau augmente :  $\frac{D_{S //}}{D_{S \perp}} = 1,3$  à 20% HR contre 1,2 à 45% HR.

Echantillons	$\lambda$	$\phi_{v\text{ eau}}$	$D_{S //}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$D_{S \perp}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )
N212 + PFOS	2.15	0.0878	0.325	0.249
	3.75	0.143	1.85	1.54
N112	3	0.0891		0.17
	5.27	0.147		1.12

TABLEAU 4.1 – Effet du dopage au PFOS sur le coefficient d’auto-diffusion de l’eau dans la direction parallèle et perpendiculaire à la surface ( $D_{S //}$ ,  $D_{S \perp}$ ).

La restructuration du Nafion induit une augmentation de la mobilité de l’eau à l’échelle micrométrique. La mobilité est accrue dans la direction parallèle à la surface de la membrane (figure 4.21), qui correspond à l’orientation des plans de diffusion des domaines lamellaires et la meilleure organisation des agrégats de Nafion.

Comme la mobilité à l’échelle moléculaire n’est pas affectée par le dopage, la restructuration du Nafion par inclusion du PFOS a nécessairement un impact à plus grande échelle spatiale, au niveau de la connectivité des domaines ioniques et de la tortuosité du matériau.

Si l’on représente sur le même graphe les valeurs de  $D_s$  mesurées dans les phases

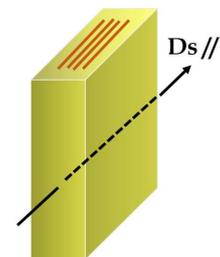


FIGURE 4.21 – Orientation de  $D_{S //}$  et de la phase lamellaire dans la membrane dopée.

mésomorphes de PFOS (chapitre 3) et celles des membranes dopées ou pas, on peut faire une constatation intéressante. En effet, les  $D_s$  mesurés dans la membrane hybride sont proches des valeurs obtenues dans le PFOS à même hydratation locale. Ceci pourrait indiquer que la mobilité est principalement pilotée par le PFOS dans le matériau hybride. Compte-tenu de l'existence probable de domaines lamellaires dans les joints de grains du Nafion, ce résultat pourrait indiquer des chemins privilégiés de migration des molécules d'eau et des charges non pas dans les canaux ioniques intra-bundles, mais plutôt dans les zones inter-bundles. La compétition éventuelle d'une conduction intra et interbundles est une question polémique récurrente dans les matériaux PFSA. L'inclusion de PFOS pourrait être une "sonde" permettant d'étudier finement ces aspects.

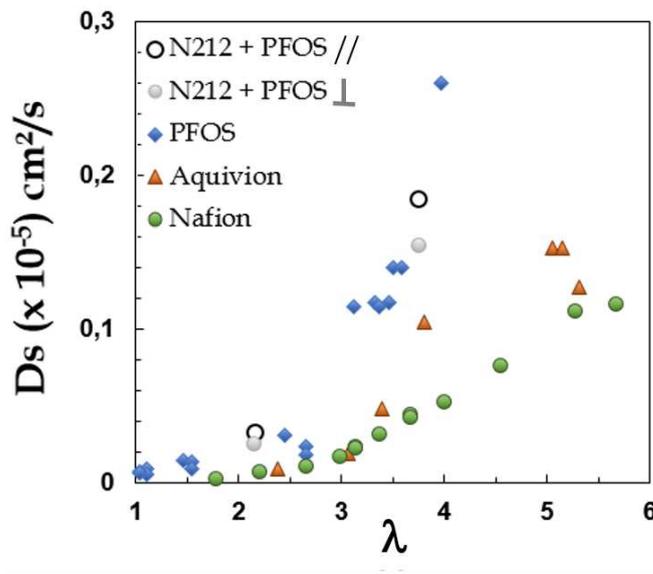


FIGURE 4.22 – Coefficients d'auto-diffusion de l'eau,  $D_s$ , en fonction de  $\lambda$  mesurés dans le Nafion 212 dopé à 25% $m_{PFOS}$ , le Nafion 212, l'Aquivion 790 et le PFOS.

#### 4.1.3.3 Performances en pile

Nous avons testé le fonctionnement en pile de la membrane hybride N212 dopée à 25% en masse. Nous avons vu précédemment qu'en contact avec de l'eau liquide, le PFOS est évacué de la membrane. Les conditions de pression et de température (membrane, bulleurs et gaz) du test en pile ont donc été déterminées afin qu'il n'y ait pas formation d'eau liquide dans la membrane.

**Dispositif expérimental.** Nous avons utilisé des électrodes de graphite contenant 0,4 mg de platine par  $cm^2$ . L'assemblage membrane électrode, d'une surface de 25  $cm^2$ , est pris en étau entre deux plaques mono-polaires de graphite usinées. L'approvisionnement en gaz ( $H_2 - O_2$  660-1660  $mL/min$ ) est assuré par un mono-canal en serpentin de 1,4 mm de largeur et 0,8 mm de profondeur. L'étanchéité est assurée par des joints en téflon.

Les mesures sont faites entre 60 et 120°C à 30 % HR, et sont comparées au Nafion 212 testé dans les mêmes conditions. En parallèle, la résistance ohmique, qui est principalement due à la résistance de la membrane, est mesurée par spectroscopie d'impédance (mode galvanostatique).

**Résultats et interprétations.** La figure 4.23 représente a) la résistance (mesurée à 100 et 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) et b) les courbes de polarisations d'un Nafion 212 non dopé et dopé à 25 %  $m_{\text{PFOS}}$ .

Globalement, une courbe de polarisation est composée de 3 parties :

1. aux *faibles densités de courant* (0 à 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) : le potentiel est principalement limité par la cinétique des mécanismes réactionnels aux électrodes (transfert de charges) notamment celles liées à la réduction de l'oxygène à la cathode,
2. aux *fortes densités de courant* ( $\sim 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ ), une quantité importante d'eau est produite à la cathode, la conduction protonique est réduite par la rétrodiffusion de l'eau et des sites réactifs risquent d'être noyés,
3. aux *densités de courant intermédiaires*, la courbe de polarisation est une droite dont la pente dépend de la résistance ohmique de la PAC. Plus la pente est faible, plus la résistance est petite.

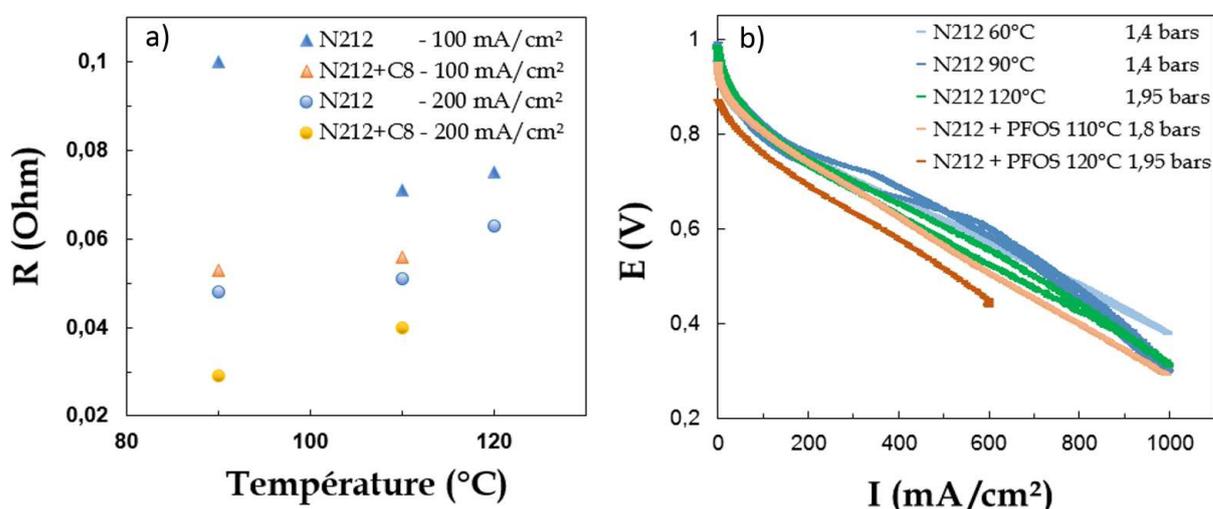


FIGURE 4.23 – a) Résistances ohmiques mesurées par spectroscopie d'impédance à différentes températures. b) Courbes de polarisations mesurées à 30 % HR, sous  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ . La pression des gaz est indiquée dans la légende.

La résistance ohmique  $R$  est divisée d'un facteur compris entre 1,5 et 2 lorsque la membrane contient du PFOS. La conductivité protonique  $\sigma \propto (1/R)$  est donc améliorée du même facteur. Cependant les performances en pile ne sont pas meilleures, voire légèrement moins bonnes. A densité de courant moyenne et forte, le comportement en pile est similaire dans les deux membranes. Par contre, à faible densité de courant, le potentiel chute plus rapidement dans le cas du Nafion dopé, comme si l'insertion du PFOS limitait le transfert de charge aux interfaces dans l'électrode<sup>11</sup>.

11. Les électrodes n'étant pas modifiées, cette explication est peu convaincante. On peut également penser à un fonctionnement moins homogène induit par un moins bon transport de l'eau, cependant les résultats obtenus par RMN montrent le contraire. Cette chute de potentiel pourrait-elle être due à une modification de la surface de la membrane? Des tests similaires mériteraient d'être effectués afin de compléter les courbes de polarisations, notamment à plus basse température (60°C), et vérifier la reproductibilité des résultats.

## Résumé et Conclusions

L'inclusion de PFOS dans du Nafion 212 augmente d'un facteur deux la conduction protonique - mesurée au cours du fonctionnement de la pile à combustible à  $T > 90^\circ\text{C}$ . La dynamique de l'eau à l'échelle micrométrique est également accélérée par le dopage, et l'est de manière anisotrope. La diffusion est plus efficace dans le sens de l'anisotropie structurale, c'est-à-dire parallèlement à la surface de la membrane. Toutefois, les courbes de polarisation ne montrent aucun gain avec la membrane hybride. Ces résultats mettent en avant la complexité de trouver un matériau plus performant que le Nafion : même en accélérant la dynamique de l'eau et en améliorant la conductivité protonique, les performances en pile ne sont pas forcément meilleures. De nombreux éléments sont à prendre en compte, comme les transferts à l'interface de la membrane ou la gestion de l'eau.

On peut envisager deux perspectives à ce travail :

Tout d'abord, il est souhaitable d'éliminer le tensioactif afin de pouvoir faire fonctionner la pile dans les conditions standard d'humidité/pression des gaz et de température. L'effet mémoire que nous avons observé dans une membrane hybride rincée laisse penser qu'on peut *optimiser le processus pour structurer durablement* le Nafion. Une étude systématique des propriétés de transport dans des hybrides rincés serait donc pertinente.

Deuxièmement, une voie d'optimisation consisterait à obtenir l'orientation préférentielle et l'anisotropie de diffusion *non pas parallèlement à la surface mais perpendiculairement* (figure 4.24). En effet, le flux de protons traverse l'épaisseur de la membrane de l'anode à la cathode. Des stratégies diverses ont été employées en ce sens : étirement [197], application de champ électrique lors de la préparation des membranes.

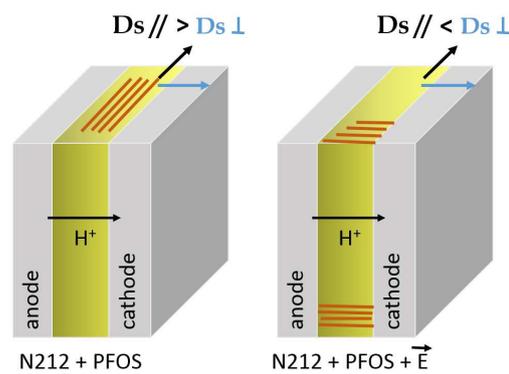


FIGURE 4.24 – Schéma de fonctionnement de la pile avec une membrane Nafion dopée au PFOS et une structuration préférentielle parallèle ou perpendiculaire à la surface.

## 4.2 Membranes hybrides préparées par casting de solutions

L'insertion du PFOS par gonflement dans une membrane Nafion 212 s'étant révélée particulièrement intéressante, nous avons décidé de poursuivre ce travail en préparant des membranes hybrides par coulée/évaporation (on utilisera le terme anglais "casting" pour se référer à cette méthode). Le principe est de mélanger les molécules de ionomère et de dopants en solution. La structure hybride se forme au cours du processus de séchage.

L'objectif est de comprendre l'origine de la restructuration due au dopage et la localisation du tensioactif dans le matériau hybride. Nous avons d'abord comparé les méthodes de préparation (casting vs gonflement) et l'effet de l'épaisseur sur des N117 dopés. Puis la morphologie de différentes membranes hybrides obtenues par casting a été étudiée en faisant varier :

- la nature du polymère : Nafion *vs* Aquivion
- la concentration en PFOS
- la nature du tensioactif : PFOS *vs* Chaîne Pendante

Les caractérisations structurales présentées ici correspondent à la phase exploratoire d'une étude initiée très récemment. Elles ont été obtenues avec du temps de faisceau "in-house" permettant de choisir les bons échantillons et révéler les effets les plus importants, afin de définir ensuite un programme d'expériences plus systématique<sup>12</sup>. La caractérisation structurale a été menée par SAXS :

- de face sur une caméra de laboratoire,
- dans l'épaisseur, sur la ligne ID13 (ESRF) en collaboration avec E. Di Cola,
- en incidence rasante (GXD) sur la ligne DUBBLE-BM26B (ESRF), en collaboration avec G. Portale.

Les résultats ont été obtenus dans les conditions ambiantes de température et d'hydratation.

### 4.2.1 Les échantillons

La méthode du casting offre la possibilité d'inclure la quantité de tensioactif que l'on désire en choisissant le ratio des masses initiales de chaque composant (ionomère / tensioactif). Nous avons utilisé des solutions commerciales diluées de Nafion ou d'Aquivion dans un mélange eau/alcool, et des solutions diluées de tensioactif également dans un mélange eau/éthanol 50/50 en volume. La concentration initiale est dans les deux cas environ 5% en masse. On peut ainsi préparer des membranes relativement épaisses (1-3 centaines de microns) par casting dans une boîte de pétri, ou des films plus minces (1-5 dizaines de microns) par drop-casting d'une goutte à la surface d'une lame de verre.

Nous avons préparé les échantillons hybrides suivants :

- membranes N117 dopées par casting<sup>13</sup>
- des films minces d'Aquivion 850 dopés au PFOS (25% $m_{PFOS}$ ), de Nafion 212 dopés avec la chaîne pendante (25% $m_{PFOS}$ ) et le PFOS (25 et 50 % $m_{PFOS}$ ).

12. Proposals déposés à l'automne 2013 sur ID13 et DUBBLE-BM26B.

13. La plupart des membranes épaisses a été préparée au Lepmi, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble, par R. Sood et C. Iojoiu, qui étudiaient parallèlement l'effet de dopage de liquides ioniques dans les Nafion.

La table 4.2 résume les échantillons étudiés et les expériences de caractérisation structurale effectuées par SAXS classique, microfaisceau ou GXD.

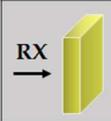
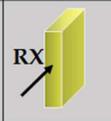
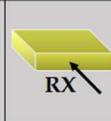
				
		Caméra labo	ID 13	DUBBLE
N117 + PFOS	- casting - gonflement	X X		
Aquivion Casting	- natif + PFOS 25% <sub>m</sub>		X	X
N212 Casting	+ CP 25% <sub>m</sub> + PFOS 25% <sub>m</sub> + PFOS 50% <sub>m</sub>		X X X	

TABLEAU 4.2 – Liste des échantillons hybrides et techniques SAXS employées.

#### 4.2.2 Isothermes de sorption

La figure 4.25 montre les isothermes de sorption de Nafion 117 et 212 à différents taux d'inclusion de PFOS. Lorsque l'insertion du PFOS est faite par gonflement, on retrouve le même comportement pour toutes les membranes : la quantité d'eau macroscopique absorbée augmente avec le taux de charge. Par contre, le rapport molaire à HR donné ( $\lambda$ ) est indépendant de la masse équivalente. Les membranes réalisées par casting absorbent beaucoup moins d'eau, sans impact de la teneur en PFOS : les propriétés de sorption sont très affectées par cette méthode de préparation<sup>14</sup>.

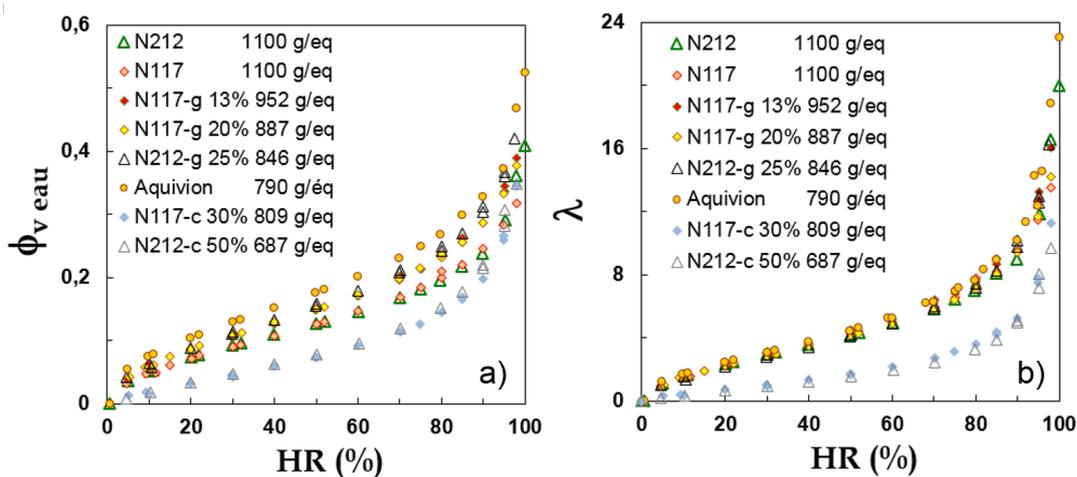


FIGURE 4.25 – Isothermes de sorption représentés en terme de (a)  $\phi_{v \text{ eau}}$  ou de (b)  $\lambda$ . La méthode d'inclusion du PFOS est indiquée par g, pour gonflement et c, pour casting. La fraction massique en PFOS et la masse équivalente des membranes dopées sont indiquées.

14. La sorption des échantillons préparés par drop-casting n'a pas encore été mesurée

### 4.2.3 Caractérisation structurale : comparaison gonflement/casting, effet de l'épaisseur

Nous avons choisi de comparer des N117 dopés fabriqués par gonflement ou casting. On pourra ainsi étudier l'impact de l'épaisseur de la membrane dans le cas des préparations par gonflement (175  $\mu\text{m}$  contre 50  $\mu\text{m}$  pour le Nafion 212). Les mesures SAXS ont toutes été faites de face sur une caméra de laboratoire.

#### 4.2.3.1 Le Nafion 117 hybride préparé par gonflement

Nous avons dopé par gonflement le N117 avec le PFOS (entre 13% et  $\%m_{PFOS}$ ). Les spectres 2D mesurés par SAXS à trois hydratations (sec, 50% et 100% HR) sont isotropes et regroupés radialement. Les profils obtenus  $I(Q)$  sont présentés sur la figure 4.27.

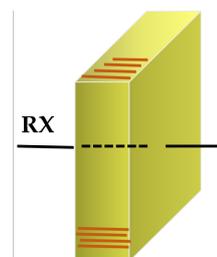


FIGURE 4.26 – Orientation des plans de réflexion dans le Nafion 117 dopé.

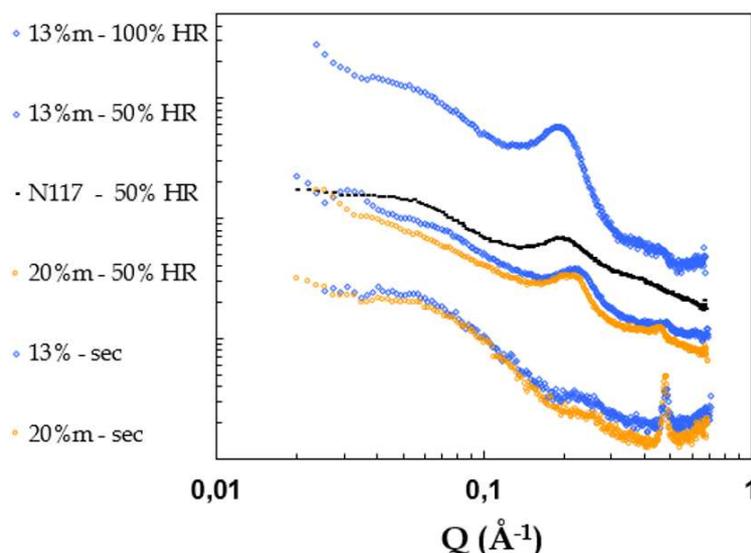


FIGURE 4.27 – Spectres SAXS de membranes de Nafion 117 dopées à 13% (bleu) et 50  $\%m_{PFOS}$  (jaune), et à 3 états d'hydratation (sec, 50% et 100% HR). Le spectre référence du Nafion 117 à 50% HR est tracé en noir. Les intensités sont décalées arbitrairement pour plus de clarté.

On observe un léger rétrécissement de la largeur du pic ionomère et l'apparition du deuxième ordre suite au dopage. Mais ce qui est le plus frappant, c'est l'apparition de pics de Bragg à grands  $Q$ , plus ou moins intenses selon l'échantillon. Nous voyons que :

- Contrairement au Nafion 212 dopé par gonflement, les pics de Bragg sont vus en géométrie de face : les plans de réflexions sont donc perpendiculaires à la surface de la membrane (figure 4.26).

- La position du pic de Bragg intense (situé à  $Q \approx 0,46 \text{ \AA}^{-1}$ ) n'évolue pas (ou très peu) avec la teneur en eau (figure 4.27) et correspond au deuxième ordre du PFOS en phase lamellaire. La prise en eau ne modifie donc pas la distance inter-plans des domaines auto-organisés.

- Le pic est surtout marqué aux faibles hydratations ( $\leq 50\%$  HR). Son intensité diminue avec l'hydratation jusqu'à complètement disparaître dans la membrane à 100% HR. A très forte hydratation, le tensioactif ne forme probablement plus de phase organisée dans la membrane hybride. A fort gonflement, la mobilité des molécules de tensioactif est

accrue et il est possible qu'elles migrent pour se réorganiser dans la nanostructure du Nafion (intercalation entre les agrégats de polymères).

La structure du N117 dopé par gonflement est différente de celle du N212. Ces deux membranes présentent un certain nombre de différences :

- Méthode de préparation : Nafion 117 par extrusion, N212 par casting,
- Epaisseur,
- Stabilisation chimique du N212,
- Taux de cristallinité plus important dans le N212.

Pour aller plus loin, une étude systématique de face *mais également sur la tranche* est nécessaire. L'étude de la nanostructure de films hybrides en fonction de l'épaisseur serait très pertinente. On pourrait tester le dopage par gonflement sur toute la famille commerciale fabriquée par extrusion : N111 (25 microns), N112 (50 microns), N115 (125 microns) et N117 (175 microns); et sur les deux membranes commerciales fabriquée par casting : N211 (25 microns) et N212 (50 microns).

#### 4.2.3.2 Le Nafion 117 hybride préparé par casting

Les spectres 2D mesurés par SAXS sont isotropes et regroupés radialement. La figure 4.28 montre les intensités  $I(Q)$  obtenues par regroupement radial de membranes de Nafion 117 dopées par casting, à deux teneurs en PFOS et trois hydratations.

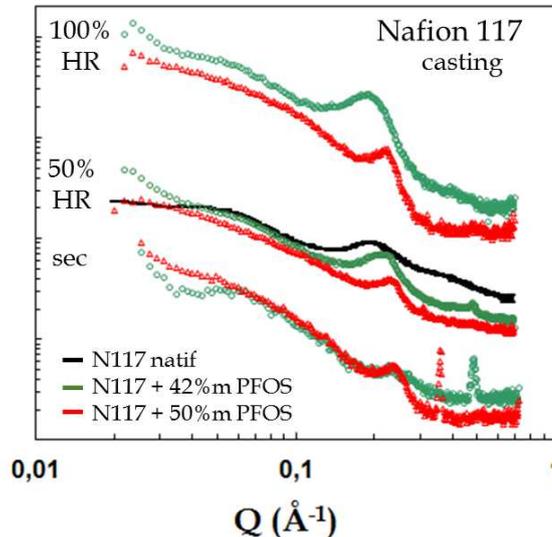


FIGURE 4.28 – Spectres SAXS de membranes de Nafion 117 dopées par casting à 42% (vert) et 50 % $m_{PFOS}$  (rouge), à 3 états d'hydratation (sec, 50% et 100% HR). Le spectre du Nafion 117 natif à 50% HR est tracé pour comparaison (noir). Les intensités sont décalées arbitrairement pour plus de clarté.

Par rapport au spectre de référence du Nafion 117 natif, on observe :

- Une modification de la forme du pic ionomère (plus étroit),
- L'existence de pics de Bragg visibles surtout aux faibles hydratations ( $\leq 50\%$  HR), et ayant presque disparu à 100% HR. Dans l'échantillon dopé à 42 % $m_{PFOS}$ , le pic de Bragg est à la même position que le second ordre du PFOS. Par contre, dans le N117 dopé à 50 % $m_{PFOS}$ , le pic apparaît à des positions variables en fonction de l'hydratation ( $Q=0,30$  et  $0,36 \text{ \AA}^{-1}$ ) et qui ne correspondent pas à des positions connues dans le PFOS.

### 4.2.3.3 Propriétés essentielles

Il est clair que le type de membrane choisie impacte sensiblement la structuration finale de l'hybride. En résumé, on observe dans le N117 mesuré de face :

- Apparition de pics de Bragg à grands  $Q$ , pour les faibles hydratations uniquement.
- Quelle que soit la méthode de dopage, il y a formation d'une phase lamellaire de PFOS dont les plans de réflexions sont perpendiculaires à la surface de la membrane. Ceci n'est pas observé dans le N212.
- Il est important de vérifier si les pics de Bragg sont présents également dans la tranche du N117.
- En complément d'une campagne faire sur les séries commerciales N11(1-2-5-7) et N21(1-2) dopés par gonflement, une étude systématique de films préparés par casting, d'épaisseurs contrôlées dans la gamme 10-200 microns, permettrait de dissocier les effets d'épaisseur des effets de préparation.

### 4.2.4 Les films préparés par drop-casting

**Echantillons.** Une série de films minces a été préparée à partir de solutions commerciales de Nafion 1100  $g/eq$  et Aquivion 850  $g/eq$  (5 %m de polymère dans un mélange eau-alcool). L'insertion de deux types de tensioactif, le PFOS et la chaîne pendante du Nafion (CP), est réalisée en mélangeant la solution commerciale à une solution diluée de tensioactif (environ 5 %m dans un mélange eau-éthanol 50-50). Quelques gouttes sont déposées sur une plaque de verre, et laissées à température ambiante jusqu'à formation d'un film de quelques dizaines de microns (typiquement 30  $\mu m$ ). La nano-structuration est ensuite étudiée par SAXS sur les lignes ID13 (microfaisceau) et Dubble (GXD) de l'ESRF. L'échantillon est positionné verticalement sur ID13 (mesure en transmission sur la tranche) et horizontalement sur Dubble (mesure en réflexion sur la surface). Bien que la géométrie des expériences soit différente, on sonde toutefois dans les deux cas la microstructure dans l'épaisseur de la membrane. Les spectres 2D mesurés sur Dubble seront tournés de  $90^\circ$  pour une comparaison graphique directe avec ceux mesurés sur ID13.

**Effet du dopage.** La figure 4.29 compare les images 2D d'un film d'Aquivion avec et sans<sup>15</sup> PFOS. Dans les deux échantillons, natif et dopé, l'anisotropie est très marquée. La figure 4.29 c présente les regroupements des images 2D dans les secteurs H et V, afin d'évaluer plus finement l'impact du dopage.

Notons que les positions des pics ionomères avant et après dopage sont différentes (H :  $Q = 2,34 \text{ \AA}^{-1}$  sans PFOS contre  $1,83 \text{ \AA}^{-1}$  avec PFOS). L'échantillon dopé gonfle plus<sup>16</sup> à l'échelle nanométrique que le natif dans les deux directions H et V.

- Le drop-casting induit une anisotropie de position du pic ionomère et la formation du second ordre dans un Aquivion natif.
- Cette anisotropie initiale est conservée après dopage.

La représentation normalisée  $I/I_{iono}$  vs  $Q - Q_{iono}$  permet de visualiser directement l'effet structurant du PFOS sur l'Aquivion (figure 4.30). Le pic ionomère est nettement

15. Cet échantillon a été préparé et mesuré par G. Portale (responsable de la ligne DUBBLE-BM26B).

16. L'absorption d'eau en conditions ambiantes n'étant pas connue, on ne peut rien dire ici de plus quantitatif.

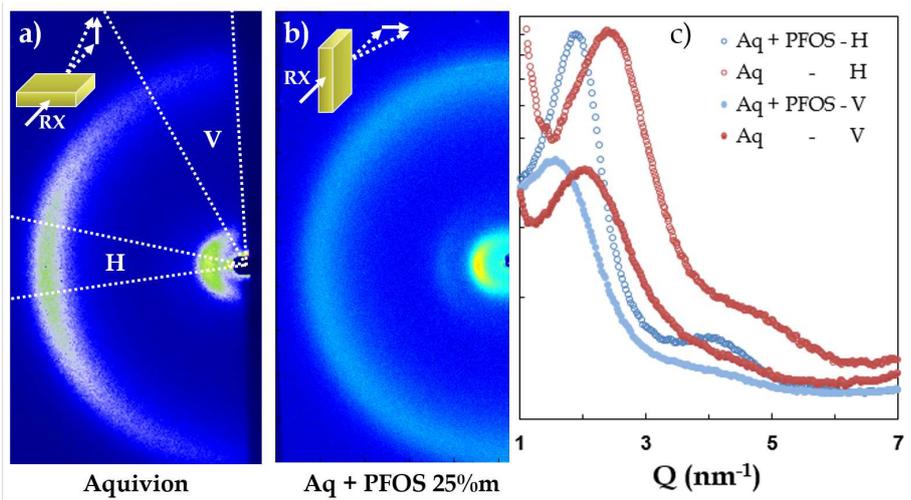


FIGURE 4.29 – Images 2D obtenues sur a) DUBBLE et b) ID13, de films minces d'Aquivion 850 dopé à 25% PFOS ou non. c) Regroupement de ces images selon les sections H et V.

plus étroit après dopage et le second ordre beaucoup plus marqué.

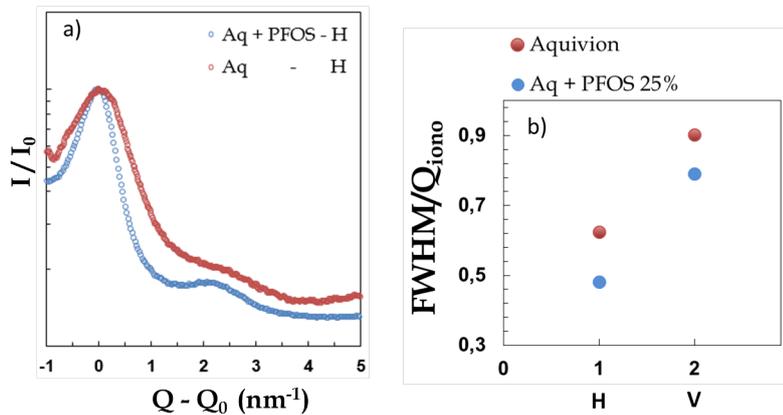


FIGURE 4.30 – a) Intensités normalisées  $I/I_{iono}$  en fonction de  $Q - Q_{iono}$  dans la direction H, pour la membrane Aquivion native et dopée à 25% en PFOS, mesurées à HR ambiant. b) Largeurs des pics ionomères.

**Effet de la concentration en tensioactif.** L'effet de la concentration en tensioactif a été testé avec du N212 dopé avec 25% et 50% en masse de PFOS, soit moins d'une chaîne de PFOS / chaîne pendante du Nafion dans le premier cas, et 2 PFOS / chaîne pendante dans le deuxième cas. Les regroupements en secteurs H et V sont comparés sur la figure 4.31. Il apparaît clairement que lorsqu'on augmente la concentration en PFOS, le pic ionomère est plus anisotrope, le second ordre est plus marqué, et, surtout, des pics de Bragg apparaissent ( $> 25\%m_{PFOS}$ ). On peut envisager que la pénétration du PFOS dans les agrégats de polymère soit facilitée par la méthode de drop-casting, par rapport à la méthode de gonflement. A faible teneur en PFOS, toutes les molécules de tensioactifs se distribuent à l'échelle nanométrique et renforcent la structure en rubans du polymère. Au delà d'une certaine concentration seuil, les rubans ne peuvent plus accommoder davantage de dopants et le PFOS excédentaire forme alors des domaines auto-assemblés. Il paraît possible que la concentration seuil corresponde à un ratio 1/1 de PFOS / chaînes pendantes du Nafion. C'est à vérifier en mesurant une série de concentrations bien choisies.

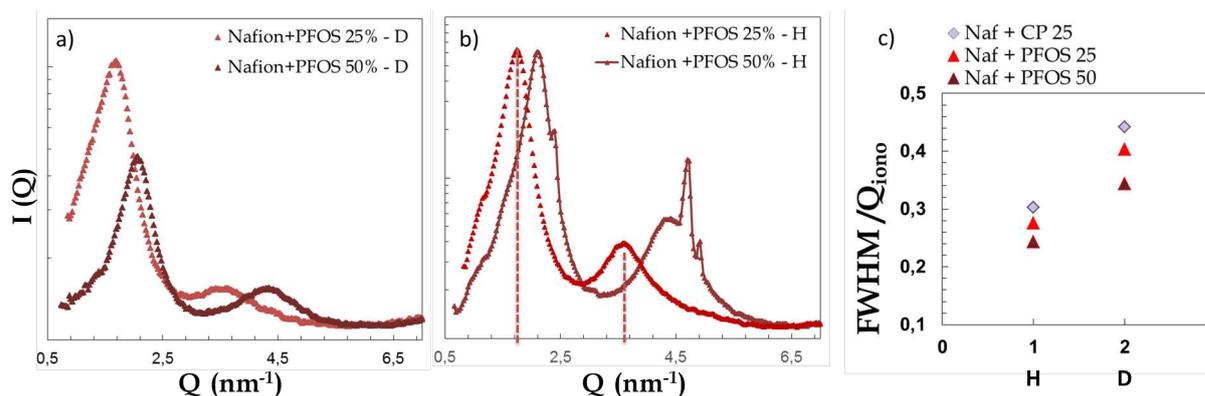


FIGURE 4.31 – Intensités regroupées en secteurs D (a) et H (b) de N212 dopé avec 25% et 50% en masse de PFOS. c) Largeurs du pic ionomère.

**Effet de la membrane polymère : Nafion vs Aquivion.** Le résultat d'un dopage à 25% en masse de PFOS dans un Nafion 212 et un Aquivion est comparé sur la figure 4.32. La structuration via le dopage est meilleure dans le Nafion (largeur de pic plus faible). L'organisation des fibrilles de polymère est donc plus régulière que dans l'Aquivion hybride, ce qui renforce un effet déjà présent dans les membranes natives (voir chapitre 2). D'autre part, la taille du PFOS est comparable à celle de la chaîne pendante du Nafion, et l'incorporation inter-paquets d'agrégats pourrait donc être favorisée par rapport à un polymère SSC.

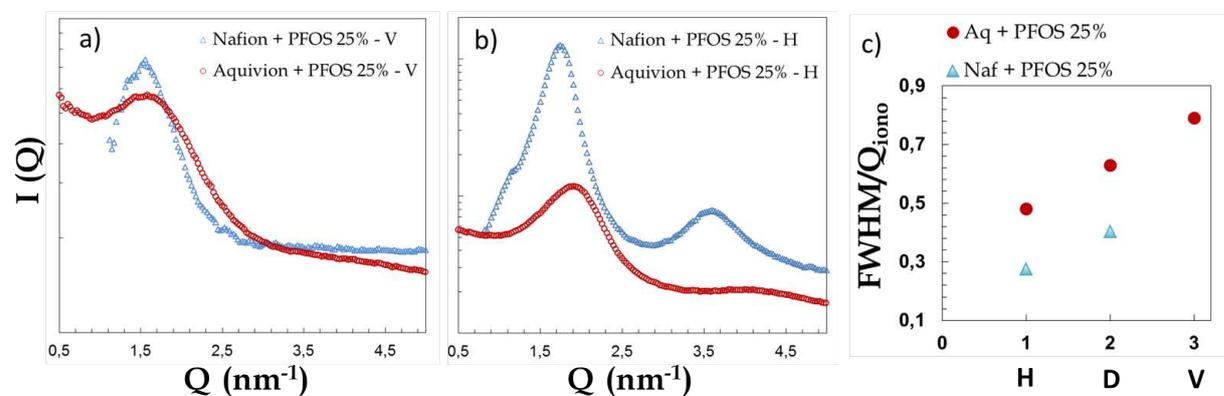


FIGURE 4.32 – Regroupements dans les directions V (a) et H (b) des membranes hybrides Nafion et Aquivion dopées à 25% en PFOS. c) Largeurs des pics ionomères.

**Effet de la nature du tensioactif.** La figure 4.33 montre les images 2D obtenues sur des échantillons N212 dopés avec 25% ou 50% en masse de PFOS, ou 25% en masse de chaîne pendante (CP) dans le Nafion 212. Les regroupements en secteurs H, D et V sont indiqués sur la figure 4.33b.

Les intensités  $I(Q)$  correspondantes sont tracées pour les dopages 25% sur la figure 4.34. Les intensités normalisées sur l'axe de plus grande anisotropie (H) sont aussi tracées pour comparer les deux matériaux hybrides (c). On observe tout d'abord que l'incorporation

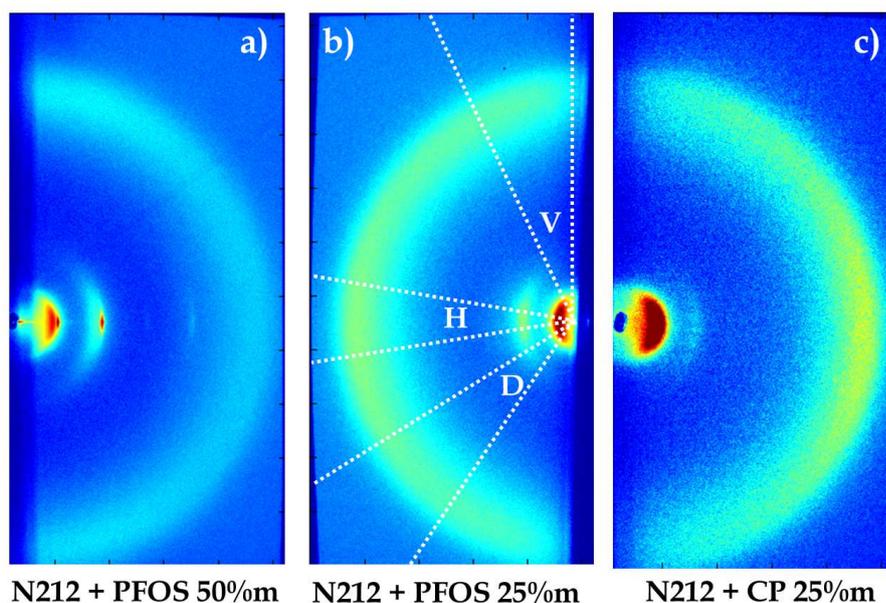


FIGURE 4.33 – Images 2D obtenues sur ID13, de films minces de Nafion dopé ou non, avec du PFOS (a,b) ou la chaîne pendante (c).

de la chaîne pendante est possible et maintient la nanostructuration du N212 ainsi que l'effet d'anisotropie induit par la méthode de drop-casting. A teneur égale en tensioactif, l'effet structurant du PFOS est toutefois supérieur à celui de la chaîne pendante : le pic ionomère est plus étroit et le second ordre plus marqué avec le PFOS.

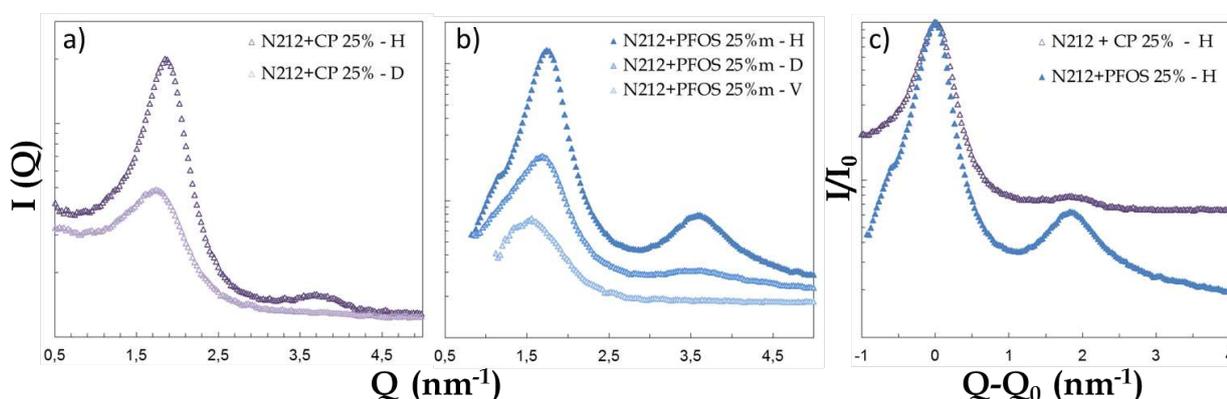


FIGURE 4.34 – Intensités regroupées en secteurs H/D/V de N212 dopé avec 25% en masse de chaîne pendante (a) et PFOS (b). c) Intensités normalisées des secteurs H pour comparaison.

**Résumé et Sorption.** La figure 4.35 récapitule la position du pic ionomère issues des ajustements de tous les échantillons préparés par drop-casting et mesurés à HR ambiant. Les regroupements ont été faits selon les secteurs H, D et V. La tendance générale est une augmentation du gonflement nanométrique après le dopage, mais il faudrait répéter ces mesures à différents HR pour une étude quantitative.

Pour résumer, toutes nos mesures montrent que :

- l'effet structurant observé est bien dû au PFOS et pas uniquement à la méthode de préparation du dopage.

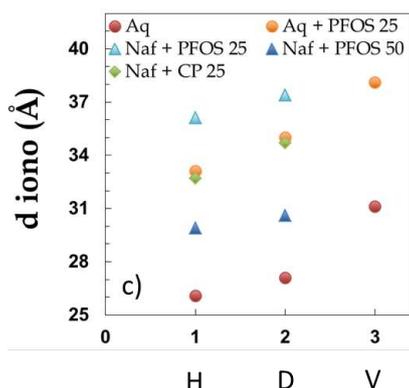


FIGURE 4.35 – Position du pic ionomère des membranes d'Aquivion et Nafion, dopées ou non, préparées en films minces. Les regroupements sont faits dans les sections H, V et D.

- l'effet est plus important dans la direction H : la largeur du pic ionomère de l'Aquivion diminue de 40 % contre 25 % dans la direction V, par exemple.
- la restructuration est plus importante par drop-casting que par gonflement.
- la restructuration dépend du tensioactif et est plus marquée avec le PFOS qu'avec la chaîne pendante, ce qui indique un mécanisme de formation de l'hybride favorisant les dopants hydrophobes (la chaîne pendante en effet possède deux ponts éther).

### 4.3 Conclusions et perspectives

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'effet d'inclusion d'un tensioactif perfluorosulfonique, dont la longueur de chaîne est comparable aux chaînes pendantes du Nafion, dans une membrane N212 par la méthode de gonflement.

Nous avons observé une *restructuration à l'échelle nanométrique*, une *accélération de la dynamique* de l'eau à l'échelle micronique, une *augmentation de la conductivité* macroscopique, et l'existence d'une *anisotropie de diffusion* dans la direction parallèle à la surface. Les performances en PAC n'ont quant à elles pas été améliorées. L'obtention d'une anisotropie dans la direction perpendiculaire à la surface, comme celle observée dans le Nafion 117 plus épais, pourrait s'avérer plus favorable.

Dans la seconde partie du chapitre, nous avons établi que les meilleurs candidats pour une restructuration avancée sont les membranes hybrides préparées par gonflement ou par drop-casting (préparation simple). Quelle que soit la méthode employée, on observe les mêmes effets, accentués toutefois par le drop-casting du fait de l'influence du substrat qui favorise une très forte anisotropie dans la membrane mince. L'inclusion homogène à l'échelle nanométrique est favorisée également, puisqu'aucun pic de Bragg lié à l'existence de domaines auto-assemblés de PFOS n'est observé avec un dopage de <25% en masse. Les pics de Bragg sont observés à très fort dopage (50% $m_{PFOS}$ ). La pénétration du PFOS dans la phase ionique et l'insertion locale des molécules est facilitée par la méthode de drop-casting, puisque l'on part d'une solution où l'organisation conjointe des agrégats de Nafion et du PFOS est possible. Ce n'est qu'au delà d'un seuil de concentration que la structure fibrillaire ne peut plus accepter un excès de tensioactifs, et des domaines auto-assemblés se forment, probablement dans les joints de grain. Dans une membrane dopée par gonflement, l'insertion entre les fibrilles requiert en revanche plus d'énergie (agrégats

de chaînes de polymère déjà formés et non dilués) que le remplissage des joints de grains (qui peuvent être plus gros car la structure initiale de la membrane n'est pas dénaturée).

Tous ces résultats ouvrent des perspectives et sont intéressants à deux titres.

- L'inclusion de PFOS peut être *un outil pour mieux comprendre* la nanostructuration des polymères PFSA. Un certain nombre de questions restent ouvertes : qu'est-ce que le pic matrice ? Existe-t-il des joints de grain, domaines accessibles à l'eau entre les paquets d'agrégats ? Sont-ils orientés ? Quels sont les chemins de conduction les plus efficaces ?

Répondre à ces questions est important pour orienter la fabrication de membranes plus performantes.

Une étude systématique de l'*anisotropie face / épaisseur* par SAXS et des *propriétés de transport multi-échelles* seront donc les suites naturelles de ce travail. En particulier, il sera intéressant d'étudier précisément l'effet du ratio nombre de molécules de PFOS / Chaîne pendante sur des membranes hybrides de Nafion et d'Aquivion (préparées par drop casting à plusieurs concentrations entre 10 et 50 % $m_{PFOS}$  environ, correspondant aux ratios PFOS/chaîne pendante : 2/1, 1/1, 1/2 et 1/4.). L'effet du rinçage est également un facteur important à quantifier sur une série systématique pour valider et optimiser l'*effet mémoire*.

- L'inclusion de PFOS peut être un *moyen d'augmenter les performances* des membranes PFSA, ce qui est un enjeu pour le développement des piles, notamment à très bas taux d'hydratation. On peut envisager d'optimiser les conditions du drop-casting : choix du support (hydrophile/hydrophobe), choix des solvants (ratio eau/alcool, nature de l'alcool, autres solvants), procédure du séchage (sous atmosphère contrôlée en HR, effet de la température), ratio de concentrations ionomère / dopant.

On peut aussi envisager d'appliquer *in situ* un champ électrique pendant l'évaporation des films préparés par drop-casting, afin de créer un électrolyte structuré avec des canaux de conduction traversant l'épaisseur. Il existe de nombreuses études de SAXS/SANS reportant l'orientation de particules colloïdales en suspension sous l'action d'un stimulus extérieur (champ électrique, magnétique, cisaillement, etc..). Des cellules *ad hoc* doivent être employées (électrodes et application d'un champ alternatif pour éviter la migration des ions, par exemple, dans le cas de colloïdes chargés). Les structures très anisotropes obtenues peuvent dans un deuxième temps être figées dans une matrice polymère (par réticulation ou chimie sol-gel adaptée). Cette stratégie serait très intéressante dans le cas des solutions ionomère / dopants.

# Chapitre 5

## Conclusions et perspectives

### 5.1 Conclusions générales

Géométrie, taille de confinement, environnement chimique, taux de charge, hydrophobicité, tortuosité, connectivité, flexibilité, sont des paramètres impactant la dynamique multi-échelle de l'eau dans les PFSA. Dans de tel systèmes complexes organisés à plusieurs échelles spatiales tous ces paramètres jouent un rôle et dépendent fortement de l'état d'hydratation. Nous avons adopté une étude comparative de différents matériaux afin d'appréhender l'influence de chaque paramètre.

- D'un point de vue fondamental, l'étude de la dynamique de l'eau en milieu confiné et chargé est importante dans des domaines aussi variés que la géologie, la biologie ou les nanosciences. Nous avons confirmé l'intérêt de la technique QENS pour caractériser finement les mécanismes de la diffusion à l'échelle moléculaire dans des matrices hôtes irrégulières ou organisées :

- nous avons développé une méthodologie d'analyse des données basée sur une approche phénoménologique. Cette approche a été validée sur l'Aquivion et le PFOS.
- nous avons employé le modèle gaussien de diffusion translationnelle localisée dans des systèmes commerciaux ou modèles (PFSA et PFOS). Le modèle gaussien ne fait pas d'hypothèses sur la géométrie du matériau, et peut par conséquent être utilisé dans de nombreux systèmes de la matière molle : argiles, polymères, ciments, liquides ioniques, etc. Il s'agit d'un modèle analytique et aisément modulable.
- nous avons systématiquement comparé nos résultats expérimentaux aux travaux de simulation numérique qui opèrent aux mêmes échelles de temps et d'espace. Les données présentées dans ce manuscrit seront utiles pour valider les modèles théoriques.

- D'un point du vue technologique, la compréhension fine des propriétés microscopiques des membranes ionomères est nécessaire. Les éléments clés de la microstructure doivent être déterminés pour penser de nouveaux matériaux, plus performants. Notre étude quantitative menée sur l'Aquivion commercial et de nouvelles membranes hybrides a permis de :

1. *Mesurer les paramètres de la diffusion.* En particulier, les coefficients de diffusion de l'eau et de l'hydronium sont des paramètres d'entrée dans les modèles sophistiqués simulant les transferts de charge et de matière dans une PAC en fonctionnement.
2. *Corréler les propriétés de transport à la morphologie* des polymères et identifier les effets limitants (confinement, tortuosité, connectivité, interactions) afin d'orienter la conception de nouveaux matériaux.
3. *Proposer une nouvelle voie de fabrication de membranes hybrides,* par dopage d'ionomères PFSA avec des tensioactifs perfluorosulfoniques.

## 5.2 Perspectives

Nous présentons ici quelques perspectives ouvertes par cette thèse. En particulier, nous avons commencé à étudier :

- l'impact de la température sur la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire,
- la dynamique collective de l'eau confinée dans le Nafion,
- la connectivité du réseau de liaisons H de l'eau confinée dans le Nafion.

### 5.2.1 Effet de la température sur la dynamique locale de l'eau

Etudier l'effet de la température sur la dynamique du proton et de l'eau dans les PFSA est intéressant à deux titres.

1 - La température est une variable très utile pour découpler les composantes d'une dynamique complexe. Les mouvements moléculaires (diffusion, rotations, vibrations) peuvent en effet s'activer ou se figer à des températures différentes. Travailler à relativement basse température par QENS peut permettre d'éliminer certaines composantes et simplifier les analyses. L'évolution en température des processus, selon des lois d'Arrhénius ou pas, est un outil supplémentaire pour décrire les mécanismes et déterminer des énergies d'activation. Enfin, jouer sur la température peut permettre de faire "rentre" des Lorentziennes quasi-élastiques dans la fenêtre en énergie d'un appareil, soit en accélérant (haute température) ou ralentissant (basse température) à dessein la mobilité des espèces.

2 - La pile à combustible doit être en mesure de fonctionner sur une large gamme de température, au moins au démarrage (conditions d'utilisation normale d'un véhicule : -20 à 50°C). Il est donc important d'évaluer l'effet de la température sur la dynamique de l'eau à toutes les échelles, en particulier moléculaire. Ceci n'est pas simple *a priori*, car une variation de température peut entraîner une variation d'hydratation dans la membrane, et on peut avoir des difficultés à découpler les effets d'hydratation et de température. Dans le Nafion, une étude récente par RMN de Guillermo *et al* [198] a caractérisé le phénomène de désorption. Les auteurs ont montré que, à basse température, l'eau

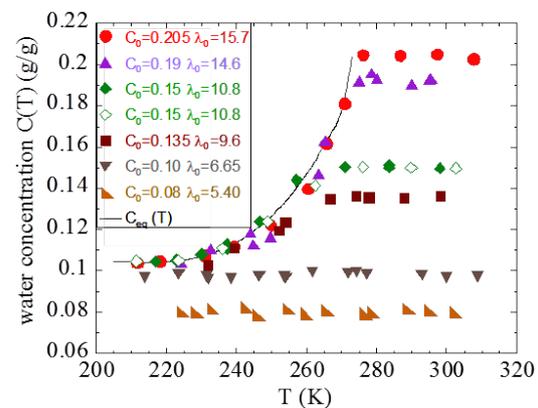


FIGURE 5.1 – Evolution de la concentration en eau  $C(T)$  dans le Nafion 112 en fonction de la température ref guillermo).

dans le Nafion est surfondue. Des cristaux de glace sont formés à la surface de la membrane. La désorption en fonction de l'état d'hydratation initial de la membrane et de la température a été quantifiée (figure ). Les Nafion très hydratés, où  $C_0$  (masse d'eau/masse de polymère hydraté)  $> 10\% \text{ g/g}$  ( $\lambda > 7$ ), perdent de l'eau à basse température. La température de « transition » en deçà de laquelle la perte d'eau liquide se produit dépend de la concentration initiale à température ambiante. En revanche, les Nafion peu hydratés à température ambiante ( $C_0 < 10\% \text{ g/g}$ ,  $\lambda < 7$ ) ne perdent pas d'eau lorsqu'on baisse la température, jusqu'à 210 K. On peut donc envisager une étude par QENS en température sur une membrane typiquement à HR  $< 60\%$ .

Nous avons récemment effectué des mesures QENS (ToF et BS) dans un échantillon d'Aquivion hydraté à 52% HR, et donc non-désorbant, en fonction de la température sur la gamme 230-330 K, ainsi que des scans élastiques (IFWS à transfert d'énergie nul) enregistrés sur plusieurs membranes et tensioactifs.

### 5.2.1.1 Spectres quasi-élastiques de l'Aquivion

La figure 5.2 montre l'évolution du signal quasi-élastique de l'Aquivion hydraté à 52% HR en fonction de la température. On observe sur IN5 comme sur IN16 l'effet important de la température, et l'existence d'un signal jusqu'à 230 K à l'échelle de temps sondée. L'eau très confinée ne gèle pas, et la mobilité est encore importante à cette température. Le rétrécissement de la largeur quasi-élastique quand on diminue la température est évident et traduit le ralentissement des mouvements moléculaires, aussi bien aux temps courts (ToF, figure 5.2a) que longs (BS, figure 5.2b). On constate que le signal sort de la fenêtre du BS à 315 K. Le traitement quantitatif des spectres permettra d'extraire la dépendance en température des paramètres des mouvements diffusifs et lents, via une analyse tri-lorentzienne ou avec le modèle gaussien généralisé.

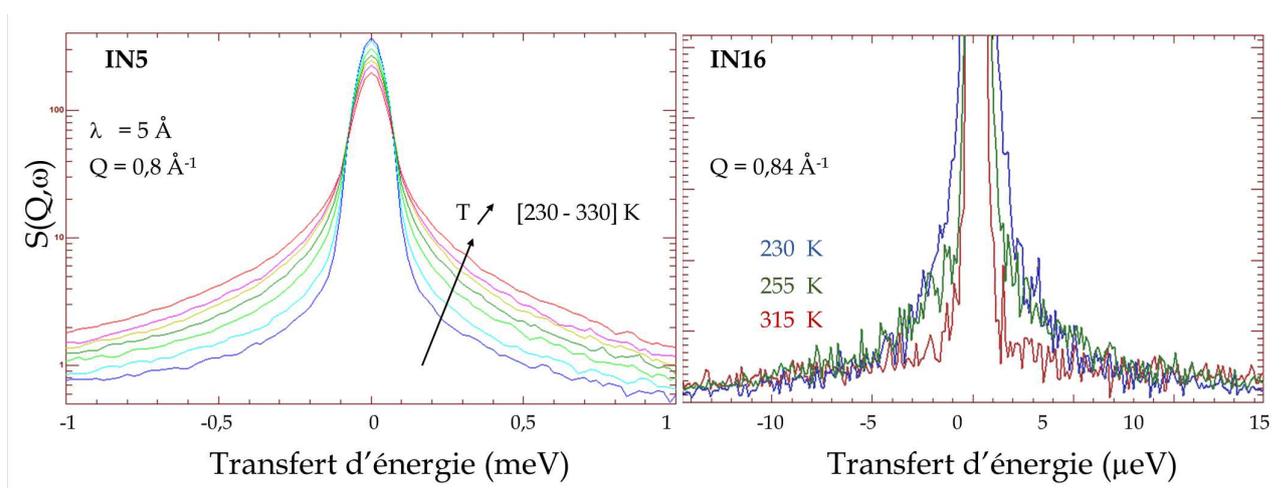


FIGURE 5.2 – Dépendance en température des spectres quasi-élastiques mesurés a) sur IN5  $\lambda_{inc} = 5 \text{ \AA}$  et b) IN16.

### 5.2.1.2 Scans élastiques

Nous avons mesuré sur IN16 l'intensité diffusée à transfert d'énergie nul (EFWS), en fonction de la température, sur toute notre série d'échantillons : membranes, tensioactifs et membranes hybrides. Le principe est de se placer à 2 K, où plus aucun atome n'est mobile et le signal entièrement élastique ( $I(\omega = 0, T = 2K) = 1$ ), puis d'augmenter la température et enregistrer  $I(\omega = 0, T)$ . L'activation des processus dynamiques, qui correspond à l'apparition des ailes quasi-élastiques dans les spectres QENS, se traduit par une perte d'intensité élastique  $I(\omega = 0, T) < 1$ . Lorsqu'on active un mouvement à une température de transition nette (température de fusion d'un liquide, de cristallisation d'une chaîne), on obtient typiquement un saut. Les figures 5.3 présentent les IFWS mesurés sur IN16.

La figure 5.3 présente les scans élastiques (a) des membranes Nafion dopées ou non, (b) du PFOS à trois concentrations et (c) de différents tensioactifs.

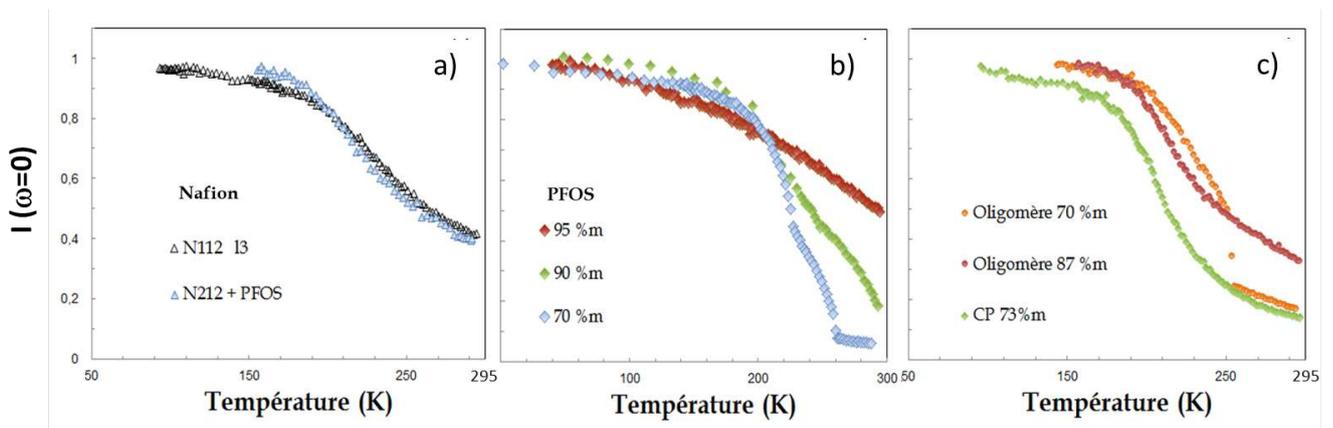


FIGURE 5.3 – Scans élastiques mesurés sur IN16. On compare a) le PFOS et le Nafion 112, et b) l'ensemble des tensioactifs mesurés.

Le profil en température du scan élastique sur la membrane Nafion peu hydratée ( $\lambda = 3$ ) est continu, sans saut apparent. De 2 K à 170 K on observe une décroissance linéaire due au facteur de Debye-Waller, puis une décroissance plus forte est associée avec l'activation de la dynamique du proton en situation de fort confinement. La membrane hybride de N212 dopée à 25% $m_{PFOS}$  ( $\lambda = 5$ ) présente un comportement similaire au Nafion natif. On observe que l'eau ne gèle pas dans les pores ioniques de petites tailles ( $< nm$ ).

Les profils en température obtenus sur le PFOS dépendent de la concentration. Dans le spectre du gel à 70% $m$ , on observe deux sauts caractéristiques. La température de fusion de l'eau confinée ( $d \times \phi_v = 10 \text{ \AA}$ ) est décalée par rapport au liquide ( $T = 260 \text{ K}$ ). A 220 K, on observe la cristallisation des chaînes de tensioactif. Dans l'échantillon en phase lamellaire à 90% $m_{PFOS}$ , le comportement est réminiscent de celui à 70% $m$ , avec des sauts moins marqués et une température de fusion de l'eau légèrement décalée. A très forte concentration en PFOS (95% $m$ ), l'intensité présente une variation continue semblable à celle du Nafion. Notons que le niveau d'intensité résiduel mesuré à température ambiante dans les trois échantillons est d'autant plus important que la concentration en tensioactif est forte, ce qui traduit simplement la forte proportion d'atomes de chaînes

fluorées (immobiles dans la fenêtre du BS) par rapport à la phase aqueuse mobile.

Dans l'oligomère, on observe un comportement similaire à celui du PFOS, avec des sauts à faible concentration et une variation continue à forte concentration (fort confinement). L'échantillon de Chaîne Pendante, qui contient pourtant une quantité d'eau relativement importante, ne présente pas de saut marqué.

Des mesures en chauffant et en refroidissant seraient utiles pour évaluer les effets d'hystérésis éventuels sur les transitions observées. On pourra aussi reproduire ces mesures avec des pas en température permettant une meilleure stabilisation<sup>1</sup> afin d'extraire avec précision les déplacements quadratiques moyens. *In fine*, les scans élastiques permettent aussi de planifier des mesures QENS ciblées en température dans les tensioactifs : avant et après les sauts observés, de manière à évaluer l'impact de la dynamique de chaîne par exemple.

## 5.2.2 Excitations collectives de l'eau dans le Nafion

Tout comme l'étude en température, l'étude des excitations collectives dans le Nafion est intéressante à la fois du point de vue fondamental et du point de vue technologique.

1 - Le cas de l'eau liquide est déjà en soi un problème compliqué. Les résultats obtenus par diffusion inélastique des rayons X et des neutrons (voir [199] par exemple) ont donné lieu à des interprétations controversées. Le confinement de l'eau dans des matrices (Vycor ou MCM41, par exemple) est intéressant pour obtenir de nouvelles informations : dépendance en  $Q$  des vitesses du son, durée de vie des excitations collectives, caractère longitudinal ou transverse des excitations, dépendance des propriétés vibrationnelles avec la taille caractéristique du confinement spatial et la structure des couches d'eau à l'interface avec la matrice hôte. Dans ce contexte, l'étude de la dynamique haute fréquence de l'eau dans une matrice polymère chargée est également pertinente.

2 - L'étude des modes collectifs de l'eau dans le Nafion et leur couplage éventuel avec la dynamique individuelle du proton permettra une meilleure compréhension des propriétés des membranes PFSA, notamment à très basse hydratation (fort confinement,  $\lambda < 10$ ). Récemment, une étude par diffusion inélastique cohérente des neutrons a été effectuée à température ambiante dans un Nafion saturé d'eau [200]. Les auteurs ont montré que le mode propagatif rapide de l'eau liquide est maintenu en confinement, mais que la deuxième excitation de l'eau vers  $6 \text{ meV}$  (non-dispersive) a disparu. Cette étude est importante mais le Nafion complètement hydraté possède de larges domaines ioniques (typiquement  $3\text{-}4 \text{ nm}$ ) et des propriétés dynamiques locales ( $D_{loc}$ ) très proches de l'eau liquide. Il est beaucoup plus intéressant d'explorer des tailles  $< 10 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire des  $\lambda < 10$ .

Nous avons effectué une expérience sur le spectromètre BRISP (ILL), parfaitement adapté à l'étude des excitations à petits  $Q$ . Il a fallu empiler 80 feuillets de Nafion 117 (épais) dans la cellule plate en Aluminium pour avoir une quantité d'eau suffisante (environ 1 g) dans le faisceau. Trois états d'hydratation ont été étudiés : Nafion séché à  $60^\circ\text{C}$  une nuit ( $\lambda = 2$ ), Nafion à basse hydratation  $\lambda = 9$  et saturé ( $\lambda = 20$ ).

La figure 5.4 montre les spectres bruts  $S(Q, \omega)$  mesurés sur BRISP. On observe la présence d'excitations centrées autour de  $1 \text{ meV}$  et plus ou moins marquées selon l'hy-

---

1. Ces scans exploratoires ont été faits avec une acquisition toutes les 3 min et une rampe en température de  $0,3 \text{ K / min}$ .

dratation. Il n'est pas évident de déterminer avec ces données brutes si les processus sont dispersifs en  $Q$  ou pas.

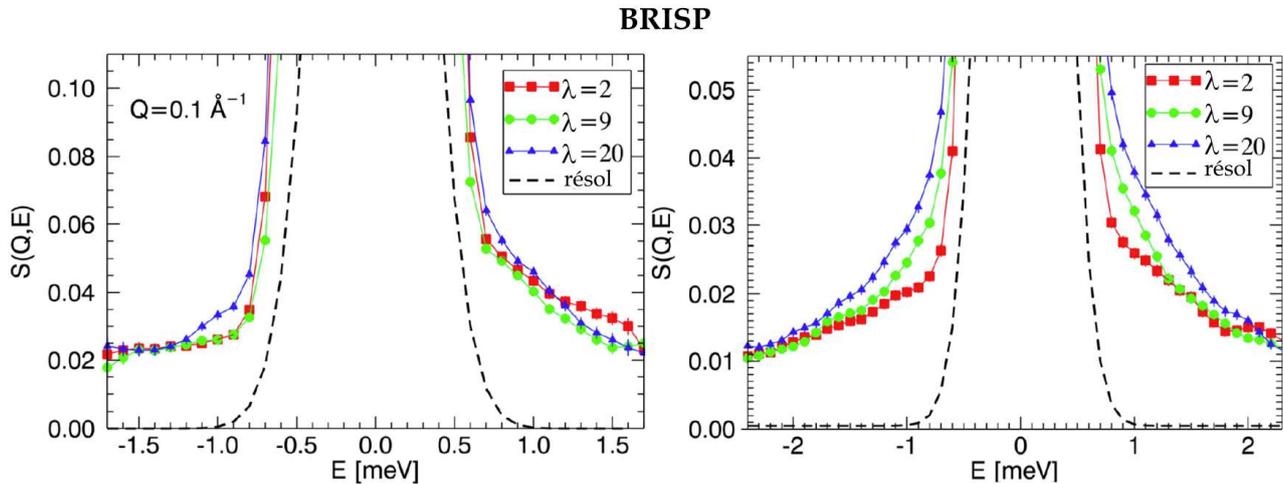


FIGURE 5.4 – Facteur de structure dynamique mesuré sur BRISP à  $\lambda_{inc} = 1 \text{ \AA}$ .

L'analyse des spectres cohérents est très complexe, à cause de la contribution élastique importante de la matrice polymère, de l'existence d'un signal incohérent significatif même dans les membranes hydratées avec  $D_2O$ , et de l'effet de diffusion multiple très difficile à corriger. La stratégie pour exploiter ces données est donc de les comparer à des simulations numériques de dynamique moléculaire, qui permettent par exemple une quantification précise de la diffusion cohérente et incohérente, ainsi que le calcul séparé des composantes longitudinales et transversales. De plus, les  $S(Q, \omega)$  théoriques peuvent être obtenus sur une gamme étendue de transferts d'énergie et de  $Q$ , notamment à plus petits  $Q$ . Les simulations permettent aussi d'explorer les très forts confinements ( $\lambda < 5$  inaccessibles par l'expérience).

Quelques  $S(Q, \omega)$  théoriques ont été calculés par S. Mossa en considérant un modèle coarse-grainé du Nafion (inspiré de [124]) et la prise en compte des forces d'interaction détaillées (connectivité et flexibilité intra-moléculaire, forces de Van der Waals et termes coulombiens à longue portée). Des configurations d'équilibre à pression et température ambiante ont été produites, à différentes valeurs de  $\lambda$ . Les facteurs de structure dynamiques à quatre valeurs de  $Q$  ont été calculés à partir des coordonnées et vitesses des atomes d'oxygène de l'eau (figure 5.5). Les simulations prédisent l'existence d'excitations vibrationnelles bien définies, dispersives en  $Q$  et correspondant à des transferts d'énergie de l'ordre du  $meV$ , soit comparables à ce que nous avons expérimentalement observé.

L'analyse définitive des données requiert la correction de la diffusion multiple dans les spectres mesurés. Ensuite, on pourra comparer directement les spectres expérimentaux et théoriques. Ce travail est en cours.

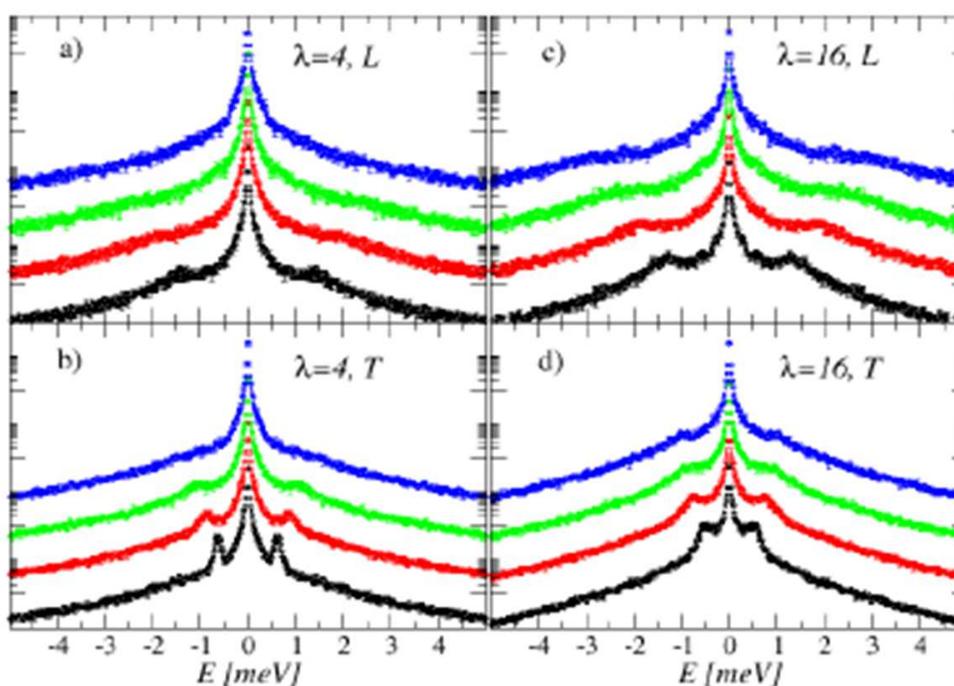


FIGURE 5.5 – Facteurs de structure dynamique calculés par dynamique moléculaire à deux hydratations : a-b)  $\lambda = 4$  et c-d)  $\lambda = 16$ . Les composantes longitudinales (L) et transverses (T) ont été calculées à 4 valeurs de  $Q$  :  $0,12 \text{ \AA}^{-1}$  (noir),  $0,17 \text{ \AA}^{-1}$  (rouge),  $0,21 \text{ \AA}^{-1}$  (vert) et  $0,24 \text{ \AA}^{-1}$  (bleu). Courtoisie de S. Mossa.

### 5.2.3 La connectivité de l'eau confinée dans le Nafion

La spectroscopie infra-rouge (IR) a largement été utilisée pour étudier l'eau dans les membranes PFSA dans la gamme classique de l'infra-rouge moyen  $[500-3800] \text{ cm}^{-1}$ . En utilisant le rayonnement synchrotron, il est possible d'accéder à un domaine beaucoup moins exploré : l'IR dit lointain  $[50-500] \text{ cm}^{-1}$ , avec une très bonne résolution. Cette région des faibles nombres d'onde est particulièrement intéressante car elle contient la bande dite de conductivité des molécules d'eau, et la bande de libration (figure 5.6). La bande de connectivité ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  dans l'eau liquide) provient des mouvements longitudinaux des atomes d'hydrogènes le long de la liaison H. Elle caractérise la liaison H (en nombre et intensité) entre les molécules d'eau voisines. La bande de libration ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) est causée par les oscillations de faible amplitude de l'ensemble des molécules d'eau. Ces oscillations sont à la base des mécanismes de rupture et de réarrangement de la liaison H opérant à des temps inférieurs à la *ps*.

Il n'existe pas d'étude détaillée de l'eau confinée dans le Nafion dans l'infra-rouge lointain, et aucune expérience avec le rayonnement synchrotron n'a été reportée à ce jour. Or l'étude de la bande de connectivité de l'eau dans les PFSA est très importante pour

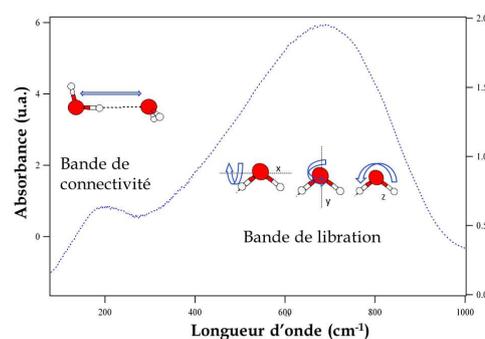


FIGURE 5.6 – Bande de connectivité et de libration dans l'eau libre. .

décrire les différentes populations d'eau, plus ou moins liées à la matrice, et caractériser le réseau de liaisons H qui est à la base des mécanismes de conduction surfaciques ou structuraux.

Nous avons effectué deux campagnes d'expériences sur la ligne AILES de SOLEIL<sup>2</sup>

L'échantillon est un Nafion 211 d'épaisseur 25 microns<sup>3</sup>. Les spectres dans l'IR-moyen et l'IR lointain ont été enregistrés soit en mode statique (à hydratation connue, fixée par un sel saturé), soit en mode dynamique (séquences d'hydratation et de déshydratations d'un état sec à hydraté, ou entre deux états hydratés) (figure 5.7). La résolution temporelle dans les mesures cinétiques est de quelques secondes.

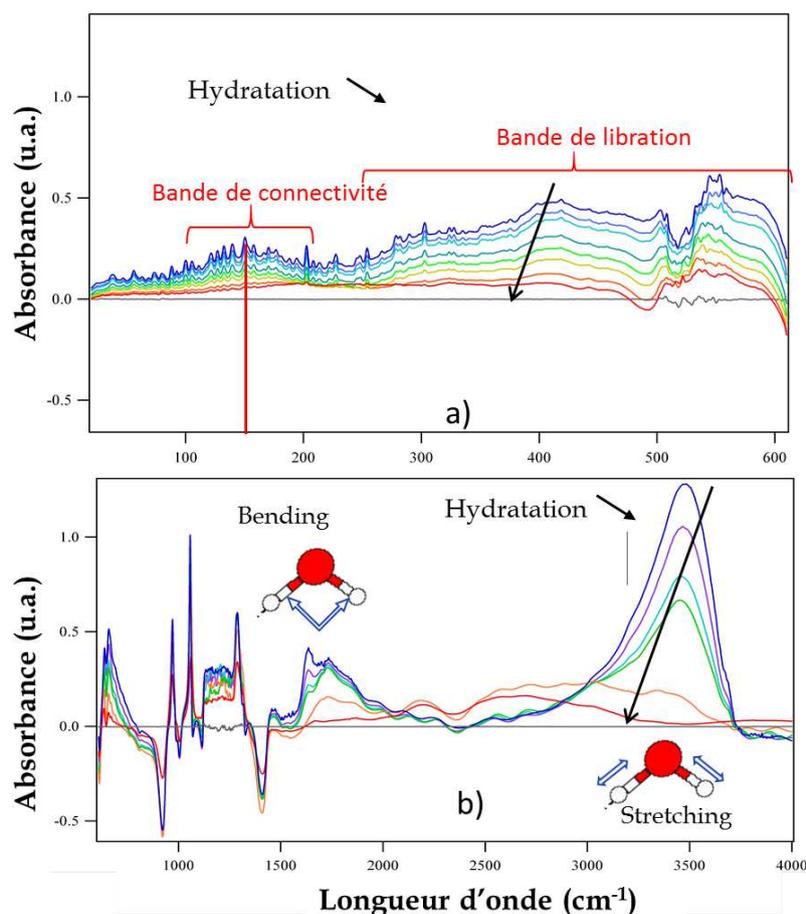


FIGURE 5.7 – Absorbance du Nafion 211 dans l'IR a) lointain et b) moyen, dans une séquence de déshydratation. On a représenté l'absorbance divisée par celle de la membrane séchée à 60°C sous ultravide pendant une nuit afin d'observer "en positif" l'évolution des bandes.

Notre objectif est de déconvoluer la bande de connectivité de l'eau selon la méthode employée par J-B. Brubach dans l'eau liquide [201], en cohérence avec l'analyse des bandes classiques de "bending" et "stretching". Lors de notre deuxième campagne de mesure, nous avons bénéficié d'une cellule de contrôle *in situ* du HR optimisée, permettant de sonder les états de l'eau à des  $\lambda$  très petits ( $< 2$ ), ce qui nous permettra aussi de caractériser finement

2. Ce travail a été effectué en collaboration avec J-B. Brubach et S. Dalla Bernardina de la ligne Ailes, et J-M. Zanotti et P. Judeinstein du LLB. Dernière expérience : Septembre 2013.

3. Epaisseur minimale disponible commercialement. Le massif de bandes associées au squelette fluoré est tout de même saturé.

l'ionisation des groupements sulfoniques. L'analyse quantitative des spectres statiques et cinétiques est en cours.

Nous avons aussi mesuré le spectre IR du PFOS pour le comparer avec celui du Nafion (figure 5.8). On retrouve certaines bandes du Nafion. La comparaison permet d'ailleurs de confirmer l'attribution de certaines bandes  $CF_2$  et  $SO_3^-$ . Toutefois, à cause de la proximité des têtes sulfonates, on observe des couplages forts entre les différents modes, ce qui se traduit expérimentalement par l'apparition d'une forêt de pics liés notamment à des modes de pliage.

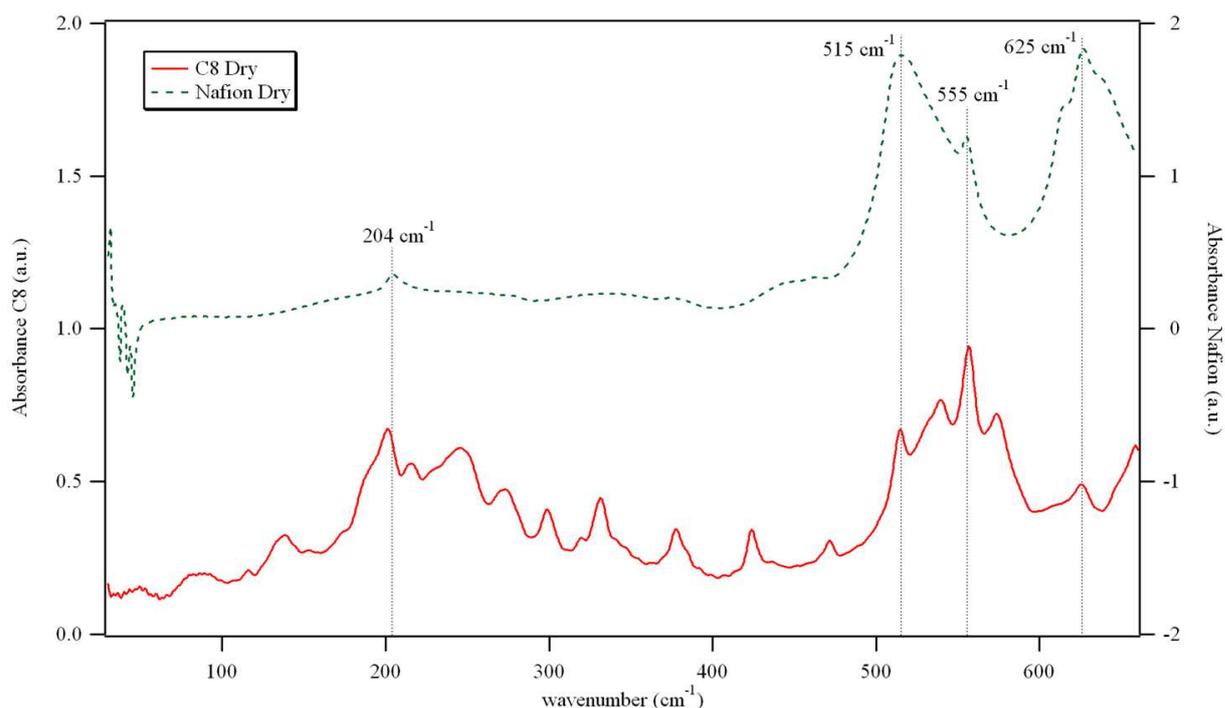


FIGURE 5.8 – Spectres IR du PFOS 95% comparé au Nafion séché à 60°C. Bandes communes :  $204\text{ cm}^{-1}$  rocking  $CF_2$  ;  $515\text{ cm}^{-1}$  bending OSO du groupe  $SO_3^-$  ;  $555\text{ cm}^{-1}$  bending  $CF_2$  ;  $625\text{ cm}^{-1}$  wagging  $CF_2$

## 5.2.4 Encore plus de perspectives

- Notre méthodologie multi-échelle, couplant les études structurales et dynamiques, pourrait être appliquée aux électrodes pour pile, qui sont des milieux complexes constitués de grains de carbone poreux entourés d'un film mince de Nafion, et contenant les nanoparticules de catalyseur.
- Cette méthodologie pourra aussi être étendue à l'étude d'autres électrolytes et conducteurs (protoniques, ioniques), par exemple les liquides ioniques pour batteries Lithium ou les céramiques pour pile à haute température.
- L'approche système modèle pourra être complétée en fabriquant des gels de tensioactifs mono-domaines pour évaluer l'anisotropie de diffusion à l'échelle locale (analyse des

spectres QENS avec un modèle anisotrope) et à l'échelle micrométrique (informations sur la connectivité du matériau).

- L'étude de la dynamique de l'eau confinée dans des géométries canoniques (systèmes modèles lamellaires notamment) pourra être complétée par des mesures de relaxométrie RMN, qui permettent de sonder l'interaction eau-matrice et les phénomènes de relaxation à l'échelle mésoscopique.
- L'application d'un champ électrique ou magnétique durant l'évaporation de solutions ionomère / tensiactifs pourrait permettre de fabriquer des membranes hybrides orientées avec des canaux de conduction perpendiculaires à la surface. Ce type de matériau est très recherché dans de nombreux domaines : systèmes électrochimiques (séparateurs pour batteries), filtration, désalination, séparation ionique.

# Annexe A

## Instrumentes et techniques expérimentales employées

Pour la description de la technique, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages des références [202–205], pour la diffusion aux petits angles, et [132, 133, 206] pour la diffusion quasi-élastique des neutrons.

Les instruments utilisés au cours de la thèse sont listés ci-après. Nous renvoyons le lecteur à la page internet de chaque instrument pour leur présentation détaillée.

### A.1 La Diffusion aux petits angles

- **ID-02** ESRF - SAXS

<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID02>

- **ID-13** ESRF - SAXS Microfocus (collaboration avec E. Di Cola) :

<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID13>

- **Dubble** ESRF - GXD (collaboration avec G. Portale) :

<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM26/SaxsWaxs>

- **D22** ILL - SANS :

<http://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/instruments/d22>

- **PAXE** LLB - SANS (collaboration J. Jestin) :

<http://iramis.cea.fr/llb/spectros/pdf/paxe-llb.pdf>

## A.2 La diffusion quasi-élastique des neutrons

- **Mibémol LLB - ToF** (collaboration J-M. Zanotti) :

<http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/mibemol-llb.pdf> Mibémol n'est plus en fonctionnement. Fadièse son remplaçant est en cours de réalisation.

- **IN5 ILL - ToF** : (J. Ollivier)

<http://www.ill.eu/en/html/instruments-support/instruments-groups/instruments/in5>

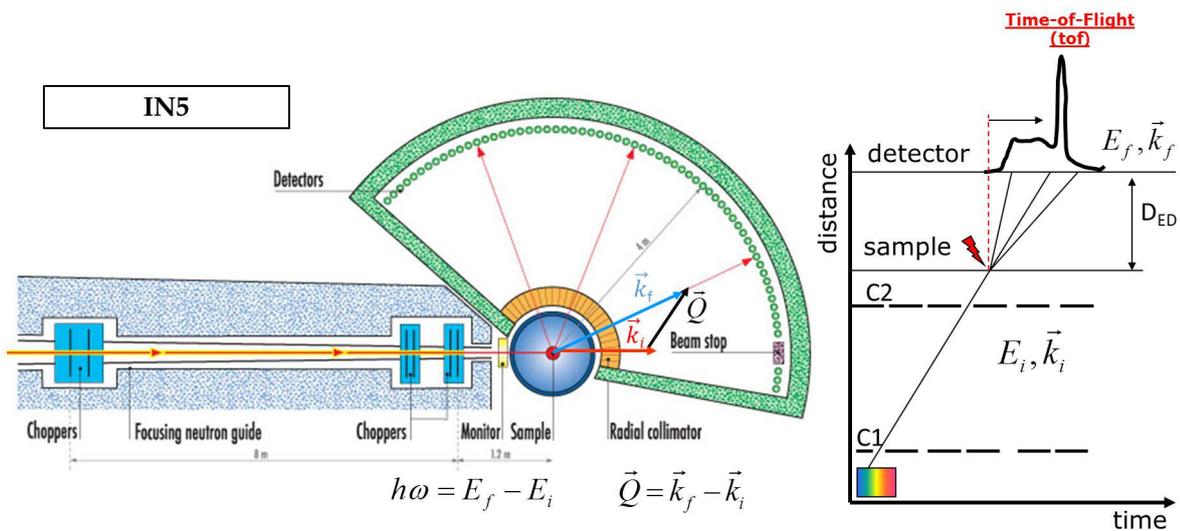


FIGURE A.1 – Schéma du spectromètre IN5. Le faisceau incident, continu et polychromatique, est converti en pulses monochromatiques ( $\vec{E}_i$ ,  $\vec{k}_i$ ) par une série de choppers (disques ne laissant passer les neutrons qu'à travers un petit orifice tournant à grande vitesse). Les neutrons sont diffusés par l'échantillon et échange leur moment et leur énergie. Le temps mis pour parvenir jusqu'aux détecteurs est mesuré (temps de vol) et détermine l'énergie finale des neutrons  $\vec{E}_f$ . La position du détecteur détermine  $\vec{k}_f$ .

- **IN16 ILL - BS** : (collaboration : B. Frick) :

<http://www.ill.eu/en/html/instruments-support/instruments-groups/instruments/in16/> IN16 n'est plus en fonctionnement. IN16 B est opératoire depuis juillet 2013.

- **IN16 B ILL - BS** : (collaboration : B. Frick) :

<http://www.ill.eu/en/html/instruments-support/instruments-groups/instruments/in16b>

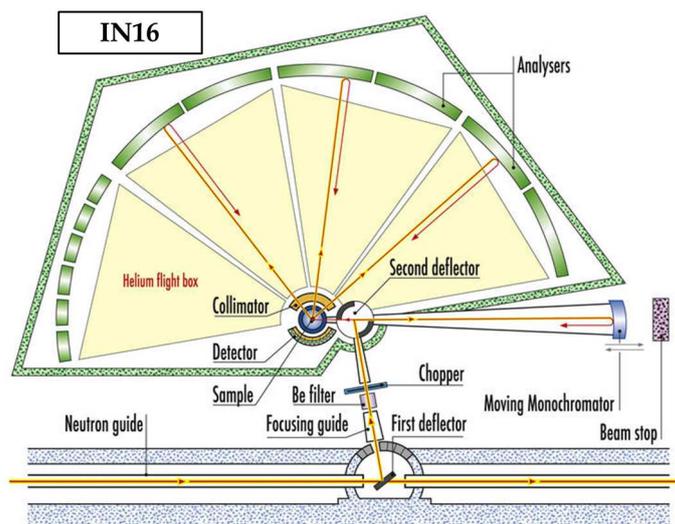


FIGURE A.2 – Schéma du spectromètre IN16. L'appareil fonctionne en géométrie inverse. L'énergie finale des neutrons est fixée par réflexion sur les cristaux analyseurs taillés dans du  $\text{Si}(1-1-1)$ . L'énergie incidente est variable, elle est déterminée par le système Doppler. L'énergie des neutrons diffusés par l'échantillon est analysée, les neutrons sont alors rétro-diffusés sur les détecteurs situés derrière l'échantillon.

### A.3 Perspectives

Nous avons également initié une étude de la dynamique collective de l'eau par diffusion de neutron, et de la connectivité de l'eau par infra-rouge lointain :

- BRISP ILL - ToF : (collaboration F. Formisano) :

<http://www.ill.eu/html/instruments-support/instruments-groups/instruments/brisp>

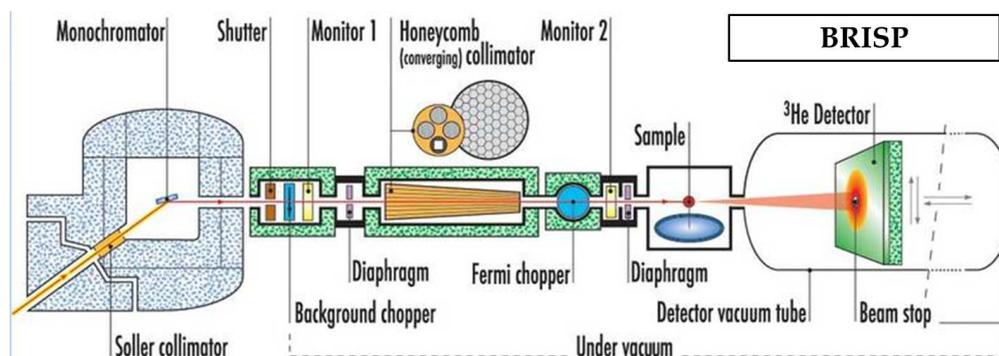


FIGURE A.3 – Schéma du spectromètre BRISP.

- AILES SOLEIL - IR : (collaboration J-B. Brubach et S. Dalla Bernardina) :

<http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/AILES>



# Annexe B

## Analyse tri-lorentzienne couplée au modèle gaussien

### B.1 Deux méthodes d'analyse

L'approche phénoménologique a été utilisée pour analyser les données de l'Aquivion obtenues par ToF uniquement. Nous avons identifié 3 composantes et étudié le comportement de la plus étroite. L'intégrale quasi-élastique permet d'accéder à une taille de confinement et la HWHM est ajustée (après le plateau à petit Q) avec un modèle de diffusion libre par saut (Hall et Ross) afin d'obtenir un coefficient de diffusion et un temps élémentaire de saut.

Ces mêmes données ainsi que celles obtenues par BS ont été analysées avec le modèle gaussien généralisé<sup>1</sup>. Il permet d'accéder à la dynamique d'une molécule d'eau confinée dans une gouttelette ( $\sigma$ ,  $D_{loc}$ , et  $\tau_{mi}$ ) et à plus longue distance ( $D_{ld}$ ). Nous avons également révélé l'existence d'une dynamique lente ( $\sigma_L$ ,  $\tau_L$ ).

### B.2 Comparaison des approches

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus par ces deux modèles au niveau de la dynamique rapide, même si l'analyse phénoménologique ne prend pas en compte de diffusion à longue distance. La figure B.1 compare les coefficients de diffusion, temps caractéristiques et tailles de confinement pour ces deux modèles. Les résultats sont proches mais pas tout à fait concordants :

- à faible hydratation les valeurs de  $D_{loc}$  sont très similaires, en revanche quand  $\lambda$  augmente l'écart s'agrandit ( $2,1 \times 10^{-5} cm^2/s$  avec l'analyse tri-lorentzienne contre  $1,5 \times 10^{-5} cm^2/s$  avec le modèle gaussien),
- à haute hydratation et jusqu'à  $\lambda = 8$  les temps caractéristiques obtenus sont équivalents, mais ils diffèrent grandement à faible  $\lambda$  ( $40 ps$  avec l'analyse tri-lorentzienne contre  $8 ps$  avec le modèle gaussien),
- la taille de confinement  $2\sigma$  suit la même tendance dans les deux cas, mais est décalée d'environ  $1 \text{ \AA}$ .

---

1. Modèle gaussien de diffusion translationnelle localisée + diffusion Fickienne + dynamique lente

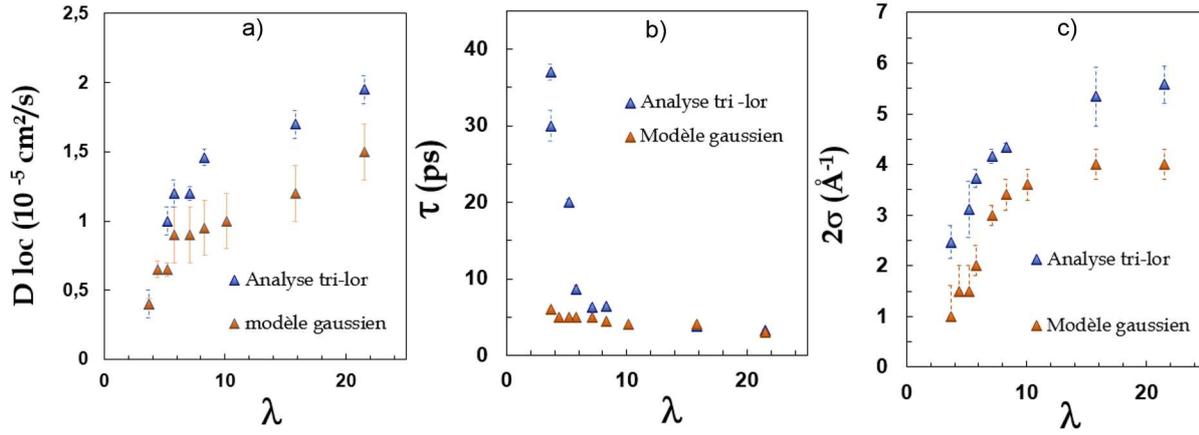


FIGURE B.1 – Comparaison des paramètres issus de l’analyse tri-lorentzienne et du modèle gaussien obtenus pour l’Aquivion.

La comparaison directe des résultats obtenus doit être faite avec précaution. D’une part, l’ajustement de la HWHM obtenue par l’analyse tri-lorentzienne n’est faite qu’aux grandes valeurs de  $Q$  et ne tient pas compte du confinement. D’autre part, ces deux analyses n’ont pas été faites sur la même gamme en énergie, et avec un bruit de fond plat dans le cadre du modèle gaussien. La qualité des ajustements est meilleure avec l’analyse phénoménologique. Enfin la composante diffuse est analysée avec un seul coefficient de diffusion dans l’approche tri-lorentzienne, contre 2 avec le modèle gaussien.

### B.3 Complémentarité des deux approches

Il est possible d’analyser  $\Gamma_1$  de l’analyse tri-lorentzienne avec le modèle gaussien. En effet, la fonction  $S(Q, \omega)$  issue du modèle gaussien, formée pour un jeu de paramètres  $\sigma$ ,  $D_{loc}$ ,  $\tau_{mi}$  et  $D_{ld}$ , peut être ajustée par une Lorentzienne sur la gamme angulaire désirée. En procédant ainsi on peut tracer l’évolution théorique de la HWHM du modèle gaussien en fonction de  $Q^2$ . Ensuite on cherche un jeu de paramètre  $\sigma$ ,  $D_{loc}$ ,  $\tau_{mi}$ ,  $D_{ld}$  permettant d’ajuster  $\Gamma_1$  par cette courbe. Le nombre de paramètre est important, un ajustement par moindre carré n’est pas envisageable.

Etant donné que  $D_{ld}$  est principalement déterminé sur IN16, on ne tolérera qu’une faible variation par rapport à sa valeur initiale.  $D_{ld}$  est donc quasiment fixé, la valeur du plateau de confinement contraint fortement le rapport  $D_{loc}/\sigma^2$ , et  $\tau_{mi}$  nous indique la valeur asymptotique à grand  $Q$  de  $\Gamma_1$ . Bien qu’il y ait 4 paramètres, ceux-ci sont suffisamment contraints pour ajuster de manière significative  $\Gamma_1$ .

En procédant ainsi, il est difficile d’ajuster correctement  $\Gamma_1$  pour les grandes valeurs de  $Q$  : il est impossible d’obtenir une inflexion suffisante. Pour comprendre pourquoi, il faut se rappeler que la dynamique à longue distance est définie comme une diffusion purement Fickienne. Sa HWHM est donc proportionnelle à  $Q$ , sans inflexion à grands  $Q$ . La dynamique rapide est le produit de convolution de la dynamique locale et de la diffusion à longue distance (équation 2.7 chapitre 1), la largeur totale est donc la moyenne

2. On représente en réalité la HWHM d’une Lorentzienne ajustant le modèle gaussien.

des deux composantes, ce qui diminue l'inflexion à grand  $Q$ .

La diffusion à longue distance a été introduite comme correspondant à une diffusion Fickienne par mesure de simplicité. Cependant, il est plus juste de prendre en compte l'existence d'un temps de saut élémentaire au travers d'un coefficient de diffusion à longue distance effectif :

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

Dans le cas d'une dynamique complexe telle que celle à laquelle nous sommes confronté, il est fort probable qu'il n'existe pas un seul temps caractéristique et que  $\tau_{mi}$  en soit la moyenne. En première approximation et par mesure de simplicité nous pouvons donc introduire le même temps caractéristique  $\tau_{mi}$  dans le coefficient diffusion à longue distance.

En procédant ainsi,  $\Gamma_1$  est ajusté de manière satisfaisante à toutes les hydratations (figure B.2), et les paramètres sont représentés figure B.3. Bien sûr, pour être totalement rigoureux il faudrait inclure les modifications sur  $D_{ld}$ , puis ajuster l'ensemble des données (environ 350 spectres) et vérifier leur qualité.

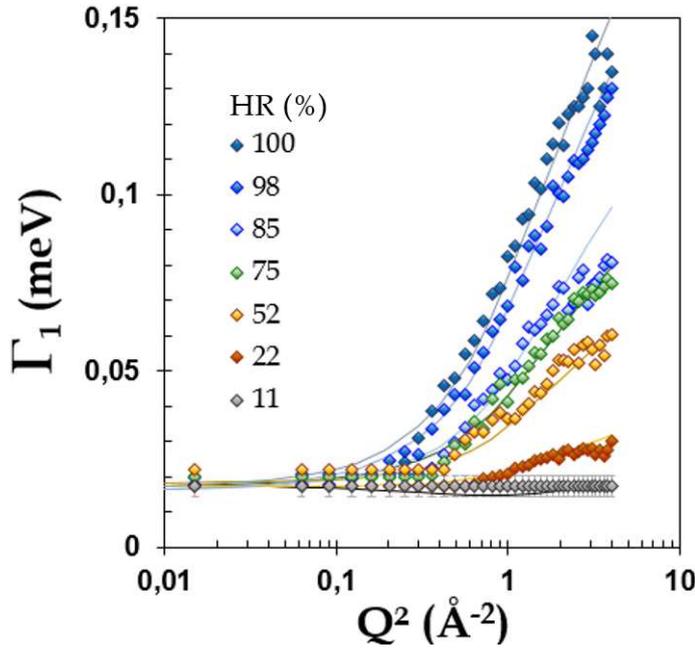


FIGURE B.2 – *HWHM de la composante étroite issue de l'analyse tri-lorentzienne, ajustée avec le modèle gaussien généralisé ( $D_{ld}$  modifié).*

Au final, on obtient un coefficient de diffusion local (*temps caractéristique*) similaire à celui obtenu avec le modèle gaussien (*l'analyse tri-lorentzienne*). La taille de confinement est quant à elle identique à celle obtenue par l'ajustement de l'intégrale quasi-élastique ou à la position du plateau.

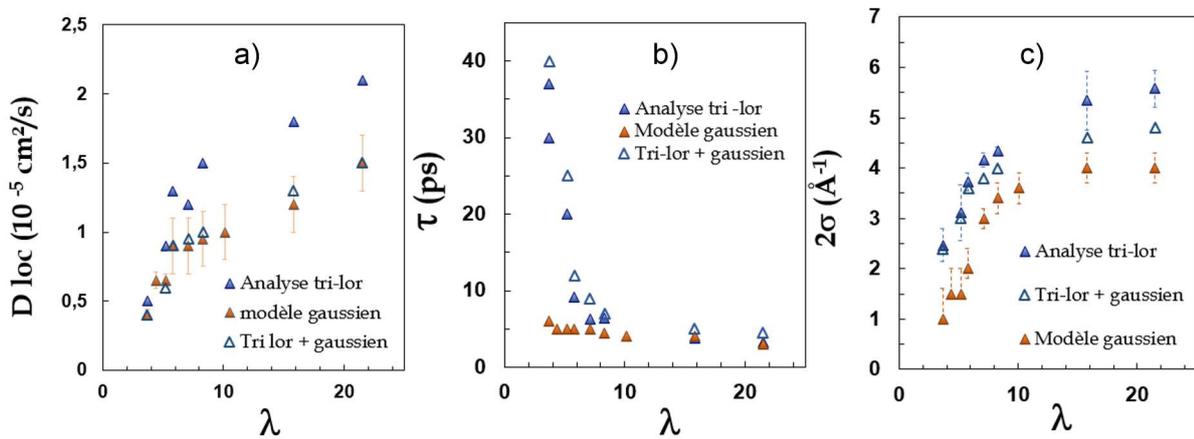


FIGURE B.3 – Comparaison des paramètres issus de l'analyse tri-lorentzienne et du modèle gaussien obtenus pour l'Aquivion.

La combinaison de ces deux approches permet d'avoir une interprétation plus juste des données QENS. L'approche phénoménologique permet d'identifier différentes composantes quasi-élastiques afin d'isoler au mieux la composante correspondant aux mouvements diffusifs. Le modèle gaussien permet quant à lui d'analyser un ensemble de données sur une gamme d'énergie étendue (du  $\mu\text{eV}$  (BS) à plus de  $100 \mu\text{eV}$  (ToF)) avec un modèle de diffusion des molécules d'eau. Démarrer une étude quasi-élastique en essayant d'identifier directement deux composantes lorentziennes larges en plus d'une composante décrite par le modèle gaussien me semble difficilement réalisable. Par contre, analyser la composante étroite avec le modèle gaussien paraît être tout à fait satisfaisant. Pour s'en convaincre, il faudra implémenter la nouvelle fonction de diffusion à longue distance dans le modèle gaussien et vérifier l'ajustement des données d'IN5.

# Annexe C

## Lexique et Acronymes

PAC : Pile A Combustible  
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell  
PFSA : PerFluoroSulfonic Acid  
LSC : Long Side Chain  
SSC : Short Side Chain  
HR : Humidité Relative

SAXS : Small Angle X-ray Scattering  
WAXS : Wide Angle X-ray Scattering  
SANS : Small Angle Neutron Scattering  
GXD : Grazing X-ray Diffraction  
QENS : Quasi-Elastic Neutron Scattering  
ToF : Time-of-Flight  
BS : BackScattering  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
IR : Infra Red  
DM : Dynamique Moléculaire  
HWHF : Half Width at Half Maximum  
FWHM : Full Width at Half Maximum  
EISF : Elastic Incoherent Structure Factor  
EFWS : Elastic Fix Window Scan  
IFWS : Inelastic Fix Window Scan

Casting : coulée-évaporation  
Drop-casting : coulée-évaporation d'une goutte



# Bibliographie

- [1] Klaus-Dieter Kreuer, Stephen J Paddison, Eckhard Spohr, and Michael Schuster. Transport in proton conductors for fuel-cell applications : simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical Reviews*, 104(10) :4637–4678, 2004.
- [2] Michael H Eikerling and Kouros Malek. *Physical modeling of materials for PEFCs : A balancing act of water and complex morphologies*, in *Proton Exchange Membranes Fuel Cells*. D. Wilkinson, Editor, 2009.
- [3] Jean-Christophe Perrin. *Thèse de Doctorat, Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en piles à combustible*. 2006.
- [4] Sandrine Lyonnard. *Habilitation à Diriger les Recherches, Dynamique multi-échelle de l'eau et du proton confinés dans des matrices chargées*. 2011.
- [5] William R Grove. Xxiv. on voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(86) :127–130, 1839.
- [6] Brian CH Steele and Angelika Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414(6861) :345–352, 2001.
- [7] TD Gierke, GE Munn, and FCd Wilson. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle x-ray studies. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 19(11) :1687–1704, 1981.
- [8] Gérard Gebel and Jacques Lambard. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes. *Macromolecules*, 30(25) :7914–7920, 1997.
- [9] Gérard Gebel. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41(15) :5829–5838, 2000.
- [10] Thomas E Springer, TA Zawodzinski, and Shimshon Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8) :2334–2342, 1991.
- [11] Mary C Wintersgill and John J Fontanella. Complex impedance measurements on nafion. *Electrochimica Acta*, 43(10-11) :1533–1538, 1998.
- [12] Jochen A Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1) :3–27, 2001.
- [13] B Smitha, S Sridhar, and AA Khan. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of Membrane Science*, 259(1) :10–26, 2005.
- [14] Michael A Hickner, Hossein Ghassemi, Yu Seung Kim, Brian R Einsla, and James E McGrath. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (pems). *Chemical Reviews*, 104(10) :4587–4612, 2004.

- [15] Gerhard Maier and Jochen Meier-Haack. Sulfonated aromatic polymers for fuel cell membranes. In *Fuel Cells II*, pages 1–62. Springer, 2008.
- [16] G Alberti, M Casciola, L Massinelli, and B Bauer. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 c). *Journal of Membrane Science*, 185(1) :73–81, 2001.
- [17] C Genies, Régis Mercier, Bernard Sillion, N Cornet, G Gebel, and Michel Pineri. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, 42(2) :359–373, 2001.
- [18] Catherine Marestin, Gérard Gebel, Olivier Diat, and Régis Mercier. Sulfonated polyimides. In *Fuel Cells II*, pages 185–258. Springer, 2008.
- [19] P Zschocke and D Quellmalz. Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone. *Journal of membrane science*, 22(2) :325–332, 1985.
- [20] HS Byun, RP Burford, and AG Fane. Sulfonation of cross-linked asymmetric membranes based on polystyrene and divinylbenzene. *Journal of applied polymer science*, 52(6) :825–835, 1994.
- [21] CC De Araujo, KD Kreuer, M Schuster, G Portale, H Mendil-Jakani, G Gebel, and J Maier. Poly (p-phenylene sulfone) s with high ion exchange capacity : ionomers with unique microstructural and transport features. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(17) :3305–3312, 2009.
- [22] Michael Schuster, Carla C de Araujo, Vladimir Atanasov, Henrik T Andersen, Klaus-Dieter Kreuer, and Joachim Maier. Highly sulfonated poly (phenylene sulfone) : preparation and stability issues. *Macromolecules*, 42(8) :3129–3137, 2009.
- [23] Klaus Dieter Kreuer, Michael Schuster, B Obliers, Olivier Diat, U Traub, A Fuchs, U Klock, Steven J Paddison, and J Maier. Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers : Why they perform better in pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178(2) :499–509, 2008.
- [24] Gérard Gebel and Robert B Moore. Small-angle scattering study of short pendant chain perfluorosulfonated ionomer membranes. *Macromolecules*, 33(13) :4850–4855, 2000.
- [25] Maria-Chiara Ferrari, Jacopo Catalano, Marco Giacinti Baschetti, Maria Grazia De Angelis, and Giulio Cesare Sarti. Ftir-atr study of water distribution in a short-side-chain pfsi membrane. *Macromolecules*, 45(4) :1901–1912, 2012.
- [26] Dongsheng Wu, Stephen J Paddison, and James A Elliott. A comparative study of the hydrated morphologies of perfluorosulfonic acid fuel cell membranes with mesoscopic simulations. *Energy & Environmental Science*, 1(2) :284–293, 2008.
- [27] Iordan H Hristov, Stephen J Paddison, and Reginald Paul. Molecular modeling of proton transport in the short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(10) :2937–2949, 2008.
- [28] Junwu Liu, Nethika Suraweera, David J Keffer, Shengting Cui, and Stephen J Paddison. On the relationship between polymer electrolyte structure and hydrated morphology of perfluorosulfonic acid membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(25) :11279–11292, 2010.

- [29] Shengting Cui, Junwu Liu, Myvizhi Esai Selvan, Stephen J Paddison, David J Keffefer, and Brian J Edwards. Comparison of the hydration and diffusion of protons in perfluorosulfonic acid membranes with molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(42) :13273–13284, 2008.
- [30] Dongsheng Wu, Stephen J Paddison, and James A Elliott. Effect of molecular weight on hydrated morphologies of the short-side-chain perfluorosulfonic acid membrane. *Macromolecules*, 42(9) :3358–3367, 2009.
- [31] Daniel Brandell, Jaanus Karo, Anti Liivat, and John O Thomas. Molecular dynamics studies of the nafion® , dow® and aciplex® fuel-cell polymer membrane systems. *Journal of molecular modeling*, 13(10) :1039–1046, 2007.
- [32] Jaanus Karo, Alvo Aabloo, John O Thomas, and Daniel Brandell. Molecular dynamics modeling of proton transport in nafion and hyflon nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(18) :6056–6064, 2010.
- [33] Vincenzo Arcella, Alessandro Ghielmi, and Giulio Tommasi. High performance perfluoropolymer films and membranes. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984(1) :226–244, 2003.
- [34] A Ghielmi, P Vaccarone, C Troglia, and V Arcella. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. *Journal of power sources*, 145(2) :108–115, 2005.
- [35] L Merlo, A Ghielmi, L Cirillo, M Gebert, and V Arcella. Membrane electrode assemblies based on hyflon® ion for an evolving fuel cell technology. *Separation Science and Technology*, 42(13) :2891–2908, 2007.
- [36] AS Arico, V Baglio, A Di Blasi, V Antonucci, L Cirillo, A Ghielmi, and V Arcella. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer for high temperature direct methanol fuel cells. *Desalination*, 199(1) :271–273, 2006.
- [37] Jennifer Peron, Dave Edwards, Mark Haldane, Xiaoyan Luo, Yongming Zhang, Steven Holdcroft, and Zhiqing Shi. Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers. *Journal of Power Sources*, 196(1) :179–181, 2011.
- [38] A Stassi, I Gatto, E Passalacqua, V Antonucci, AS Arico, L Merlo, C Oldani, and E Pagano. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, 196(21) :8925–8930, 2011.
- [39] Chao Lei, Dmitri Bessarabov, Siyu Ye, Zhong Xie, Steven Holdcroft, and Titichai Navessin. Low equivalent weight short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers in fuel cell cathode catalyst layers. *Journal of Power Sources*, 196(15) :6168–6176, 2011.
- [40] Walter Navarrini, Bruno Scrosati, Stefania Panero, Alessandro Ghielmi, Aldo Sanguineti, and Giuliana Geniram. Lithiated short side chain perfluorinated sulfonic ionomeric membranes : Water content and conductivity. *Journal of Power Sources*, 178(2) :783–788, 2008.
- [41] Xiaoyan Luo, Steven Holdcroft, Ana Mani, Yongming Zhang, and Zhiqing Shi. Water, proton, and oxygen transport in high iec, short side chain pfsa ionomer membranes : consequences of a frustrated network. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(40) :18055–18062, 2011.

- [42] SJ Paddison. The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 4(4) :197–208, 2001.
- [43] Reikichi Iwamoto, Keisuke Oguro, Masahiro Sato, and Yohei Iseki. Water in per-fluorinated sulfonic acid nafion membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(28) :6973–6979, 2002.
- [44] Pyoungcho Choi, Nikhil H Jalani, and Ravindra Datta. Thermodynamics and proton transport in nafion i. membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(3) :E84–E89, 2005.
- [45] M Eikerling, AA Kornyshev, and U Stimming. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes : a random network model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(50) :10807–10820, 1997.
- [46] Michael Eikerling, Alexei A Kornyshev, and Anthony R Kucernak. Water in polymer electrolyte fuel cells : Friend or foe? *Physics Today*, 59 :38, 2006.
- [47] MA Hickner and BS Pivovar. The chemical and structural nature of proton exchange membrane fuel cell properties. *Fuel cells*, 5(2) :213–229, 2005.
- [48] Michael Eikerling, Alexei A Kornyshev, and Andrei A Kulikovskiy. Physical modeling of fuel cells and their components. *Encyclopedia of electrochemistry*, 2007.
- [49] Michael Falk. An infrared study of water in perfluorosulfonate (nafion) membranes. *Canadian Journal of Chemistry*, 58(14) :1495–1501, 1980.
- [50] M Laporta, M Pegoraro, and L Zanderighi. Perfluorosulfonated membrane (nafion) : Ft-ir study of the state of water with increasing humidity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(19) :4619–4628, 1999.
- [51] Alain Gruger, André Régis, Tatiana Schmatko, and Philippe Colomban. Nanostructure of nafion® membranes at different states of hydration : An ir and raman study. *Vibrational Spectroscopy*, 26(2) :215–225, 2001.
- [52] Zhenxing Liang, Weimin Chen, Jianguo Liu, Suli Wang, Zhenhua Zhou, Wenzhen Li, Gongquan Sun, and Qin Xin. Ft-ir study of the microstructure of nafion® membrane. *Journal of membrane science*, 233(1) :39–44, 2004.
- [53] David E Moilanen, Nancy E Levinger, DB Spry, and MD Fayer. Confinement or the nature of the interface? dynamics of nanoscopic water. *Journal of the American Chemical Society*, 129(46) :14311–14318, 2007.
- [54] David E Moilanen, Ivan R Piletic, and MD Fayer. Tracking water’s response to structural changes in nafion membranes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(29) :9084–9088, 2006.
- [55] David E Moilanen, Ivan R Piletic, and Michael D Fayer. Water dynamics in nafion fuel cell membranes : The effects of confinement and structural changes on the hydrogen bond network. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(25) :8884–8891, 2007.
- [56] DB Spry, A Goun, K Glusac, David E Moilanen, and MD Fayer. Proton transport and the water environment in nafion fuel cell membranes and aot reverse micelles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8122–8130, 2007.

- [57] Zijie Lu, Georgios Polizos, Digby D Macdonald, and E Manias. State of water in perfluorosulfonic ionomer (nafion 117) proton exchange membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(2) :B163–B171, 2008.
- [58] TL Kalapos, B Decker, HA Every, H Ghassemi, and TA Zawodzinski. Thermal studies of the state of water in proton conducting fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*, 172(1) :14–19, 2007.
- [59] David E Moilanen, DB Spry, and MD Fayer. Water dynamics and proton transfer in nafion fuel cell membranes. *Langmuir*, 24(8) :3690–3698, 2008.
- [60] R Duplessix, M Escoubes, B Rodmacq, F Volino, E Roche, A Eisenberg, and M Pineri. Water absorption in acid nafion membranes. In *ACS Symposium Series*, volume 127, pages 469–486. ACS Publications, 1980.
- [61] J Fimrite, H Struchtrup, and N Djilali. Transport phenomena in polymer electrolyte membranes i. modeling framework. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(9) :A1804–A1814, 2005.
- [62] J Fimrite, B Carnes, H Struchtrup, and N Djilali. Transport phenomena in polymer electrolyte membranes ii. binary friction membrane model. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(9) :A1815–A1823, 2005.
- [63] M Eikerling and AA Kornyshev. Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane. *Journal of electroanalytical chemistry*, 502(1) :1–14, 2001.
- [64] Ram Devanathan, Arun Venkatnathan, and Michel Dupuis. Atomistic simulation of nafion membrane : I. effect of hydration on membrane nanostructure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(28) :8069–8079, 2007.
- [65] Arun Venkatnathan, Ram Devanathan, and Michel Dupuis. Atomistic simulations of hydrated nafion and temperature effects on hydronium ion mobility. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(25) :7234–7244, 2007.
- [66] Ram Devanathan, Arun Venkatnathan, and Michel Dupuis. Atomistic simulation of nafion membrane. 2. dynamics of water molecules and hydronium ions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(45) :13006–13013, 2007.
- [67] James A Elliott, Alice M S Elliott, Graham E Cooley, et al. Atomistic simulation and molecular dynamics of model systems for perfluorinated ionomer membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(20) :4855–4863, 1999.
- [68] G Ye, N Janzen, and GR Goward. Solid-state nmr study of two classic proton conducting polymers : Nafion and sulfonated poly (ether ether ketone) s. *Macromolecules*, 39(9) :3283–3290, 2006.
- [69] SJ Paddison. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1) :289–319, 2003.
- [70] Stephen J Paddison and James A Elliott. Molecular modeling of the short-side-chain perfluorosulfonic acid membrane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(33) :7583–7593, 2005.
- [71] Stephen J Paddison and James A Elliott. On the consequences of side chain flexibility and backbone conformation on hydration and proton dissociation in perfluorosulfonic acid membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18) :2193–2203, 2006.

- [72] Stephen J Paddison and James A Elliott. The effects of backbone conformation on hydration and proton transfer in the ‘short-side-chain’perfluorosulfonic acid membrane. *Solid State Ionics*, 177(26) :2385–2390, 2006.
- [73] Stephen J Paddison and James A Elliott. Selective hydration of the ‘short-side-chain’perfluorosulfonic acid membrane. an oniom study. *Solid State Ionics*, 178(7) :561–567, 2007.
- [74] James A Elliott and Stephen J Paddison. Modelling of morphology and proton transport in pfsa membranes. *Physical chemistry chemical physics*, 9(21) :2602–2618, 2007.
- [75] Michael Eikerling, Alexei A Kornyshev, and Eckhard Spohr. Proton-conducting polymer electrolyte membranes : water and structure in charge. In *Fuel Cells I*, pages 15–54. Springer, 2008.
- [76] Dominik Marx, Mark E Tuckerman, Jürg Hutter, and Michele Parrinello. The nature of the hydrated excess proton in water. *Nature*, 397(6720) :601–604, 1999.
- [77] Mark Tuckerman, Kari Laasonen, Michiel Sprik, and Michele Parrinello. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of h3o+ and oh-ions in water. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(16) :5749–5752, 1995.
- [78] M Tuckerman, K Laasonen, M Sprik, and M Parrinello. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. *The Journal of chemical physics*, 103 :150, 1995.
- [79] Stephen J Paddison and Reginald Paul. The nature of proton transport in fully hydrated nafion®. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(7) :1158–1163, 2002.
- [80] M Eikerling, AA Kornyshev, AM Kuznetsov, Jens Ulstrup, and S Walbran. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17) :3646–3662, 2001.
- [81] E Spohr. Molecular dynamics simulations of proton transfer in a model nafion pore. *Molecular Simulation*, 30(2-3) :107–115, 2004.
- [82] Matt K Petersen and Gregory A Voth. Characterization of the solvation and transport of the hydrated proton in the perfluorosulfonic acid membrane nafion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37) :18594–18600, 2006.
- [83] Matt K Petersen, Feng Wang, Nick P Blake, Horia Metiu, and Gregory A Voth. Excess proton solvation and delocalization in a hydrophilic pocket of the proton conducting polymer membrane nafion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(9) :3727–3730, 2005.
- [84] E Spohr, P Commer, and AA Kornyshev. Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes : lessons from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(41) :10560–10569, 2002.
- [85] AA Kornyshev, AM Kuznetsov, E Spohr, and Jens Ulstrup. Kinetics of proton transport in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(15) :3351–3366, 2003.
- [86] Supaporn Dokmaisrijan and Eckhard Spohr. Md simulations of proton transport along a model nafion surface decorated with sulfonate groups. *Journal of molecular liquids*, 129(1) :92–100, 2006.

- [87] William Y Hsu and Timothy D Gierke. Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers. *Macromolecules*, 15(1) :101–105, 1982.
- [88] William Y Hsu and Timothy D Gierke. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13(3) :307–326, 1983.
- [89] Yu K Tovbin, Yu A Dyakov, and NF Vasyutkin. Study of water molecule diffusion in naphione membranes by the molecular-dynamics technique. *ZHURNAL FIZICHESKOI KHIMII*, 67(10) :2122–2125, 1993.
- [90] Morton Litt. A reevaluation of nafion (r) morphology. In *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, volume 213, pages 33–POLY. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036, 1997.
- [91] H-G Haubold, Th Vad, H Jungbluth, and P Hiller. Nano structure of nafion : a saxs study. *Electrochimica Acta*, 46(10) :1559–1563, 2001.
- [92] KD Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of membrane science*, 185(1) :29–39, 2001.
- [93] Laurent Rubatat, Anne Laure Rollet, Gérard Gebel, and Olivier Diat. Evidence of elongated polymeric aggregates in nafion. *Macromolecules*, 35(10) :4050–4055, 2002.
- [94] L Rubatat, G Gebel, and O Diat. Fibrillar structure of nafion : Matching fourier and real space studies of corresponding films and solutions. *Macromolecules*, 37(20) :7772–7783, 2004.
- [95] G Gebel and O Diat. Neutron and x-ray scattering : Suitable tools for studying ionomer membranes. *Fuel Cells*, 5(2) :261–276, 2005.
- [96] Klaus Schmidt-Rohr and Qiang Chen. Parallel cylindrical water nanochannels in nafion fuel-cell membranes. *Nature materials*, 7(1) :75–83, 2007.
- [97] Klaus-Dieter Kreuer and Giuseppe Portale. A critical revision of the nanomorphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications. *Advanced Functional Materials*, 2013.
- [98] Stefan Rieberer and Karl H Norian. Analytical electron microscopy of nafion ion exchange membranes. *Ultramicroscopy*, 41(1) :225–233, 1992.
- [99] G Dlubek, R Buchhold, Ch Hübner, and A Nakladal. Water in local free volumes of polyimides : A positron lifetime study. *Macromolecules*, 32(7) :2348–2355, 1999.
- [100] Michael V Mirkin. Peer reviewed : Recent advances in scanning electrochemical microscopy. *Analytical Chemistry*, 68(5) :177A–182A, 1996.
- [101] Paolo Bertonecello, Ilenia Ciani, Fei Li, and Patrick R Unwin. Measurement of apparent diffusion coefficients within ultrathin nafion langmuir-schaefer films : Comparison of a novel scanning electrochemical microscopy approach with cyclic voltammetry. *Langmuir*, 22(25) :10380–10388, 2006.
- [102] Renate Hiesgen, Ines Wehl, Elena Aleksandrova, Emil Roduner, Alexander Bauder, and K Andreas Friedrich. Nanoscale properties of polymer fuel cell materials—a selected review. *International Journal of Energy Research*, 34(14) :1223–1238, 2010.

- [103] A Lehmani, S Durand-Vidal, and P Turq. Surface morphology of nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope. *Journal of applied polymer science*, 68(3) :503–508, 1998.
- [104] Elena Aleksandrova, Renate Hiesgen, K Andreas Friedrich, and Emil Roduner. Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a nafion membrane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21) :2735–2743, 2007.
- [105] Tadashi Awatani, Hiromi Midorikawa, Nobuo Kojima, Jiping Ye, and Curtis Marcott. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in nafion from high spatial resolution afm-ir spectroscopy and imaging. *Electrochemistry Communications*, 2013.
- [106] R Riesgen. In *PEM Workshop - Trondheim*, 2013.
- [107] M Eikerling, SJ Paddison, and TA Zawodzinski. Molecular orbital calculations of proton dissociation and hydration of various acidic moieties for fuel cell polymers. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 5(1) :15–24, 2002.
- [108] A Roudgar, SP Narasimachary, and M Eikerling. Hydrated arrays of acidic surface groups as model systems for interfacial structure and mechanisms in pems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41) :20469–20477, 2006.
- [109] Xiangyang Zhou, Zhen Chen, Francisco Delgado, Danny Brenner, and Rajiv Srivastava. Atomistic simulation of conduction and diffusion processes in nafion polymer electrolyte and experimental validation. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(1) :B82–B87, 2007.
- [110] Nagesh Idupulapati, Ram Devanathan, and Michel Dupuis. Ab initio study of hydration and proton dissociation in ionomer membranes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(25) :6904–6912, 2010.
- [111] Aleksey Vishnyakov and Alexander V Neimark. Molecular dynamics simulation of microstructure and molecular mobilities in swollen nafion membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(39) :9586–9594, 2001.
- [112] Seung Soon Jang, Valeria Molinero, Tahir Cagin, and William A Goddard. Nanophase-segregation and transport in nafion 117 from molecular dynamics simulations : effect of monomeric sequence. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(10) :3149–3157, 2004.
- [113] Shingo Urata, Jun Irisawa, Akira Takada, Wataru Shinoda, Seiji Tsuzuki, and Masuhiro Mikami. Molecular dynamics simulation of swollen membrane of perfluorinated ionomer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(9) :4269–4278, 2005.
- [114] W Goddard III, Boris Merinov, A Van Duin, T Jacob, M Blanco, V Molinero, SS Jang, and YH Jang. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes. *Molecular Simulation*, 32(3-4) :251–268, 2006.
- [115] Shengting Cui, Junwu Liu, Myvizhi Esai Selvan, David J Keffer, Brian J Edwards, and William V Steele. A molecular dynamics study of a nafion polyelectrolyte membrane and the aqueous phase structure for proton transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(9) :2208–2218, 2007.
- [116] Nick P Blake, Matt K Petersen, Gregory A Voth, and Horia Metiu. Structure of hydrated na-nafion polymer membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51) :24244–24253, 2005.

- [117] Ram Devanathan, Arun Venkatnathan, Roger Rousseau, Michel Dupuis, Tomaso Frigato, Wei Gu, and Volkhard Helms. Atomistic simulation of water percolation and proton hopping in nafion fuel cell membrane. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(43) :13681–13690, 2010.
- [118] Pavel G Khalatur, Sergei K Talitskikh, and Alexei R Khokhlov. Structural organization of water-containing nafion : The integral equation theory. *Macromolecular theory and simulations*, 11(5) :566–586, 2002.
- [119] Satoru Yamamoto and Shi-aki Hyodo. A computer simulation study of the mesoscopic structure of the polyelectrolyte membrane nafion. *Polymer journal*, 35(6) :519–527, 2003.
- [120] James T Wescott, Yue Qi, Lalitha Subramanian, and T Weston Capehart. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes. In *MRS Proceedings*, volume 885. Cambridge Univ Press, 2005.
- [121] Dmitry Y Galperin and Alexei R Khokhlov. Mesoscopic morphology of proton-conducting polyelectrolyte membranes of nafion® type : A self-consistent mean field simulation. *Macromolecular theory and simulations*, 15(2) :137–146, 2006.
- [122] A Vishnyakov and AN Neimark. Final report for us army research office. *DAAD190110545*, March, 430, 2005.
- [123] Dongsheng Wu, Stephen J Paddison, James A Elliott, and Steven J Hamrock. Mesoscale modeling of hydrated morphologies of 3m perfluorosulfonic acid-based fuel cell electrolytes. *Langmuir*, 26(17) :14308–14315, 2010.
- [124] Kouros Malek, Michael Eikerling, Qianpu Wang, Zhongsheng Liu, Shoko Otsuka, Ken Akizuki, and Mitsutaka Abe. Nanophase segregation and water dynamics in hydrated nafion : molecular modeling and experimental validation. *The Journal of chemical physics*, 129 :204702, 2008.
- [125] Craig K Knox and Gregory A Voth. Probing selected morphological models of hydrated nafion using large-scale molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(9) :3205–3218, 2010.
- [126] Daniel Brandell, Jaanus Karo, and John O Thomas. Modelling the nafion® diffraction profile by molecular dynamics simulation. *Journal of Power Sources*, 195(18) :5962–5965, 2010.
- [127] Mayur K Mistry, Namita Roy Choudhury, Naba K Dutta, and Robert Knott. Nanostructure evolution in high-temperature perfluorosulfonic acid ionomer membrane by small-angle x-ray scattering. *Langmuir*, 26(24) :19073–19083, 2010.
- [128] Ram Devanathan and Michel Dupuis. Insight from molecular modelling : does the polymer side chain length matter for transport properties of perfluorosulfonic acid membranes? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(32) :11281–11295, 2012.
- [129] Ying-Lung Steve Tse, Andrew M Herring, Kwiseon Kim, and Gregory A Voth. Molecular dynamics simulations of proton transport in 3m and nafion perfluorosulfonic acid membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16) :8079–8091, 2013.
- [130] Vito Di Noto, Matteo Piga, Guinevere A Giffin, Keti Vezzu, and Thomas A Zawodzinski. Interplay between mechanical, electrical, and thermal relaxations in nanocomposite proton conducting membranes based on nafion and a

- [(zro2)·(ta2o5) 0.119] core-shell nanofiller. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46) :19099–19107, 2012.
- [131] Shulu Feng, John Savage, and Gregory A Voth. Effects of polymer morphology on proton solvation and transport in proton-exchange membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36) :19104–19116, 2012.
- [132] Marc Bée and M Bee. *Quasielastic neutron scattering : principles and applications in solid state chemistry, biology and materials science*. Adam Hilger Bristol, 1988.
- [133] *Diffusion quasi-élastique des neutrons*. J. Phys. IV France : Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique, Vol. 10, 2000.
- [134] Ferdinand Volino, Jean-Christophe Perrin, and Sandrine Lyonnard. Gaussian model for localized translational motion : application to incoherent neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(23) :11217–11223, 2006.
- [135] Jean-Christophe Perrin, Sandrine Lyonnard, and Ferdinand Volino. Quasielastic neutron scattering study of water dynamics in hydrated nafion membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(8) :3393–3404, 2007.
- [136] D Kraemer, ML Cowan, A Paarmann, N Huse, ETJ Nibbering, T Elsaesser, and RJ Dwayne Miller. Temperature dependence of the two-dimensional infrared spectrum of liquid h2o. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(2) :437–442, 2008.
- [137] Sean T Roberts, Krupa Ramasesha, and Andrei Tokmakoff. Structural rearrangements in water viewed through two-dimensional infrared spectroscopy. *Accounts of chemical research*, 42(9) :1239–1249, 2009.
- [138] Takuma Yagasaki and Shinji Saito. Molecular dynamics simulation of nonlinear spectroscopies of intermolecular motions in liquid water. *Accounts of chemical research*, 42(9) :1250–1258, 2009.
- [139] HJ Bakker and JL Skinner. Vibrational spectroscopy as a probe of structure and dynamics in liquid water. *Chemical reviews*, 110(3) :1498–1517, 2009.
- [140] Alenka Luzar and David Chandler. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature*, 379(6560) :55–57, 1996.
- [141] Damien Laage and James T Hynes. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 311(5762) :832–835, 2006.
- [142] Guillaume Stirnemann and Damien Laage. Direct evidence of angular jumps during water reorientation through two-dimensional infrared anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(10) :1511–1516, 2010.
- [143] José Teixeira, M-C Bellissent-Funel, Sow-Hsin Chen, and Albert-José Dianoux. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures. *Physical Review A*, 31(3) :1913, 1985.
- [144] Peter L Hall and DK Ross. Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in bounded and infinite media. *Molecular Physics*, 42(3) :673–682, 1981.
- [145] VF Sears. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids : I. free rotation. *Canadian Journal of Physics*, 44(6) :1279–1297, 1966.

- [146] J Teixeira, M-C Bellissent-Funel, and S-H Chen. Molecular dynamics of liquid water probed by neutron scattering. *Journal of Molecular Liquids*, 48(2) :111–121, 1991.
- [147] Damien Laage, Guillaume Stirnemann, and James T Hynes. Why water reorientation slows without iceberg formation around hydrophobic solutes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(8) :2428–2435, 2009.
- [148] John J Ullo. Molecular-dynamics study of translational motions in water as probed through quasielastic neutron scattering. *Physical Review A*, 36(2) :816, 1987.
- [149] S-H Chen, P Gallo, F Sciortino, and P Tartaglia. Molecular-dynamics study of incoherent quasielastic neutron-scattering spectra of supercooled water. *Physical Review E*, 56(4) :4231, 1997.
- [150] SH Chen, C Liao, F Sciortino, P Gallo, and P Tartaglia. Model for single-particle dynamics in supercooled water. *Physical Review E*, 59(6) :6708, 1999.
- [151] Li Liu, Antonio Faraone, and Sow-Hsin Chen. Model for the rotational contribution to quasielastic neutron scattering spectra from supercooled water. *Physical Review E*, 65(4) :041506, 2002.
- [152] Johan Qvist, Helmut Schober, and Bertil Halle. Structural dynamics of supercooled water from quasielastic neutron scattering and molecular simulations. *The Journal of chemical physics*, 134 :144508, 2011.
- [153] Johan Qvist, Helmut Schober, and Bertil Halle. Structural dynamics of supercooled water from quasielastic neutron scattering and molecular simulations. *The Journal of chemical physics*, 134 :144508, 2011.
- [154] Laurent J Michot, Alfred Delville, Bernard Humbert, Marie Plazanet, and Pierre Levitz. Diffusion of water in a synthetic clay with tetrahedral charges by combined neutron time-of-flight measurements and molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(27) :9818–9831, 2007.
- [155] Will P Gates, Heloisa N Bordallo, Laurence P Aldridge, Tilo Seydel, Henrik Jacobsen, Virginie Marry, and G Jock Churchman. Neutron time-of-flight quantification of water desorption isotherms of montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9) :5558–5570, 2012.
- [156] M Jiménez-Ruiz, E Ferrage, A Delville, and LJ Michot. Anisotropy on the collective dynamics of water confined in swelling clay minerals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(10) :2379–2387, 2012.
- [157] A Desmedt, JC Soetens, M Prager, M Russina, and J Ollivier. Dynamics of methyl iodide clathrate hydrate, investigated by md simulations and qens experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(26) :12689–12701, 2011.
- [158] Arnaud Desmedt, Ruediger E Lechner, Jean-Claude Lassegues, François Guillaume, Dominique Cavagnat, and Joseph Grondin. Hydronium dynamics in the perchloric acid clathrate hydrate. *Solid State Ionics*, 2013.
- [159] Ibrahim Matar Briman, Diane Rebiscoul, Olivier Diat, Jean-Marc Zanotti, Patrick Jollivet, Philippe Barboux, and Stéphane Gin. Impact of pore size and pore surface composition on the dynamics of confined water in highly ordered porous silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(12) :7021–7028, 2012.

- [160] Heloisa N Bordallo and Laurence P Aldridge. Concrete and cement paste studied by quasi-elastic neutron scattering. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 224(1-2) :183–200, 2010.
- [161] C Alba-Simionesco, Benoit Coasne, G Dosseh, G Dudziak, KE Gubbins, R Radhakrishnan, and MJPCM Sliwiska-Bartkowiak. Effects of confinement on freezing and melting. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(6) :R15, 2006.
- [162] AJ Dianoux and F Volino. Random motion of a uniaxial rotator in an n-fold cosine potential : Correlation functions and neutron incoherent scattering law. *Molecular Physics*, 34(5) :1263–1277, 1977.
- [163] AJ Dianoux, M Pineri, and F Volino. Neutron incoherent scattering law for restricted diffusion inside a volume with an anisotropic shape : Application to the problem of water absorbed in nafion® membranes. *Molecular Physics*, 46(1) :129–137, 1982.
- [164] F Volino and AJ Dianoux. Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry : general formalism and application to diffusion inside a sphere. *Molecular Physics*, 41(2) :271–279, 1980.
- [165] M Bée. A physical insight into the elastic incoherent structure factor. *Physica B : Condensed Matter*, 182(4) :323–336, 1992.
- [166] *Proceedings of the 3rd International Workshop on Dynamics in Confinement, in Confit*. Grenoble : EDP science, Springer, 2007.
- [167] *Proceedings of the 4th International Workshop on Dynamics in Confinement, in Confit*. Grenoble : EDP science, Springer, 2010.
- [168] F Volino, M Pineri, AJ Dianoux, and A De Geyer. Water mobility in a water-soaked nafion® membrane : A high-resolution neutron quasielastic study. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 20(3) :481–496, 1982.
- [169] DB Spry, A Goun, K Glusac, David E Moilanen, and MD Fayer. Proton transport and the water environment in nafion fuel cell membranes and aot reverse micelles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8122–8130, 2007.
- [170] Anurag Prakash Sunda and Arun Venkatnathan. Molecular dynamics simulations of side chain pendants of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(3) :557–569, 2013.
- [171] Gérard Gebel, Sandrine Lyonnard, Hakima Mendil-Jakani, and Arnaud Morin. The kinetics of water sorption in nafion membranes : A small-angle neutron scattering study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(23) :234107, 2011.
- [172] S Lyonnard and G Gebel. Neutrons for fuel cell membranes : Structure, sorption and transport properties. *The European Physical Journal Special Topics*, 213(1) :195–211, 2012.
- [173] Junwu Liu, Nethika Suraweera, David J Keffer, Shengting Cui, and Stephen J Padison. On the relationship between polymer electrolyte structure and hydrated morphology of perfluorosulfonic acid membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(25) :11279–11292, 2010.
- [174] S Longeville and RE Lechner. Light and heavy water dynamics. *Physica B : Condensed Matter*, 276 :534–535, 2000.

- [175] Bachir Aoun, Miguel A González, Jacques Ollivier, Margarita Russina, Zunbeltz Izaola, David L Price, and Marie-Louise Saboungi. Translational and reorientational dynamics of an imidazolium-based ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(17) :2503–2507, 2010.
- [176] Megan L Hoarfrost, Madhusudan Tyagi, Rachel A Segalman, and Jeffrey A Reimer. Proton hopping and long-range transport in the protic ionic liquid [im][tfsi], probed by pulsed-field gradient nmr and quasi-elastic neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(28) :8201–8209, 2012.
- [177] Megan L Hoarfrost, Madhu S Tyagi, Rachel A Segalman, and Jeffrey A Reimer. Effect of confinement on proton transport mechanisms in block copolymer/ionic liquid membranes. *Macromolecules*, 45(7) :3112–3120, 2012.
- [178] Kuldeep S Panesar, Patrick Judeinstein, and Jean-Marc Zanotti. Selective deuteration reveals interference caused by side-chain dynamics on measurements of self-diffusion in ionic liquid cations. *Journal of the Physical Society of Japan Supplement*, 82 :SA013, 2013.
- [179] Takeshi Yamada, Teppei Yamada, Madhusudan Tyagi, Michihiro Nagao, Hiroshi Kitagawa, and Osamu Yamamuro. Phase transition and dynamics of water confined in hydroxyethyl copper rubeanate hydrate. *Journal of the Physical Society of Japan Supplement*, 82 :SA010, 2013.
- [180] Adam M Pivovar and Bryan S Pivovar. Dynamic behavior of water within a polymer electrolyte fuel cell membrane at low hydration levels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(2) :785–793, 2005.
- [181] Werner Paulus, Helmut Schober, Stefan Eibl, Mark Johnson, Tanguy Berthier, Olivier Hernandez, Monica Ceretti, Marie Plazanet, Kazimierz Conder, and Carlo Lamberti. Lattice dynamics to trigger low temperature oxygen mobility in solid oxide ion conductors. *Journal of the American Chemical Society*, 130(47) :16080–16085, 2008.
- [182] Rémi Busselez, Ronan Lefort, Aziz Ghoufi, Brigitte Beuneu, Bernhard Frick, Frédéric Affouard, and Denis Morineau. The non-gaussian dynamics of glycerol. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(50) :505102, 2011.
- [183] F Caboi and M Monduzzi. On microstructural transitions of lamellar phase forming surfactants. In *The Colloid Science of Lipids*, pages 153–160. Springer, 1998.
- [184] Maura Monduzzi. Self-assembly in fluorocarbon surfactant systems. *Current opinion in colloid & interface science*, 3(5) :467–477, 1998.
- [185] H Hoffmann, J Kalus, and H Thurn. Small angle neutron scattering measurements on micellar solutions of perfluor detergents. *Colloid and Polymer Science*, 261(12) :1043–1049, 1983.
- [186] Erik Kissa. *Fluorinated surfactants and repellents*. CRC Press, 2001.
- [187] H Hoffmann and J Würtz. Unusual phenomena in perfluorosurfactants. *Journal of molecular liquids*, 72(1) :191–230, 1997.
- [188] Bruno Ameduri and Bernard Boutevin. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications : Synthesis, Properties and Applications*. Access Online via Elsevier, 2004.

- [189] FJ Torres, V Ochoa-Herrera, P Blowers, and R Sierra-Alvarez. *ab initio* study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of linear perfluorooctane sulfonate (pfos) and its branched isomers. *Chemosphere*, 76(8) :1143–1149, 2009.
- [190] M Dubois and Th Zemb. Phase behavior and scattering of double-chain surfactants in diluted aqueous solutions. *Langmuir*, 7(7) :1352–1360, 1991.
- [191] M Dubois and Th Zemb. Swelling limits for bilayer microstructures : the implosion of lamellar structure versus disordered lamellae. *Current opinion in colloid & interface science*, 5(1) :27–37, 2000.
- [192] P - G De Gennes. Liquid dynamics and inelastic scattering of neutrons. *Physica*, 25(7) :825–839, 1959.
- [193] B Frick, J Combet, and L Van Eijck. New possibilities with inelastic fixed window scans and linear motor doppler drives on high resolution neutron backscattering spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 669 :7–13, 2012.
- [194] F Nallet, R Laversanne, and D Roux. Modelling x-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases : interplay between form and structure factors. *Journal de Physique II*, 3(4) :487–502, 1993.
- [195] Libeth Maldonado, Jean-Christophe Perrin, Jérôme Dillet, and Olivier Lottin. Characterization of polymer electrolyte nafion membranes : Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 389 :43–56, 2012.
- [196] Ahmet Kusoglu, Suchol Savagatrup, Kyle T Clark, and Adam Z Weber. Role of mechanical factors in controlling the structure–function relationship of pfsa ionomers. *Macromolecules*, 45(18) :7467–7476, 2012.
- [197] Jong Keun Park, Jing Li, Gilles M Divoux, Louis A Madsen, and Robert B Moore. Oriented morphology and anisotropic transport in uniaxially stretched perfluorosulfonate ionomer membranes. *Macromolecules*, 44(14) :5701–5710, 2011.
- [198] Armel Guillermo, Gerard Gebel, Hakima Mendil-Jakani, and Eric Pinton. Nmr and pulsed field gradient nmr approach of water sorption properties in nafion at low temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(19) :6710–6717, 2009.
- [199] G Ruocco and F Sette. The history of the “fast sound” in liquid water. *Cond Matt Phys*, 11 :29–46, 2008.
- [200] F Sacchetti, A Orecchini, A Cunsolo, F Formisano, and C Petrillo. Coherent neutron scattering study of confined water in nafion. *Physical Review B*, 80(2) :024306, 2009.
- [201] J-B Brubach, A Mermet, A Filabozzi, A Gerschel, and P Roy. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *The Journal of chemical physics*, 122 :184509, 2005.
- [202] Otto Glatter and Otto Kratky. *Small angle X-ray scattering*, volume 102. Academic press London, 1982.
- [203] *Diffusion des neutrons aux petits angles*. J. Phys. IV France : Ecole Thématique de la Société Française de Neutronique, Vol. 9, 2000.
- [204] José Baruchel et al. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*. springer-verlag, 1994.

- [205] Peter Lindner. *Neutron, x-ray and light scattering : introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems : proceedings of the European Workshop on Neutron, X-Ray and Light Scattering as an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems, Bombannes, France, 27 May-2June, 1990*. North Holland, 1991.
- [206] Stephen W Lovesey and SW Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*, volume 1. Clarendon Press Oxford, 1984.

*Relation structure - transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible.*

**Résumé :**

L'optimisation des performances d'une pile à combustible (PEMFC) requiert la compréhension microscopique des mécanismes de transport de l'eau et du proton confinés au sein de la membrane électrolyte polymère. La membrane est un matériau nanostructuré chargé, caractérisé par une dynamique de l'eau et du proton complexe et multi-échelle étroitement corrélée à la morphologie confinante. Nous nous sommes intéressés à la relation structure – transport dans i) L'Aquivion, un ionomère perfluorosulfonique récent présentant de bonnes performances en pile, ii) des systèmes « modèles » auto-assemblés de tensioactifs perfluorés formant des phases lamellaires et hexagonales et iii) une nouvelle membrane hybride préparée par dopage en tensioactif.

La nano-structuration des différents systèmes a été étudiée par diffusion de rayonnement (X et neutrons), pour caractériser l'évolution de la structure (géométrie de la matrice hôte, taille de confinement) avec l'hydratation. Ensuite, nous avons sondé la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire (de la picoseconde à la nanoseconde) par diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) et à l'échelle micrométrique par RMN à gradients de champs pulsés. La comparaison membranes commerciales / systèmes modèles permet de discuter l'impact de la connectivité, du confinement et de la géométrie sur le transport ionique. Enfin, des membranes hybrides à fort potentiel ont été obtenues par dopage du Nafion et de l'Aquivion avec des tensioactifs. Ces nouveaux matériaux ouvrent une voie prometteuse pour la préparation de membranes polymères fortement anisotropes avec des chemins de conduction préférentiellement orientés.

**Abstract:**

The optimization of the Fuel Cell's performances (PEMFC) require a microscopic understanding of the water and proton's transport mechanism, which are confined in a polymer electrolyte membrane. The latter is nanostructured, charged and characterized by a complex and multi-scale water and proton dynamics, closely correlated to the confining morphology. We studied the structure-transport interplay in i) the Aquivion, a recent perfluorosulfonic ionomer exhibiting good performances in fuel cell, ii) "model" systems of perfluorosulfonic surfactants, which self-assemble in lamellar and hexagonal phases and iii) a new hybrid membrane doped with surfactant.

The nanostructuration of the different systems has been studied by neutron and X-ray scattering, to characterize the structural evolution (host matrix geometry, confinement sizes) with hydration. Then, we probe the water dynamics at the molecular level (from picosecond to nanosecond) with Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS) and at the micrometric scale with Pulsed Field Gradient NMR. The comparison of commercial membranes and model systems bring new insight on the impact of the connectivity, the confinement and the geometry, on the ionic transport. Finally, high potential hybrid membranes has been obtained by doping Nafion and Aquivion with surfactants. Those new materials open a promising way for the preparation of highly anisotropic polymer membrane, with conducting path preferentially oriented.