

Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire du transport de l'eau dans une membrane de PEMFC

J. Bedet^(1,2), S. Leclerc⁽¹⁾, D. Stemmelen⁽¹⁾, O. Lottin⁽¹⁾, C. Moyne⁽¹⁾,
P. Mutzenhardt⁽²⁾ et D. Canet⁽²⁾

(1) Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, UMR 7563, CNRS-INPL-Université Henri Poincaré

(2) Méthodologie RMN, UMR 7565 CNRS-Université Henri Poincaré - Nancy 1.



Plan



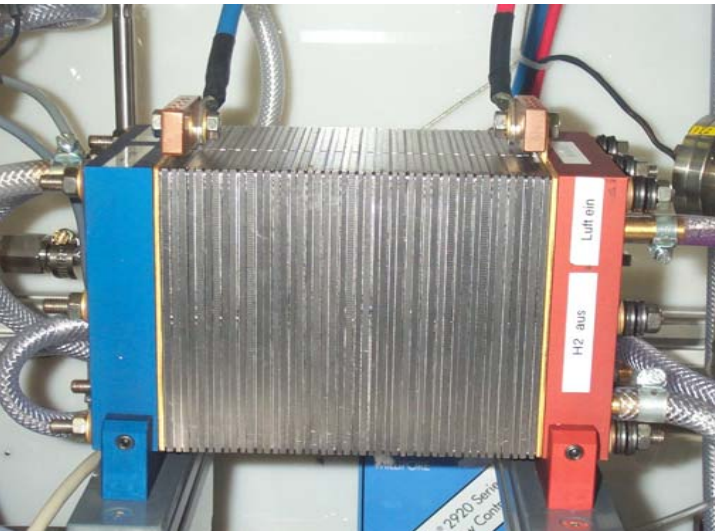
- Introduction
- Rappels de RMN
- Mesures de la teneur en eau
- Mesures des coefficients d'autodiffusion
- Apport de l'imagerie (IRM)
- Conclusion

Différents types de piles

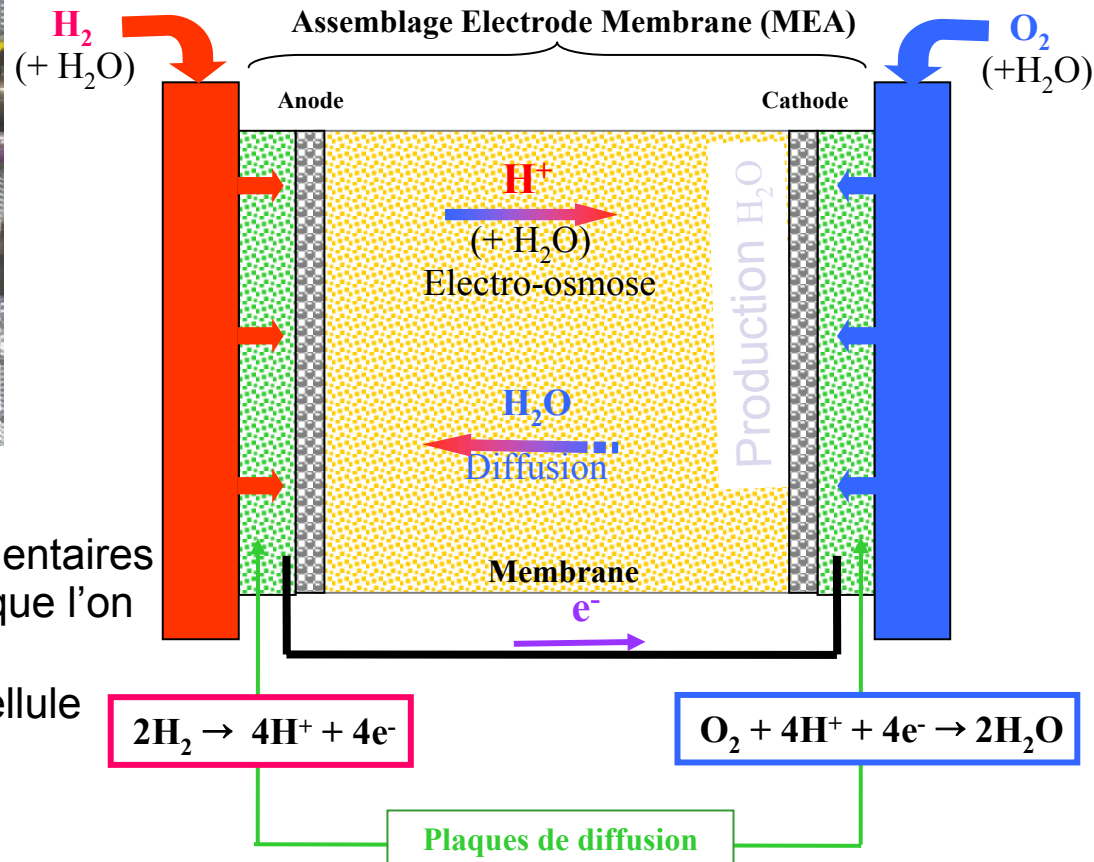
Type de pile Spécificités	Membrane échangeuse d'ions (PEM)	Acide phosphorique (PA)	Carbonate fondu (MC)	Oxyde solide (SO)
Température de fonctionnement (°C)	80	200	650	900-1000
Puissance spécifique (W/kg)	340-1500	120-180	30-40	15-20
Rendement électrique	50-60	55	60-65	55-65
Temps de mise en route	Secondes	2-4 heures	>10 heures	>10 heures

Pile à membrane échangeuse d'ions

Cellule élémentaire de pile à combustible



Stack de Piles à combustible



Stack = ensemble de cellules élémentaires permettant d'obtenir la puissance que l'on souhaite.

Connaître la pile → Connaître la cellule élémentaire.

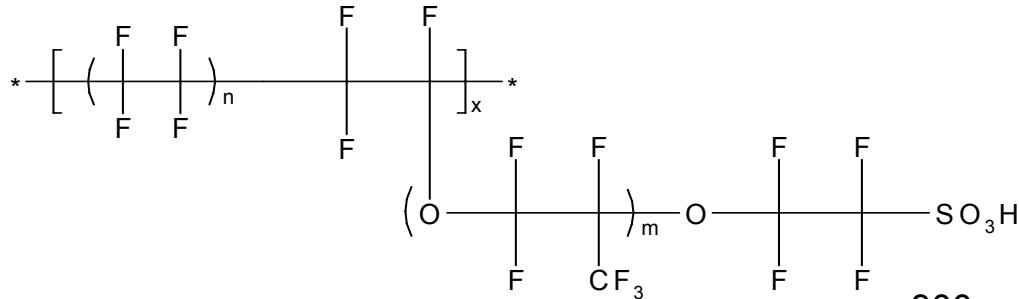
La membrane

- Membrane ionomère

- Conducteur des ions H⁺
- Isolant aux électrons
- Isolant aux gaz

Variation en fonction de la teneur en eau et de la température

- Formule chimique du Nafion[®]



- Structure obtenue par microscopie à force atomique

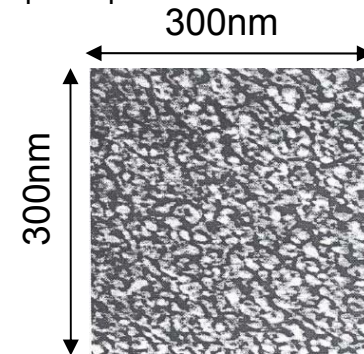
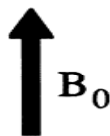
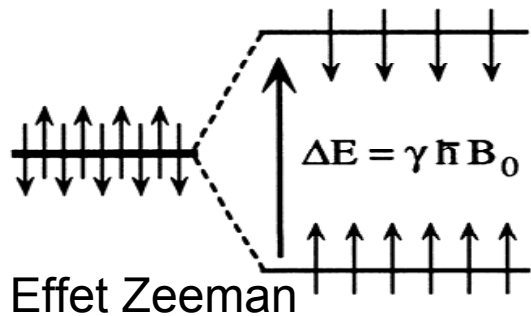
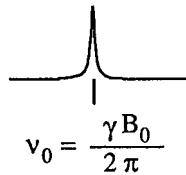
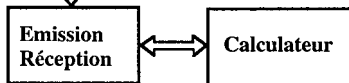
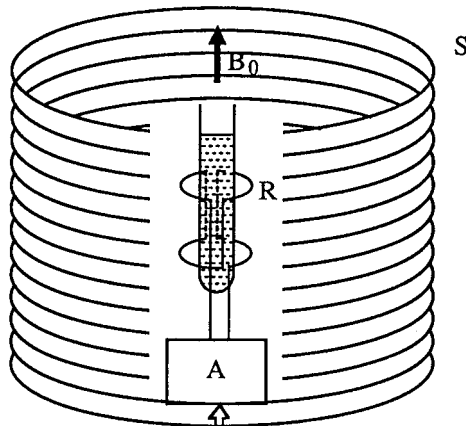


Image de la membrane après exposition à l'humidité ambiante¹

¹ R.S. McLean, M. Doyle, B.B. Sauer, *Macromolecules* (2000) 33 6541-6550

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Principes 1

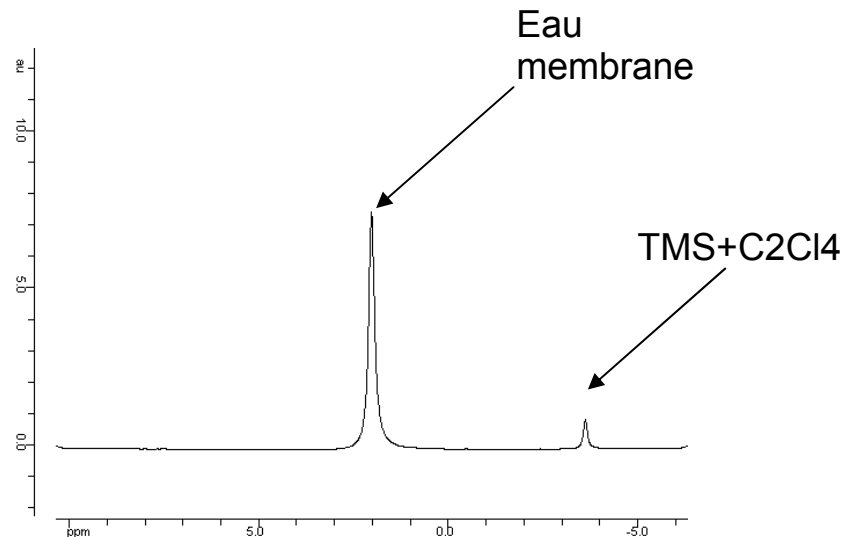
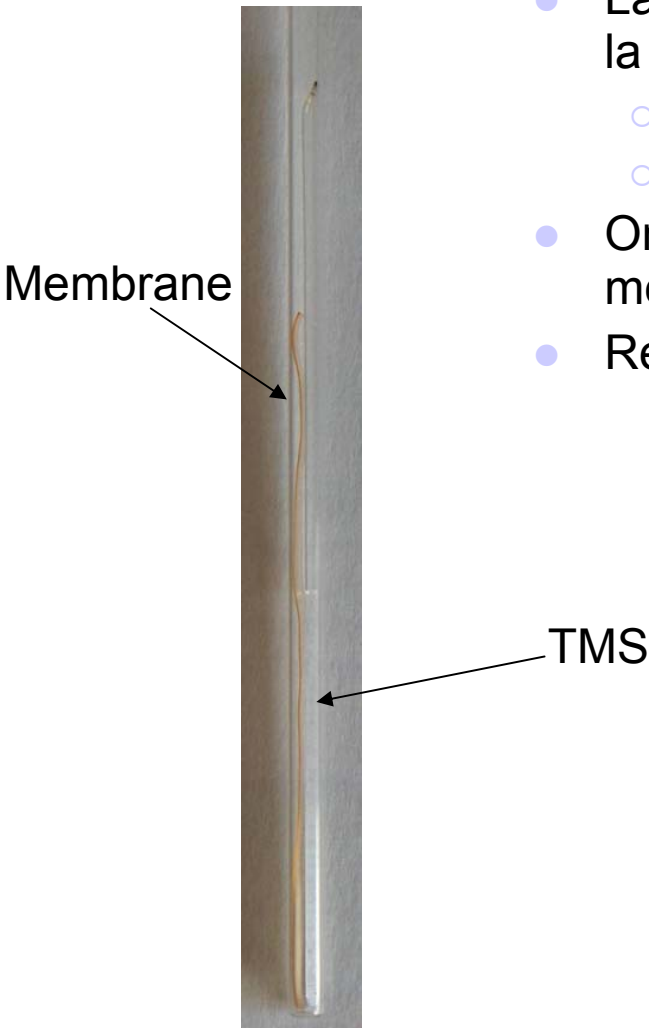
Champ magnétique statique B_0 stable et homogène

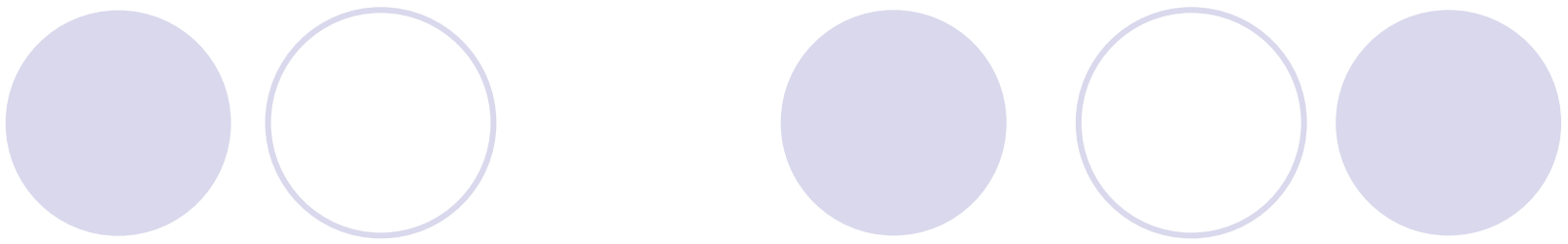


Spectromètre RMN (7 tesla)

Référence « externe » placée dans le tube RMN

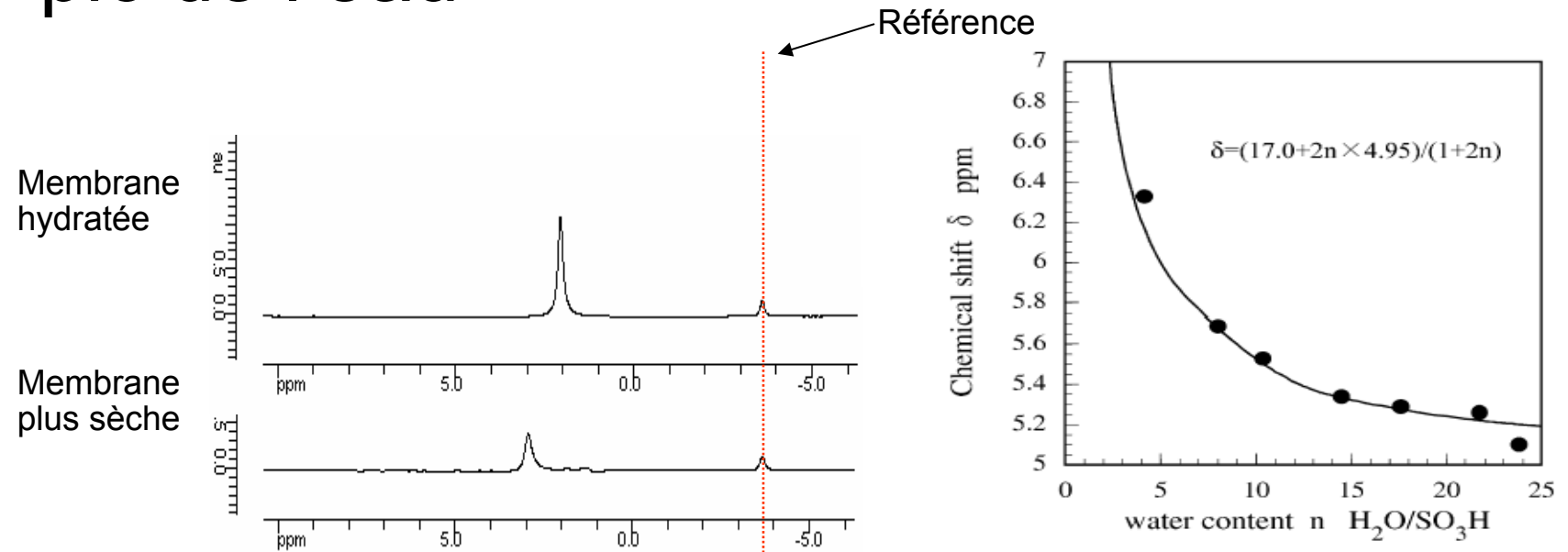
- La référence externe est nécessaire lors des mesures de la teneur en eau par :
 - variation du déplacement chimique
 - variation de la quantité de signal
- On utilise comme référence le tétraméthylsilane (TMS) mélangé à du C_2Cl_4
- Référence placée dans un capillaire





Mesures de la teneur en eau

Mesure de la teneur en eau par la variation de la fréquence de résonance du pic de l'eau

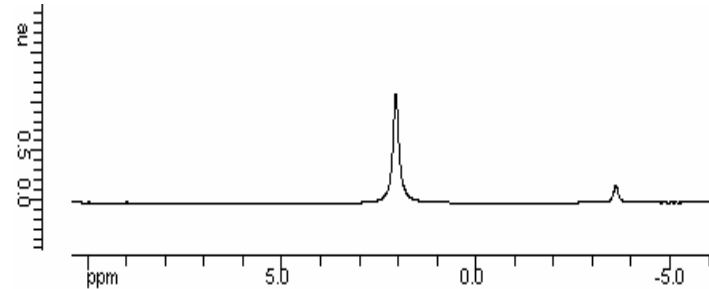


Spectre de la membrane avec un capillaire de TMS pour deux teneurs en eau différentes

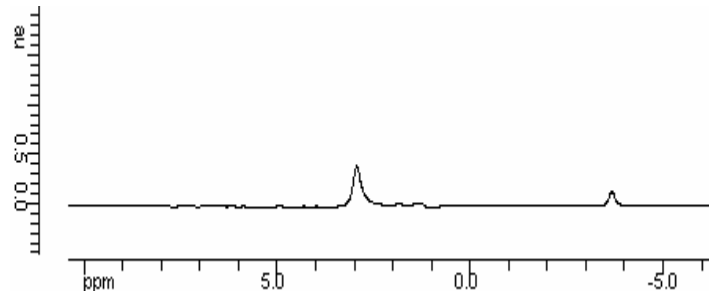
- Evolution du déplacement chimique en fonction de la quantité d'eau dans la membrane : S. Tsushima et al. / Energy 30 (2005) 235–245

Mesure de la teneur en eau par la variation de la densité de spin du pic de l'eau

Membrane hydratée



Membrane plus sèche



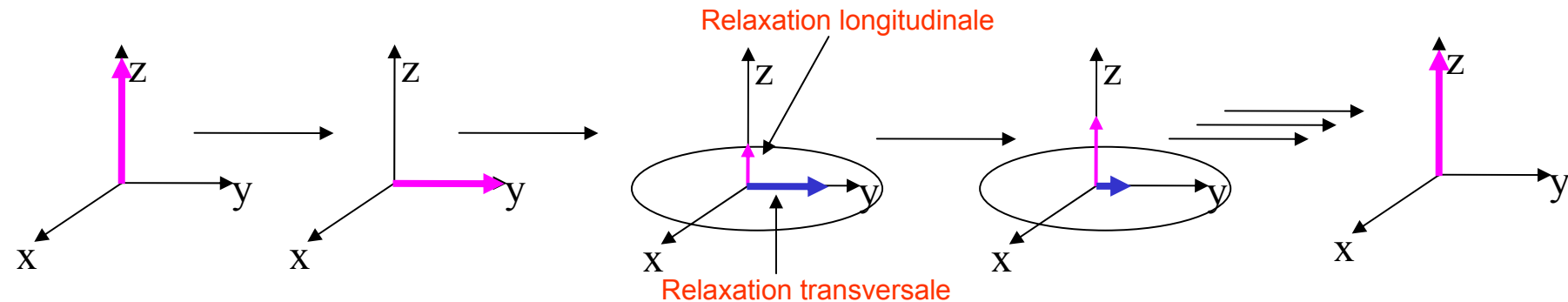
Spectre de la membrane avec un capillaire de TMS pour deux teneurs en eau différentes

L'intégrale du pic \propto quantité d'eau présente dans la membrane

Etude du retour à l'équilibre du système de spins perturbé

☆ Temps de relaxation longitudinale T_1 : relaxation du réseau de spins

☆ Temps de relaxation transversale T_2 : relaxation spin-spin

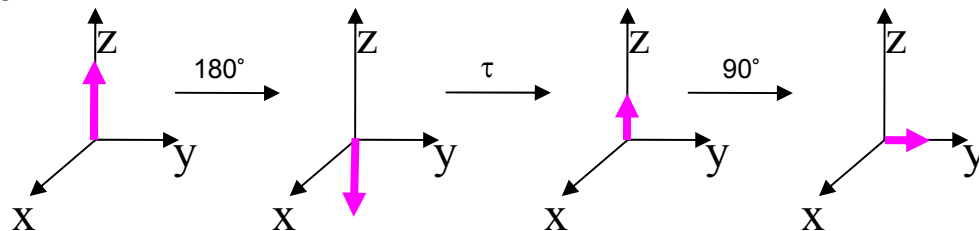
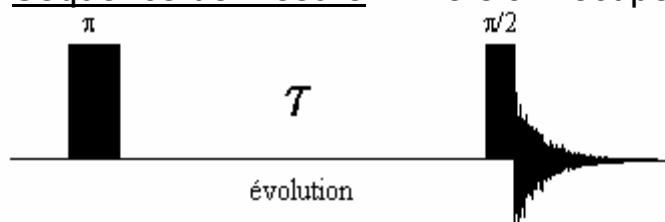


- **Les phénomènes de relaxation sont disjoints**
- Dépendance de T_1 et T_2 :
 - nature du soluté, du solvant (notamment de sa viscosité)
 - éventuelles autres molécules (paramagnétiques)
 - **environnement de la molécule**
 - **température de l'échantillon**
- Plus la molécule est « libre », plus elle relaxe lentement.
- On peut donc différencier l'eau « libre » de l'eau liée.

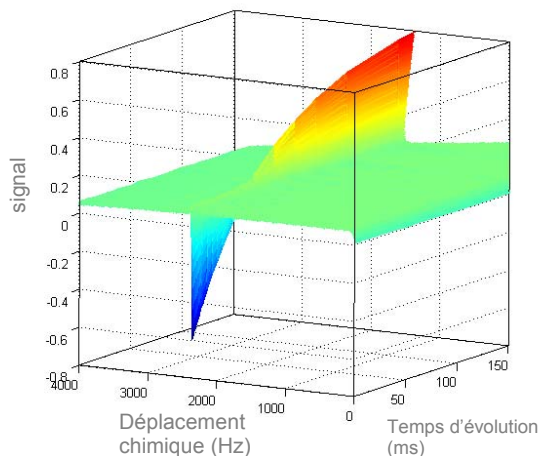
Les mesures des temps de relaxation sur la membrane

☆ Temps de relaxation longitudinale T_1 : relaxation du réseau de spins

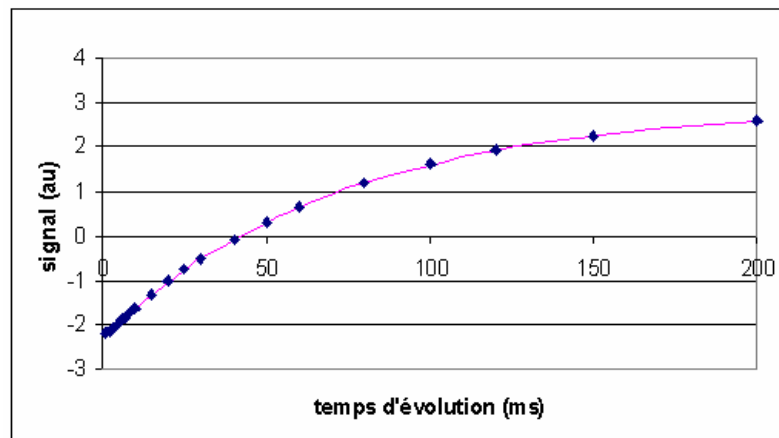
• Séquence de mesure : inversion-récupération



• Les résultats sur une membrane très hydratée



Données de l'expérience (uniquement après la transformation de Fourier)

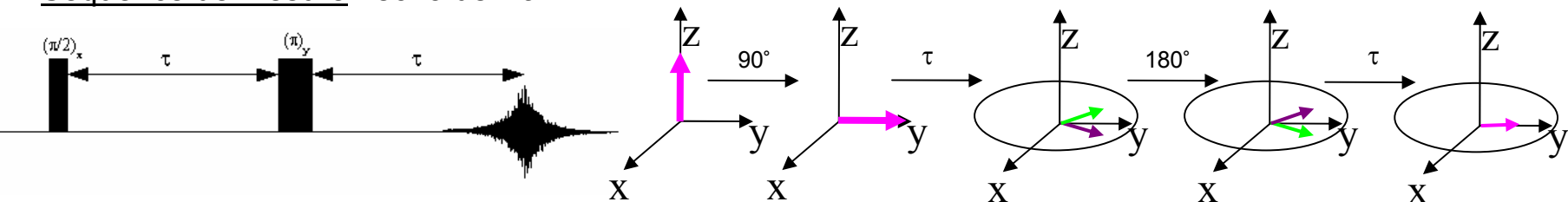


Mesure du temps de relaxation longitudinale obtenue sur le spectromètre 400MHz
 $T_1=78\text{ms}$

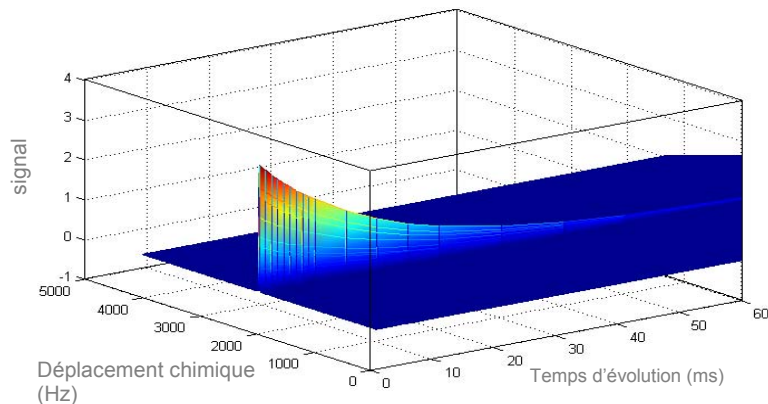
Les mesures des temps de relaxation sur la membrane

☆ Temps de relaxation transversale T_2 : relaxation spin-spin

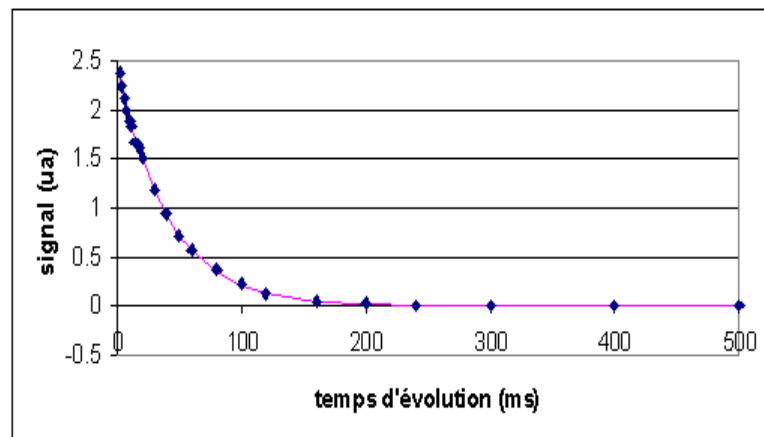
• Séquence de mesure : écho de Hahn



• Les résultats sur une membrane très hydratée



Données de l'expérience (uniquement après la transformation de Fourier)

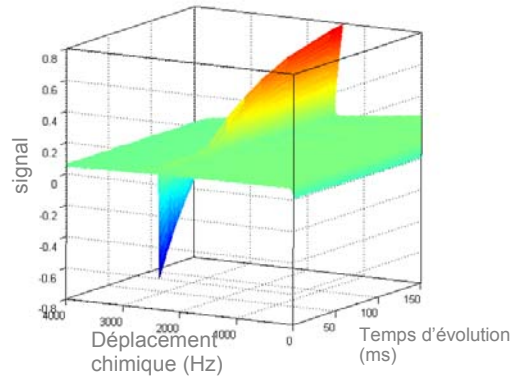


Mesure du temps de relaxation transversale obtenue sur le spectromètre 400MHz
 $T_2=40\text{ms}$

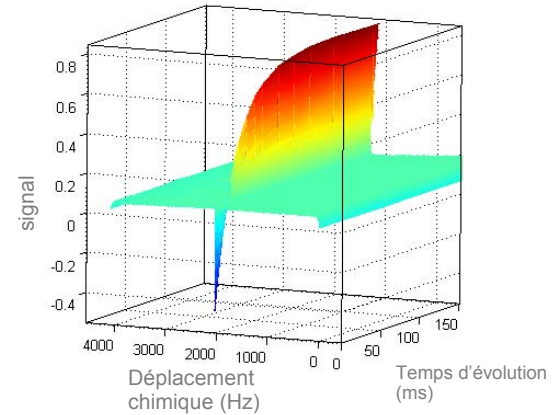
Comparatif entre membrane humide et membrane sèche

☆ Temps de relaxation longitudinale T_1 : relaxation du réseau de spins

Membrane très hydratée



Membrane sèche



Mesure du temps de relaxation transversale obtenue sur le spectromètre 400mHz
 $T_1=70\text{ms}$

Mesure du temps de relaxation transversale obtenue sur le spectromètre 400mHz
 $T_1=20\text{ms}$

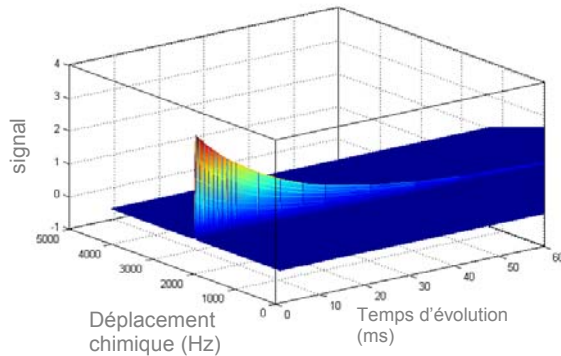


Le temps de relaxation longitudinale varie beaucoup en fonction de la teneur en eau

Comparatif entre membrane humide et membrane sèche

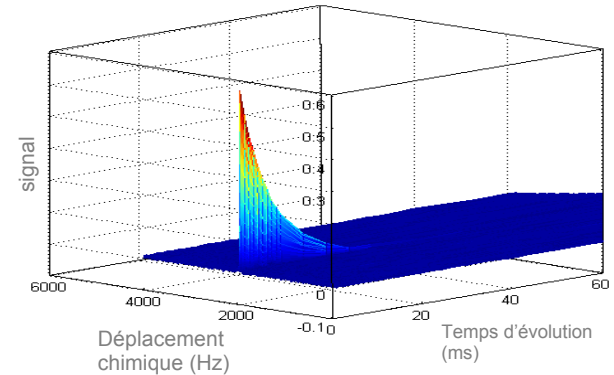
☆ Temps de relaxation transversale T_2 : relaxation spin-spin

Membrane très hydratée



Mesure du temps de relaxation transversale obtenue sur le spectromètre 400mHz
 $T_2=40\text{ms}$

Membrane sèche



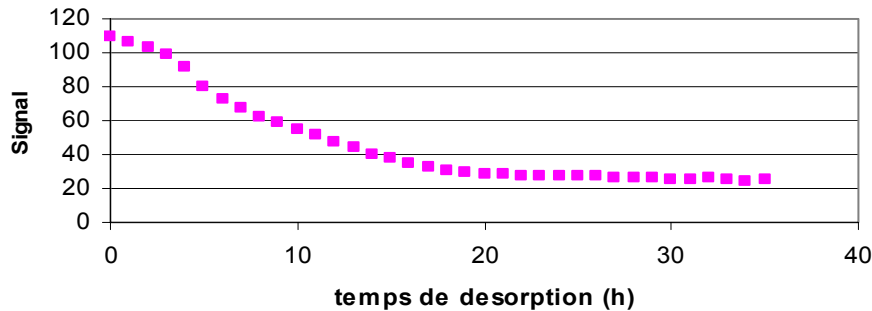
Mesure du temps de relaxation transversale obtenue sur le spectromètre 400mHz
 $T_2=14\text{ms}$



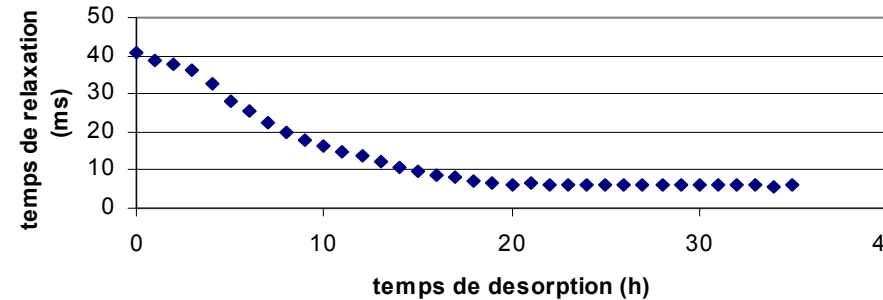
Le temps de relaxation transversale varie beaucoup en fonction de la teneur en eau mais l'erreur expérimentale est plus importante

Évolution de la quantité de signal et du temps de relaxation lors d'une désorption de la membrane

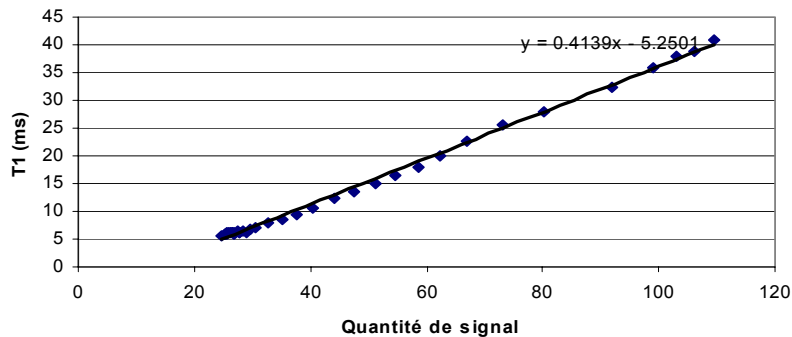
Evolution de la quantité de signal en fonction du temps de désorption



Evolution du temps de relaxation longitudinal en fonction du temps de désorption



Evolution du temps de relaxation en fonction de la quantité de signal

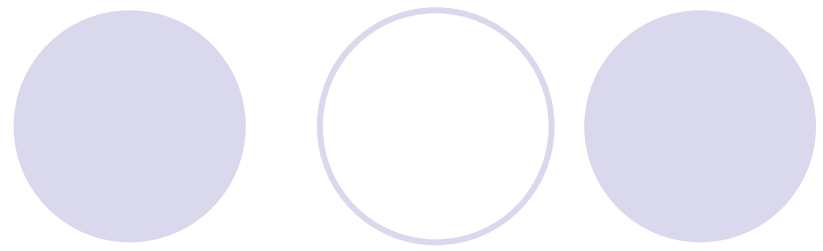
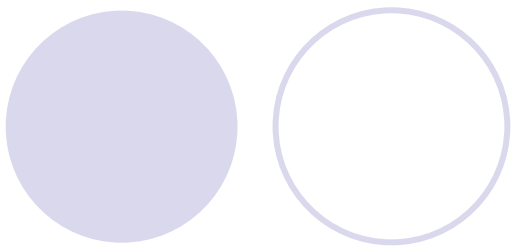


- Grande plage de variation du temps de relaxation
- Relation directe entre teneur en eau et temps de relaxation longitudinale

Mesure *in situ* de la teneur en eau de la membrane en fonction du temps de relaxation longitudinale

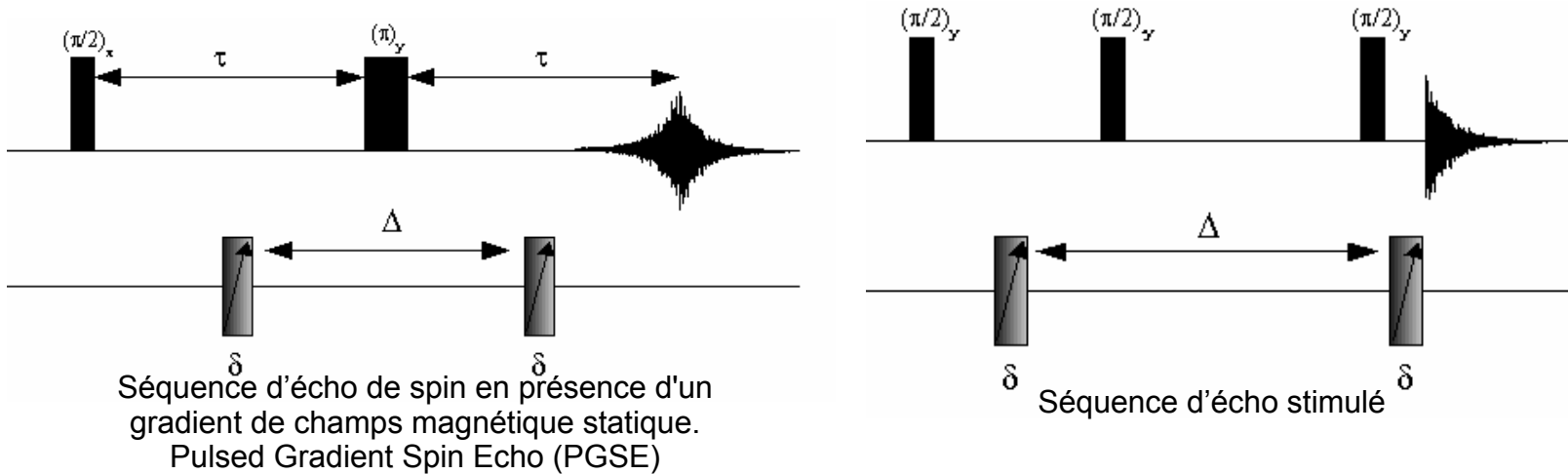
Méthodes de contrôle de la teneur en eau

Technique	Nécessité d'une Référence externe	Sensibilité	Précision de la mesure
Fréquence de résonance	Oui	Mauvaise	Bonne
Densité de spin	Oui	Bonne	Bonne
Temps de relaxation longitudinale	Non	Bonne	Bonne
Temps de relaxation transversale	Non	Bonne	Mauvaise



Mesures des coefficients d'autodiffusion

Les séquences de mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans la membrane



- PGSE : séquence classique de mesure mais décroissance en fonction de $e^{(-2\tau/T_2)}$
- Séquence d'écho stimulé : décroissance selon T_1 mais problèmes liés aux gradients internes

Évolution du coefficient de diffusion et du déplacement chimique en fonction de la quantité d'eau adsorbée

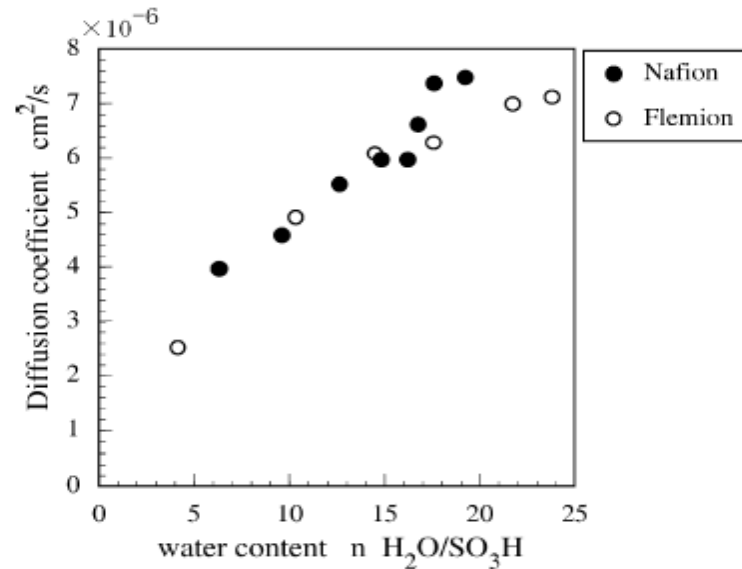


Fig. 7. Measured diffusion coefficient of proton in SPE samples with various water contents.

Courbe provenant de la littérature : S. Tsushima et al.
/ Energy 30 (2005) 235–245

Evolution des coefficient d'autodiffusion en fonction de l'intervalle de diffusion

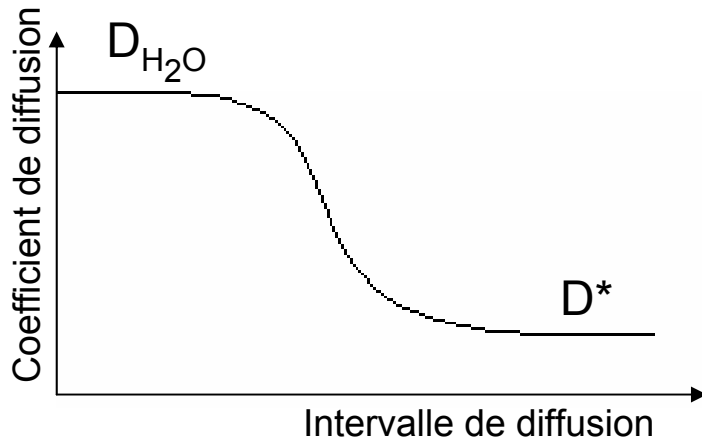
- RMN fournit des coefficients d'autodiffusion perturbée par la phase solide (le polymère)

$$D^* = D_{H_2O} \varepsilon / \tau^2$$

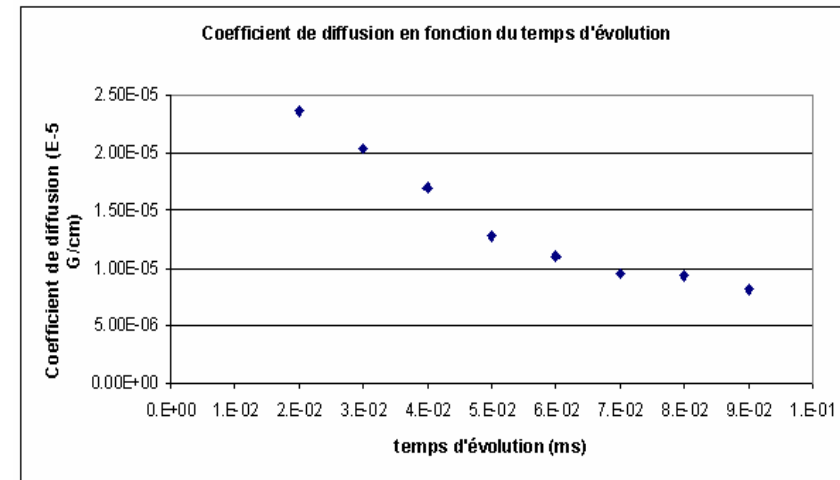
D^* : coefficients d'autodiffusion perturbée

ε : coefficient de porosité

τ : coefficient de tortuosité



Courbe théorique de la diffusion dans un modèle de pores reliés par des canaux



Courbe expérimentale

Coefficient d'autodiffusion perturbé et coefficient de diffusion apparent

- Mesure RMN fournit des coefficients d'autodiffusion perturbés par la phase solide (le polymère)

$$D^* = D_{H_2O} \varepsilon / \tau^2$$

D^* : coefficients d'autodiffusion perturbés

ε : coefficient de porosité

τ : coefficient de tortuosité

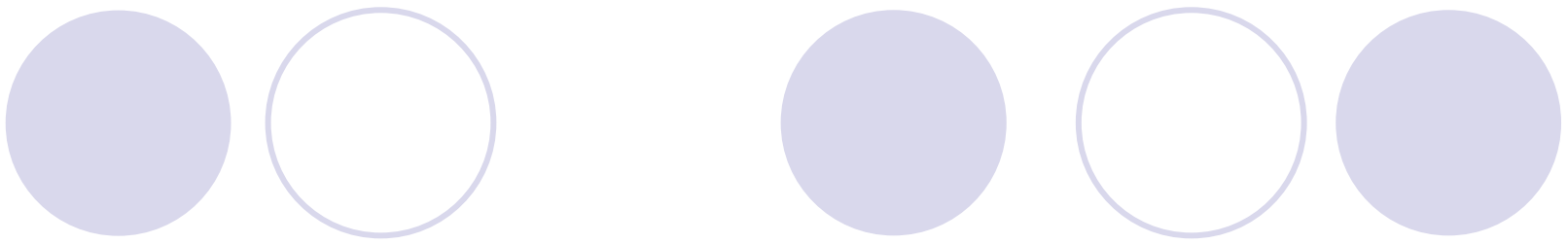
- Ce que nous voulons : coefficient de diffusion apparent

$$\vec{N} = -D \vec{\nabla} c$$

\vec{N} : coefficient de diffusion

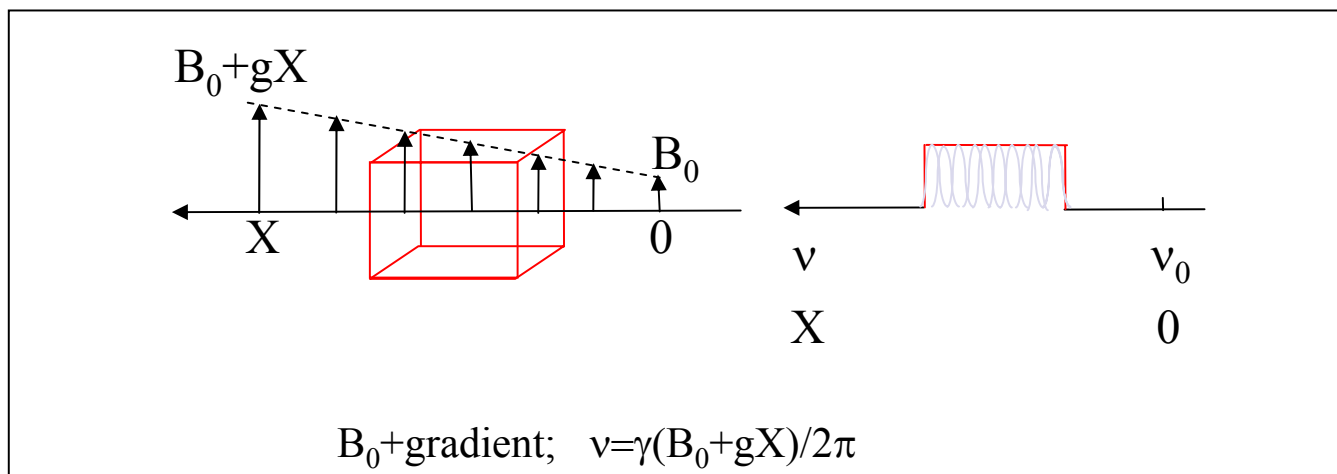
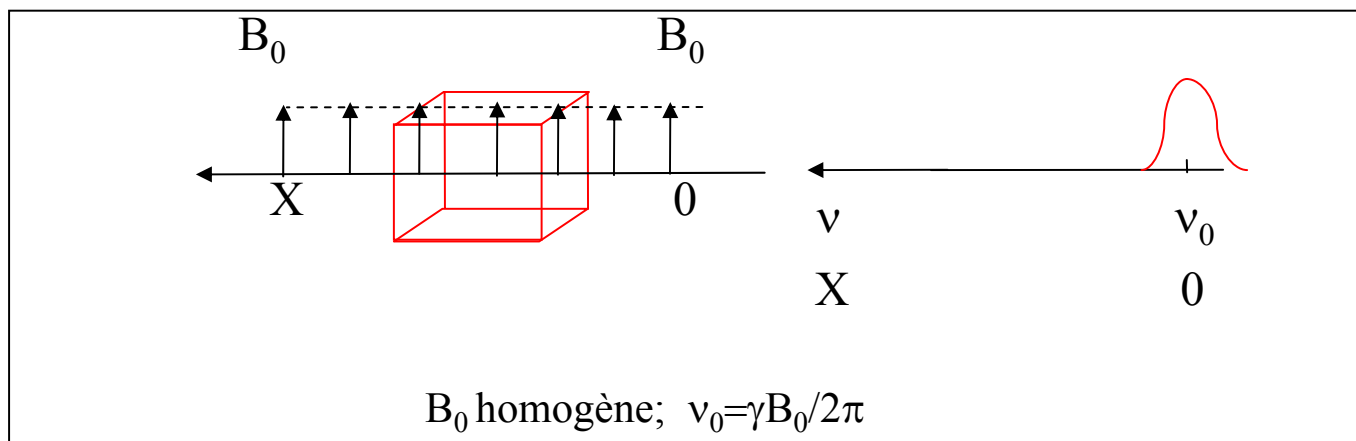
$\vec{\nabla} c$: gradient de concentration

Attention la loi de Fick n'est vraie que s'il n'y a pas de déformation de la membrane



Apport de l'imagerie (IRM)

Utilisation des gradients de champ en RMN : Marquage spatial. Principe de l'IRM



Utilisation de l'Imagerie par Résonance Magnétique

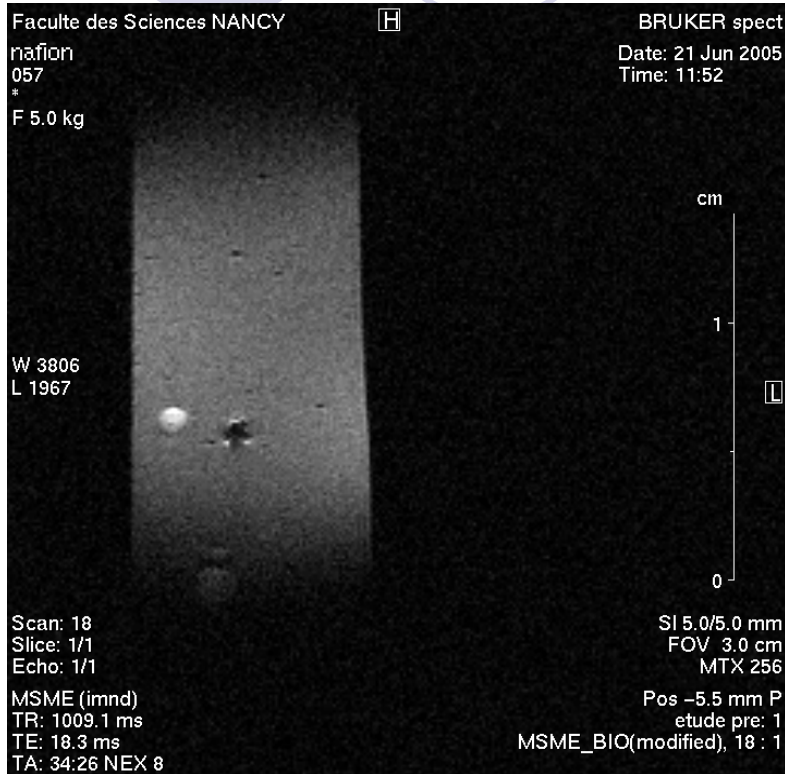


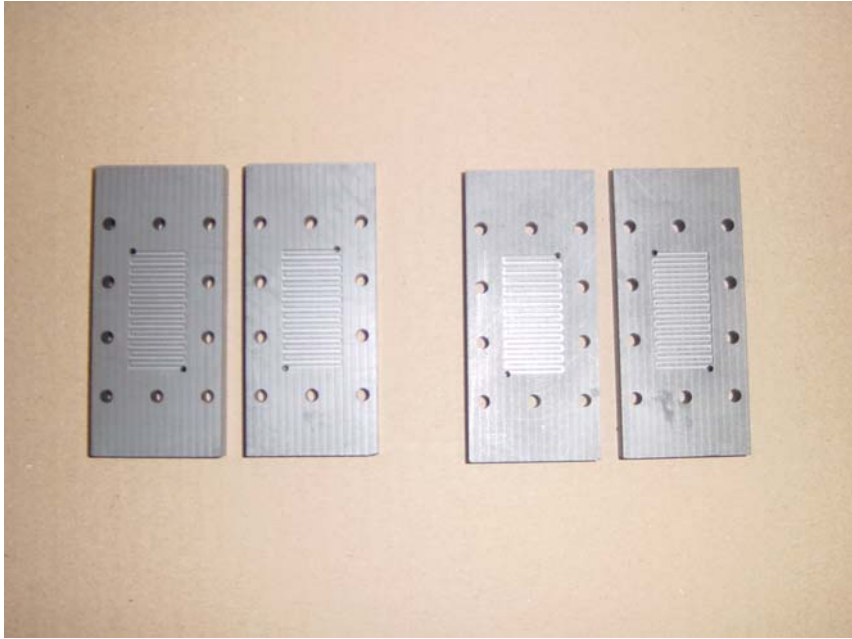
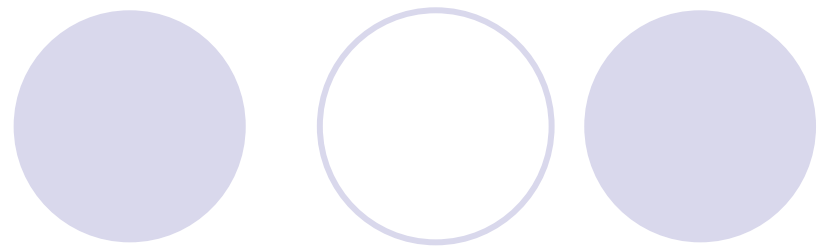
Image de la membrane, Biospec
gradients de champ statique (B_0)



- Tube horizontal
- Pas de contrôle de la pression de vapeur en eau -> taux d'hydratation de la membrane inconnu

Problème de résolution spatiale de l'imagerie

La mini-pile

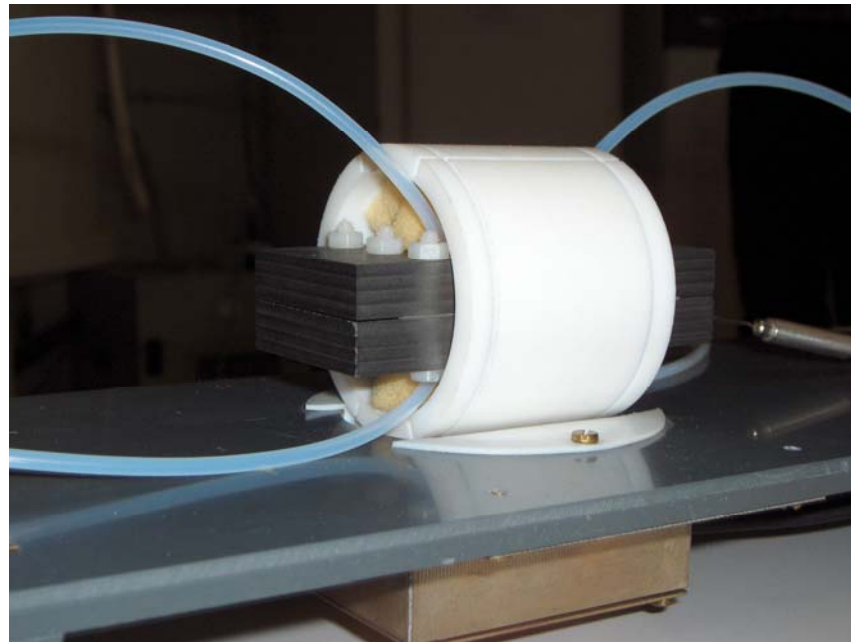


Plaque bipolaire assemblés dans la pile



Mini pile en fonctionnement

La mini-pile

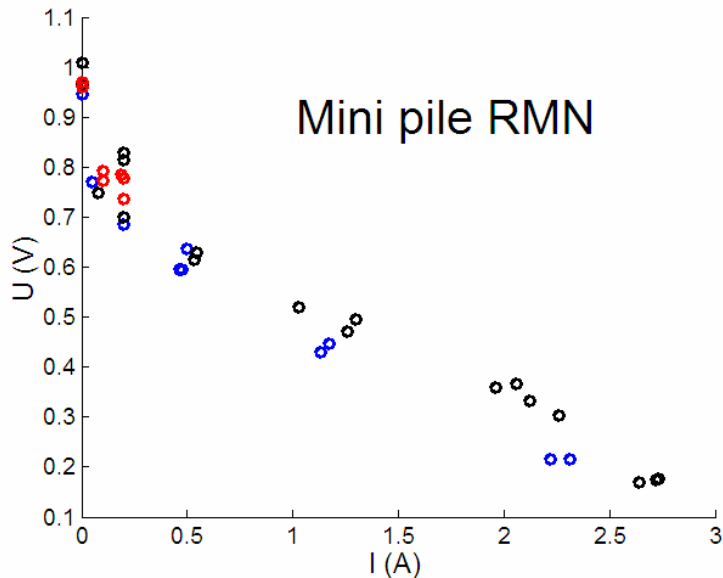


Mini pile placée dans l'antenne RMN

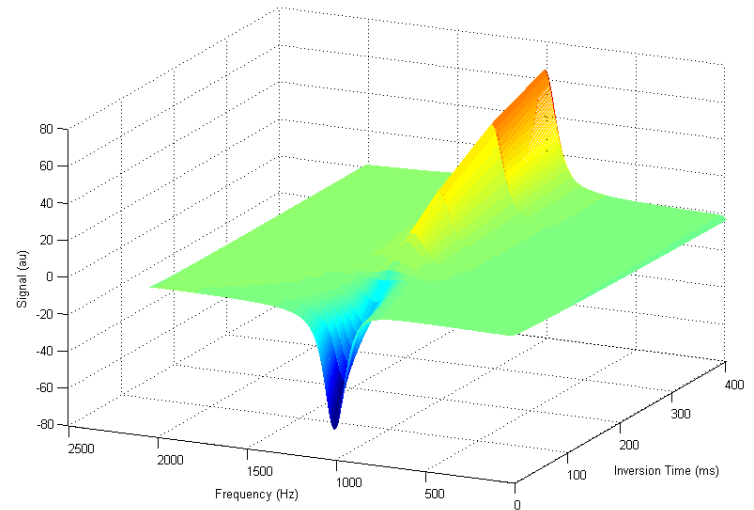


Imageur RMN servant au mesure

Les premières mesures sur la pile



Caractéristique électrique de la mini pile en fonctionnement (en dehors de l'aimant)



Mesure du temps de relaxation de l'eau dans la pile à combustible

Bilan et perspectives

- Apports de la RMN pour l'étude des membranes :
 - Mesure de la teneur en eau
 - Possibilité de voir la nature de l'eau
 - Mesure des coefficients d'autodiffusion par des méthodes d'écho stimulé (en fonction de la teneur en eau et de la température)
- Apports de l'IRM pour l'étude des membranes :
 - Mesure dans l'épaisseur de la membrane difficile
 - Mesure dans le plan de la membrane possible (en **supposant la membrane isotrope**)
- Premières mesures de RMN encourageantes sur une mini pile en fonctionnement

Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire du transport de l'eau dans une membrane de PEMFC

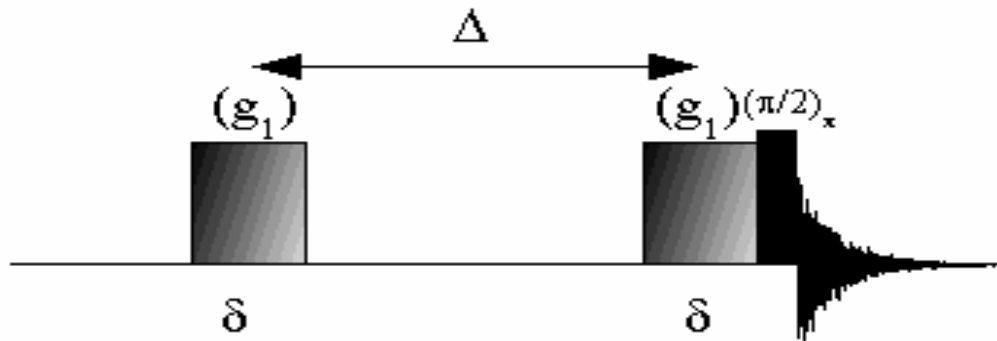
J. Bedet^(1,2), S. Leclerc⁽¹⁾, D. Stemmelen⁽¹⁾, O. Lottin⁽¹⁾, C. Moyne⁽¹⁾,
P. Mutzenhardt⁽²⁾ et D. Canet⁽²⁾

(1) Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, UMR 7563, CNRS-
INPL-Université Henri Poincaré

(2) Méthodologie RMN, UMR 7565 CNRS-Université Henri Poincaré - Nancy 1.



Les séquences de mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans la membrane

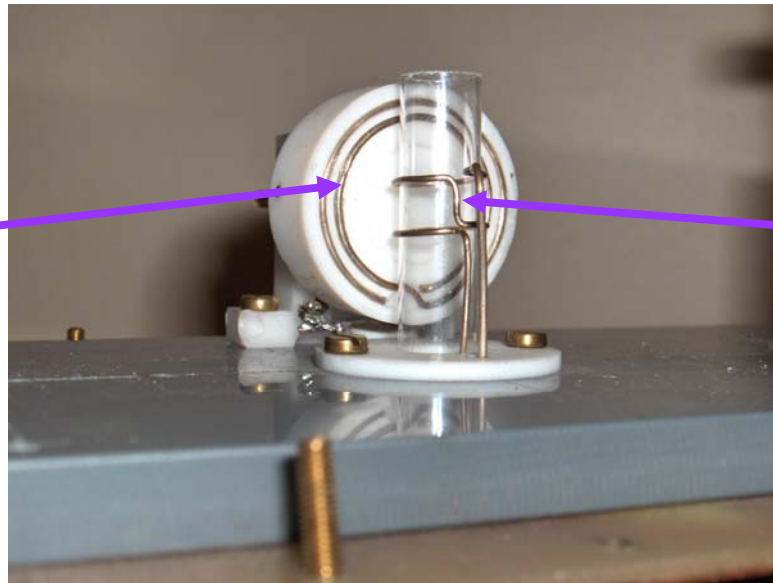


Séquence utilisant les gradients de champ radiofréquence (gradient B_1)

- Equivalence formelle avec la séquence d'écho stimulé
- Gradients radiofréquences (RF) :
 - Décroissance en $e^{-\Delta/T_1}$: moins de problèmes liés aux temps de relaxation courts.
 - Moins sensibles aux gradients internes.

Les séquences de mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans la membrane

- Instrumentations :
 - Le champs RF est généré par une bobine perpendiculaire à l'échantillon.
 - Construction d'une sonde.

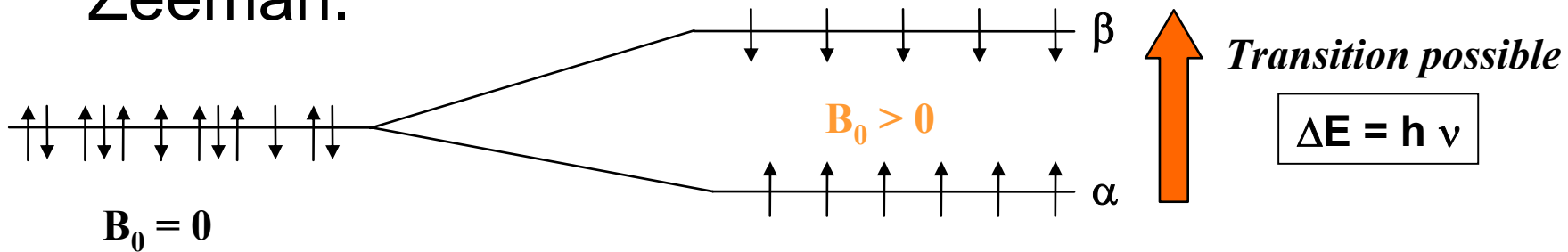


Bobine générant le champs radiofréquence

Selle de cheval :
émission et acquisition

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Principes 2

- L'application du champ B_0 crée une différence d'énergie entre les niveaux : c'est l'effet Zeeman.



- La différence de population entre les niveaux est donnée par :

$$N_\alpha / N_\beta = e^{-\Delta E / K_b T} \quad \text{avec } \Delta E = E_\alpha - E_\beta$$

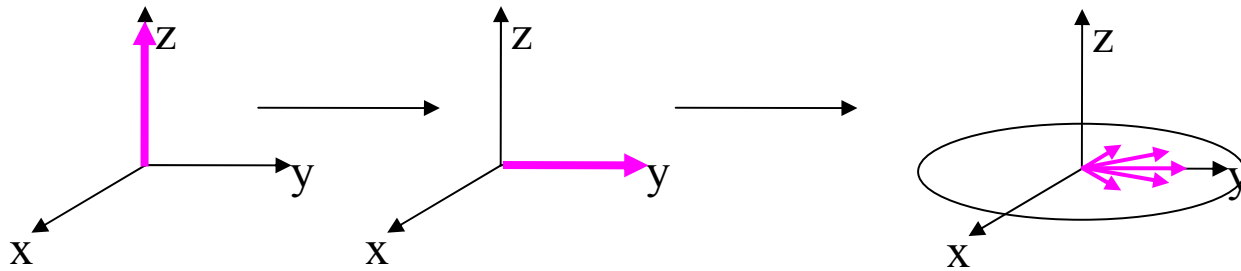


Différence de population très faible : problème de la sensibilité en RMN

Etude du retour à l'équilibre du système de spins perturbé

☆ Temps de relaxation transversale T_2 : relaxation spin-spin

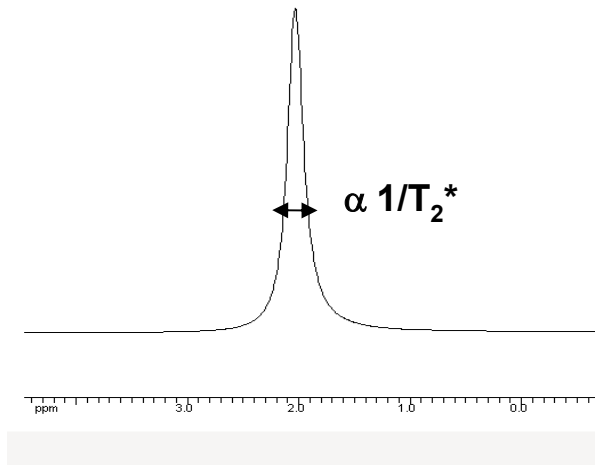
Étalement des fréquences de résonance



**Largeur naturelle du signal
réponse en fréquences**

Plus les inhomogénéités du champ sont grandes, plus la largeur du signal-réponse en fréquences est grande. Elle correspond en fait à T_2^*

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{\text{Inhomogénéités}}$$



Les modes de contrôle de la teneur en eau *in situ* (1)

☆ Fréquence de résonance des molécules d'eau

- Avantages :
 - Séquence utilisée très simple (une seule impulsion de lecture)
 - Exploitation des résultats très facile
- Inconvénients :
 - La gamme de variation en déplacement chimique est très faible (quelques $10^{\text{ième}}$ de ppm) : Mauvaise sensibilité de la mesure
- Nécessité une référence dite « externe », qui est placée avec l'échantillon

☆ Densité de spin

- Avantages :
 - Séquence utilisée très simple (une seule impulsion de lecture)
- Inconvénients :
 - Exploitation des résultats relativement complexe
 - Nécessité une référence dite « externe », qui est placée avec l'échantillon

Les modes de contrôle de la teneur en eau *in situ* (2)

☆ Temps de relaxation transversale

- Avantages :
 - Ne nécessite pas de référence externe
- Inconvénients :
 - La gamme de variation est plus faible que dans le cas du contrôle de la relaxation longitudinale
 - Traitement des expériences plus difficile (faisant intervenir un ajustement)
 - Erreur expérimentale plus importante

☆ Temps de relaxation longitudinale

- Avantages :
 - Ne nécessite pas de référence externe
 - Variation importante en fonction de la teneur en eau
- Inconvénients :
 - Exploitation des résultats relativement complexe

Fournit les meilleurs résultats