

ifpen

The Scienc'Innov
Workshops

CARMEN ■ EVOLUTION

21-22 Juin 2022

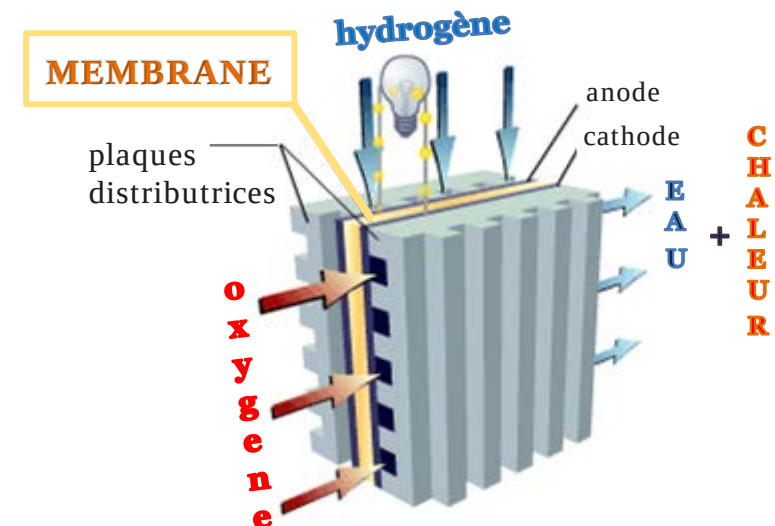
APPORTS DE LA RMN À L'ÉTUDE DES TRANSFERTS D'EAU DANS LES PILES À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS

Jean-Christophe Perrin

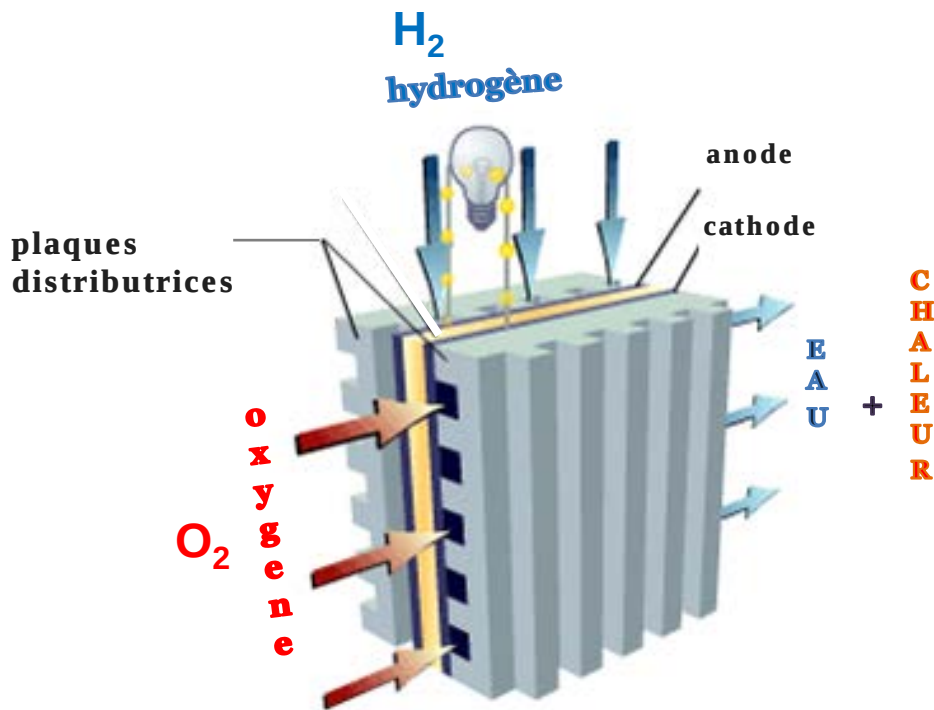
jean-christophe.perrin@univ-lorraine.fr



Laboratoire Énergies & Mécanique
Théorique et Appliquée



- ▶ **Généralités sur les piles à combustible de type PEMFC**
- ▶ **Méthodes de RMN pour l'étude des membranes de PEMFC**
- ▶ **Dynamique de l'eau & relation structure / transport**
- ▶ **Transferts d'eau aux interfaces**
- ▶ **Perspectives**

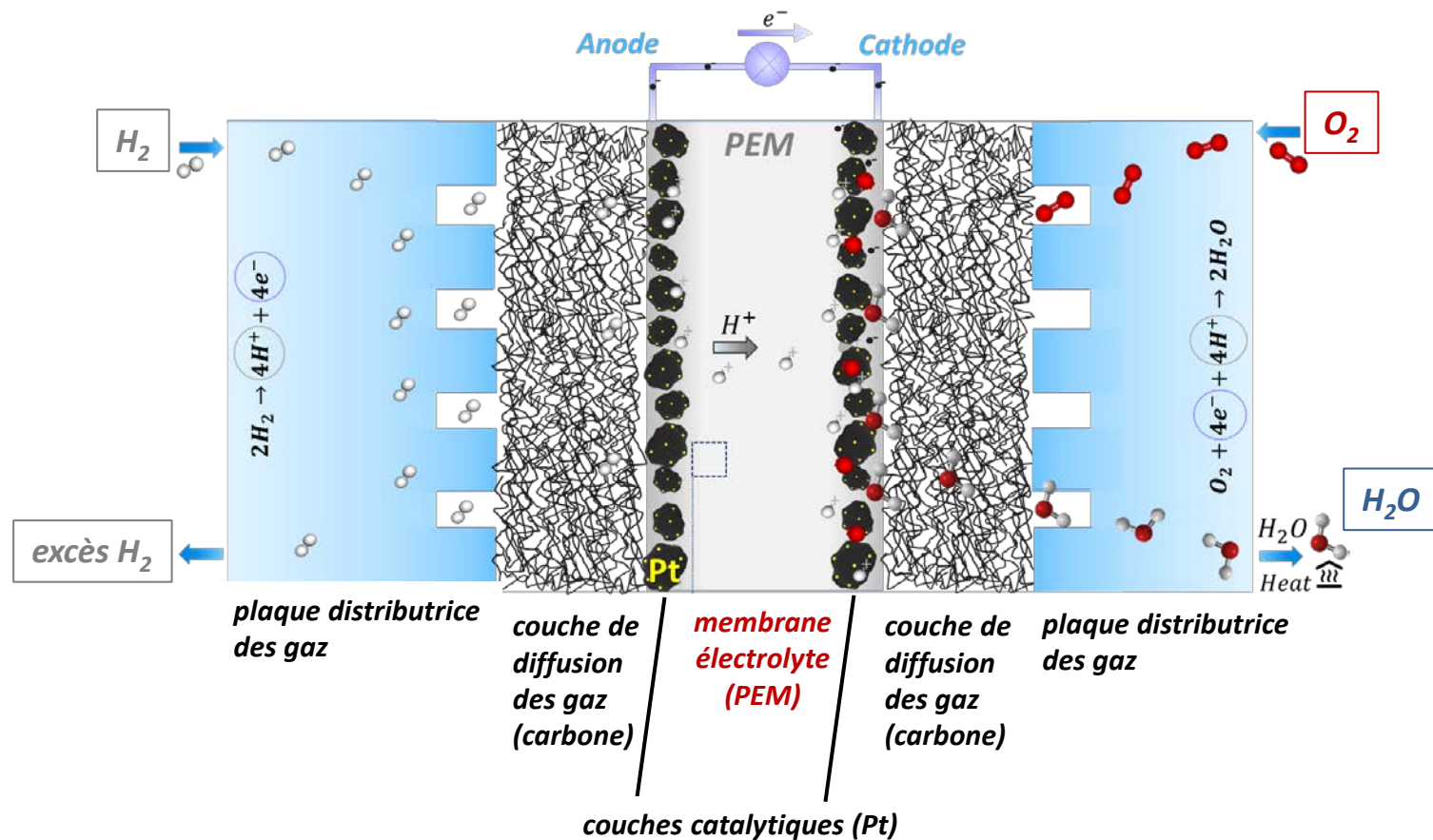


Limites actuelles :

- durabilité (membrane, catalyseur)
- coût (Pt)

PEMFC : proton exchange membrane fuel cell

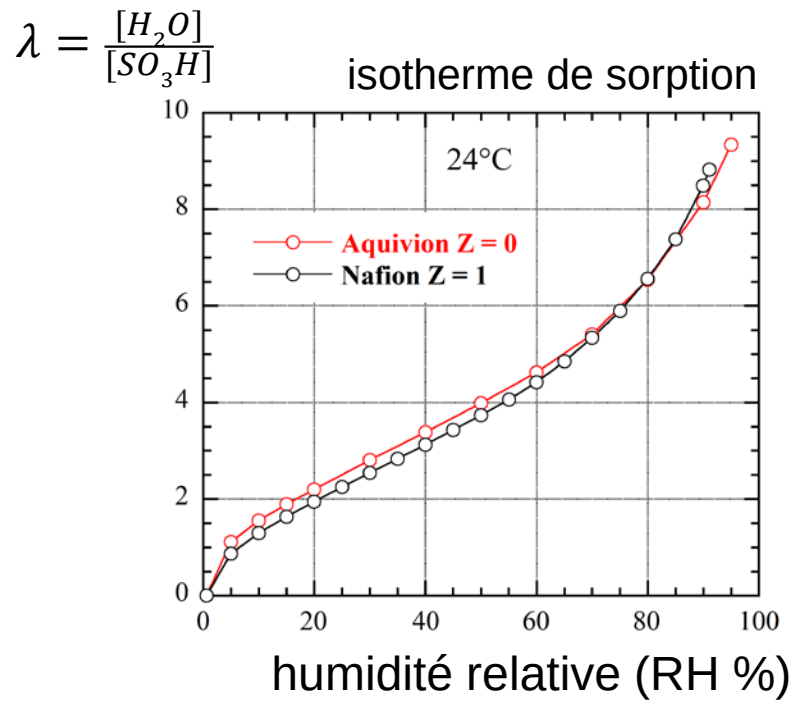
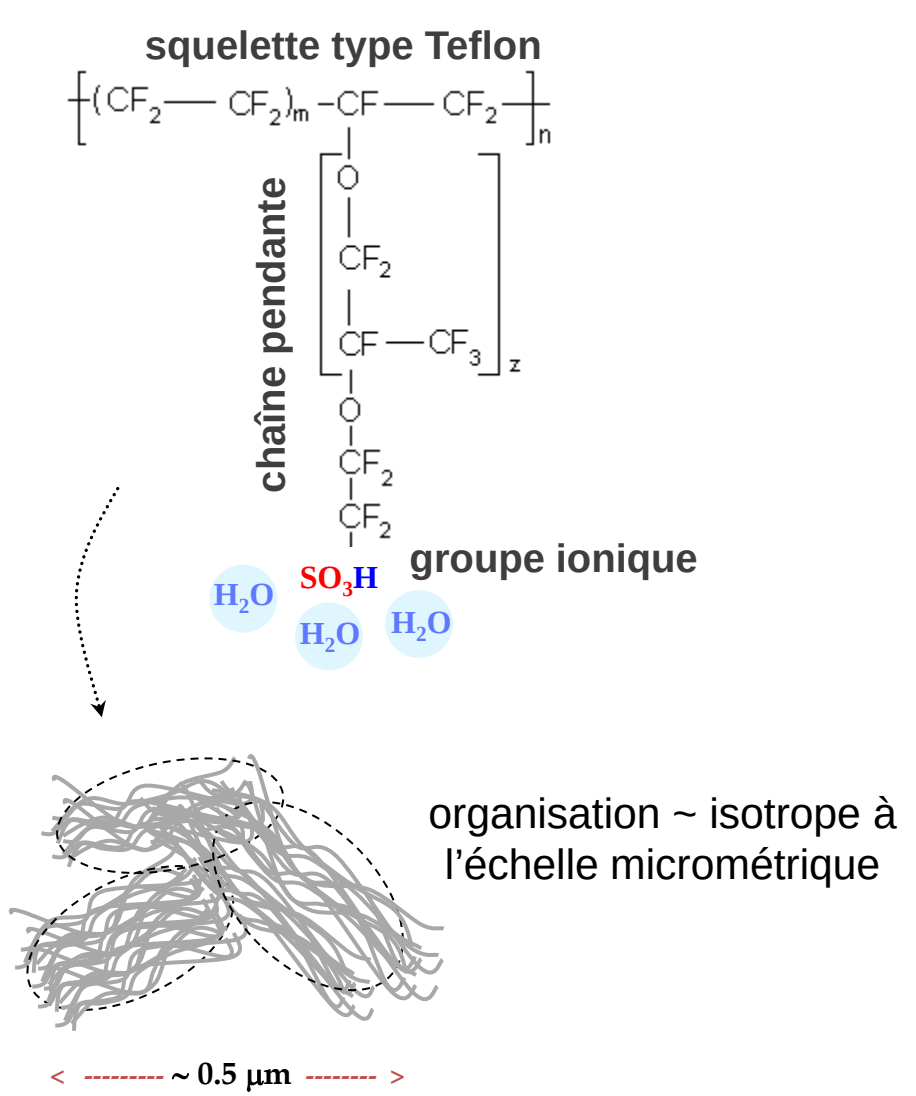
- convertit H_2 et O_2 en :
 - électricité
 - chaleur
 - eau
- fonctionne à basse température (60 - 80°C)
- alimente des appareils de faible à moyenne puissance :
 - applications mobiles (10 W)
 - véhicules (~ 100 kW)
 - applications stationnaires (1 kW → 1 MW)



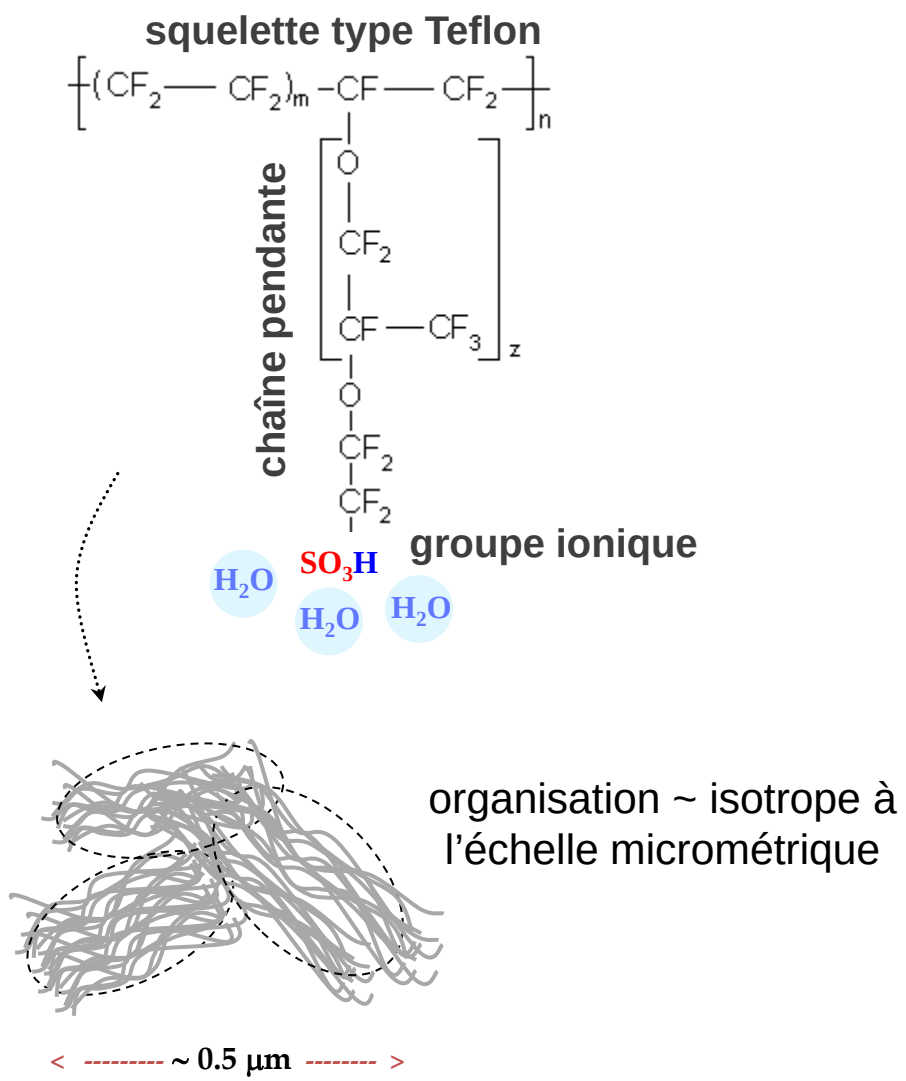
La membrane électrolyte (PEM) $20 \mu m > e > 250 \mu m$

- ▶ **conductrice protonique**
- ▶ isolante électrique
- ▶ imperméable aux gaz
- ▶ stable mécaniquement
- ▶ stable chimiquement

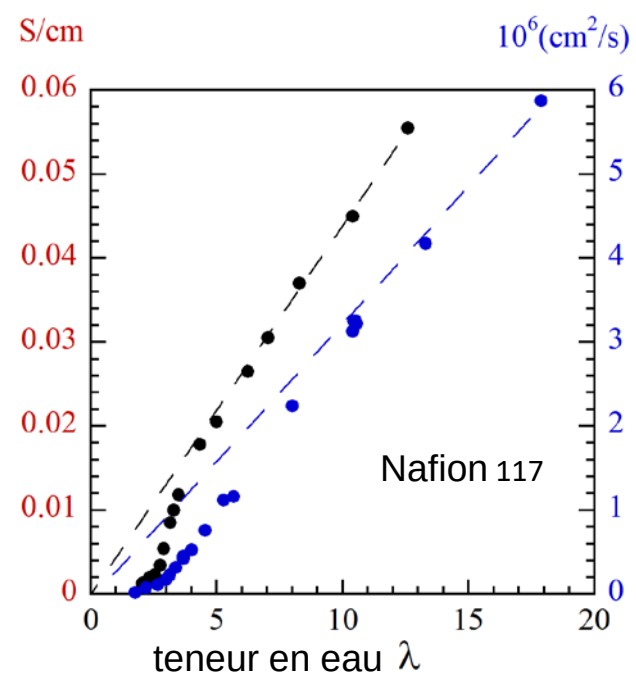
Les membranes les plus « populaires » (perfluorées)



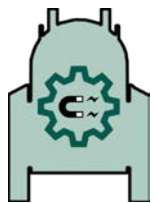
Les membranes les plus « populaires » (perfluorées)



conductivité protonique autodiffusion de l'eau

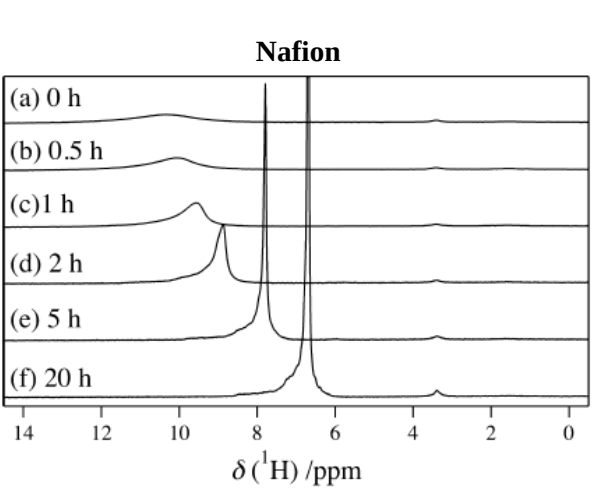


- la mobilité de l'eau et les interactions eau-matrice conditionnent le transfert efficace des protons de l'anode à la cathode
- autodiffusion = marqueur de la performance

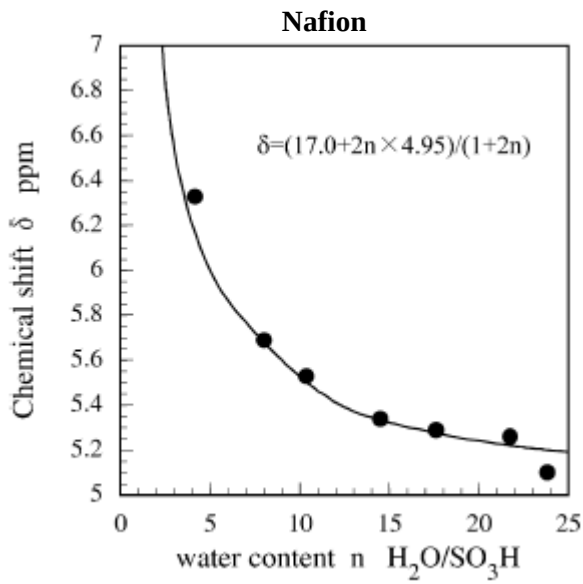


- ▶ membranes perfluorées → pas de H dans la structure → RMN « friendly »
- ▶ membranes hydrocarbonées → filtrage de la composante « solide » de la matrice

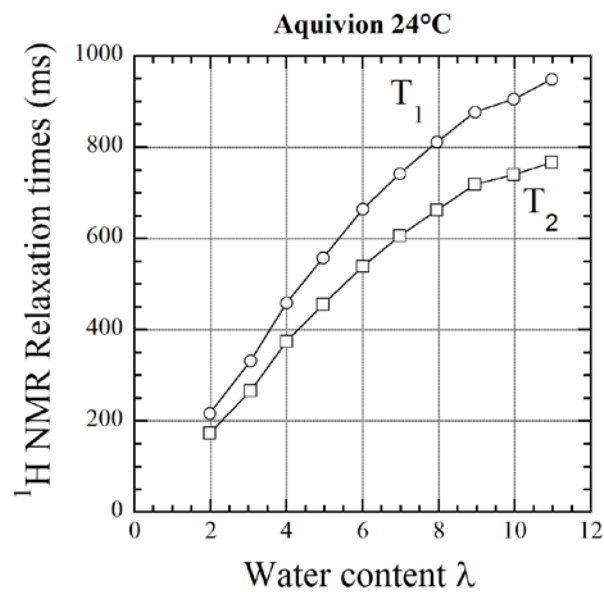
▶ paramètres ^1H -NMR sensibles à la concentration en eau :



Wakai, C., T. Shimoaka et al. *Analytical Chemistry*, 2013



Tsushima, S.; Teranishi, K.; Hirai, S. *Energy*, 2005



Florian Olaio, Stage M2, LEMTA 2016

Cas d'étude: le Nafion

relaxométrie à champ cyclé

- dynamique de l'eau confinée, mouvements lents
- interactions eau / structure

RMN à gradients de champ pulsés

- autodiffusion de l'eau
- relation structure / transport

forme de raie RMN (substitution $H_2O \rightarrow D_2O$)

- anisotropie de la structure

imagerie (IRM)

- distribution de l'eau dans la membrane
- transfert d'eau aux interfaces



Cas d'étude: le Nafion

relaxométrie à champ cyclé

- dynamique de l'eau confinée, mouvements lents
- interactions eau / structure

RMN à gradients de champ pulsés

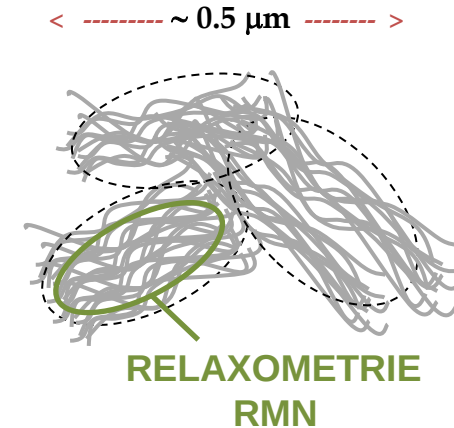
- autodiffusion de l'eau
- relation structure / transport

forme de raie RMN (substitution $H_2O \rightarrow D_2O$)

- anisotropie de la structure

imagerie (IRM)

- distribution de l'eau dans la membrane
- transfert d'eau aux interfaces



Cas d'étude: le Nafion

relaxométrie à champ cyclé

- dynamique de l'eau confinée
- interactions eau / structure

RMN à gradients de champ pulsés

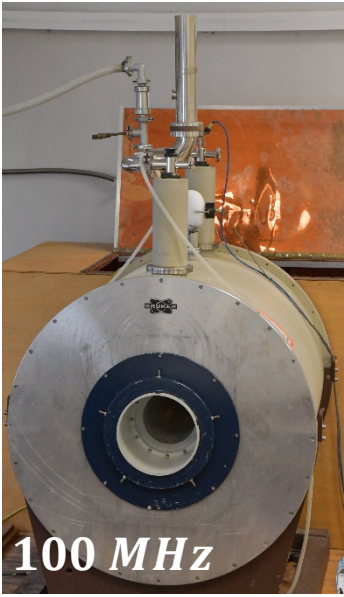
- autodiffusion de l'eau
- relation structure / transport

forme de raie RMN (substitution $H_2O \rightarrow D_2O$)

- anisotropie de la structure

imagerie (IRM)

- distribution de l'eau dans la membrane
- transfert d'eau aux interfaces



Cas d'étude: le Nafion

relaxométrie à champ cyclé

- dynamique de l'eau confinée
- interactions eau / structure

RMN à gradients de champ pulsés

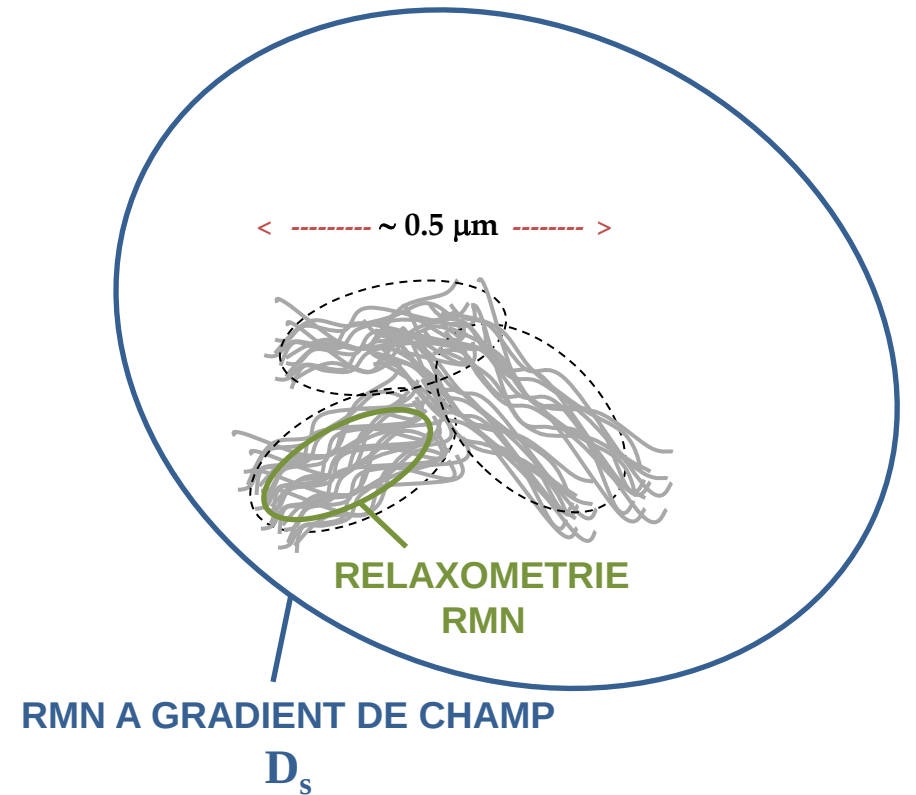
- autodiffusion de l'eau
- relation structure / transport

forme de raie RMN (substitution $H_2O \rightarrow D_2O$)

- anisotropie de la structure

imagerie (IRM)

- distribution de l'eau dans la membrane
- transfert d'eau aux interfaces



$$D_s = 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow \sqrt{D_s \Delta} \sim 10 \text{ } \mu\text{m} \text{ pour } \Delta = 150 \text{ ms}$$

échelle spatiale

échelle temporelle

Cas d'étude: le Nafion

relaxométrie à champ cyclé

- dynamique de l'eau confinée
- interactions eau / structure

RMN à gradients de champ pulsés

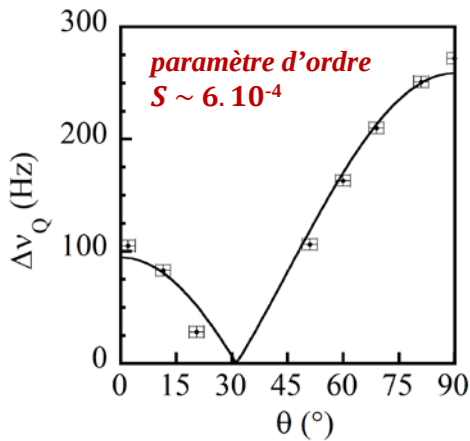
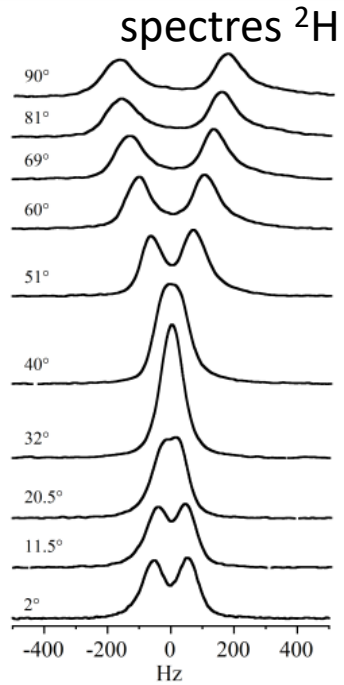
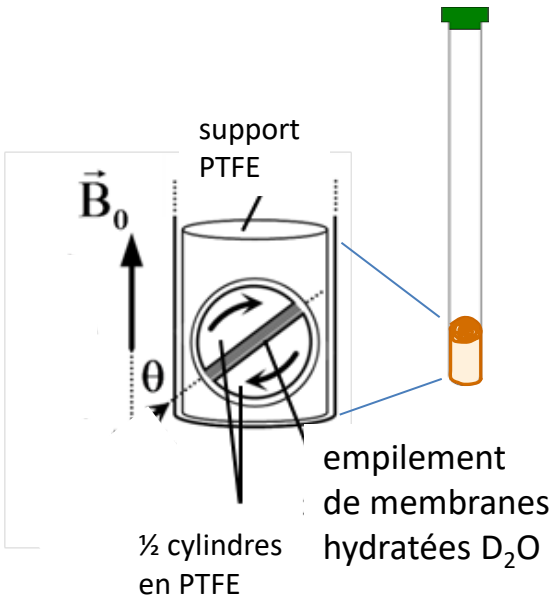
- autodiffusion de l'eau
- relation structure / transport

forme de raie RMN (substitution $H_2O \rightarrow D_2O$)

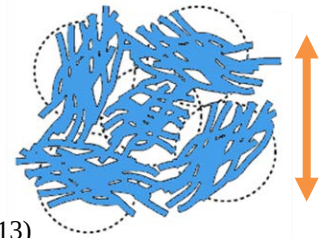
- anisotropie de la structure

imagerie (IRM)

- distribution de l'eau dans la membrane
- transfert d'eau aux interfaces



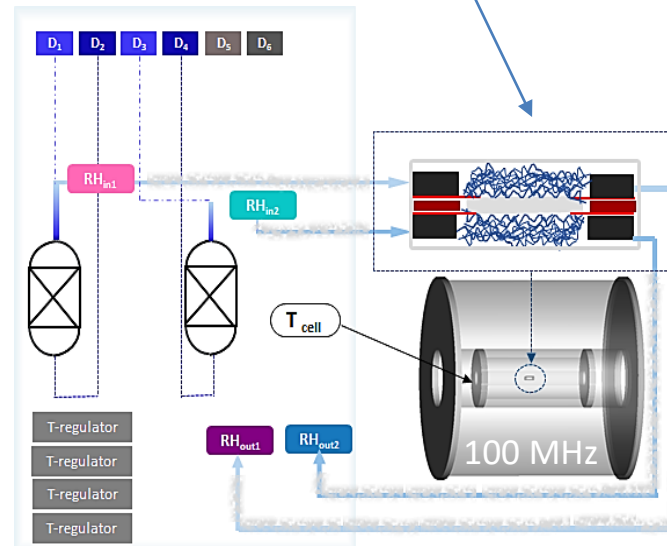
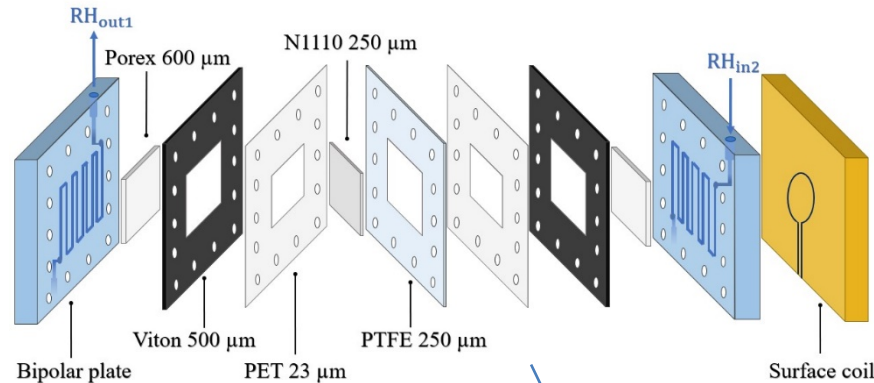
Nafion: faible anisotropie (cylindrique) orientée principalement le long de la direction de laminage



Klein, M., Perrin, J.-C. et al. *Diffusion-fundamentals.org*, 18 (7):1–4, (2013)

C

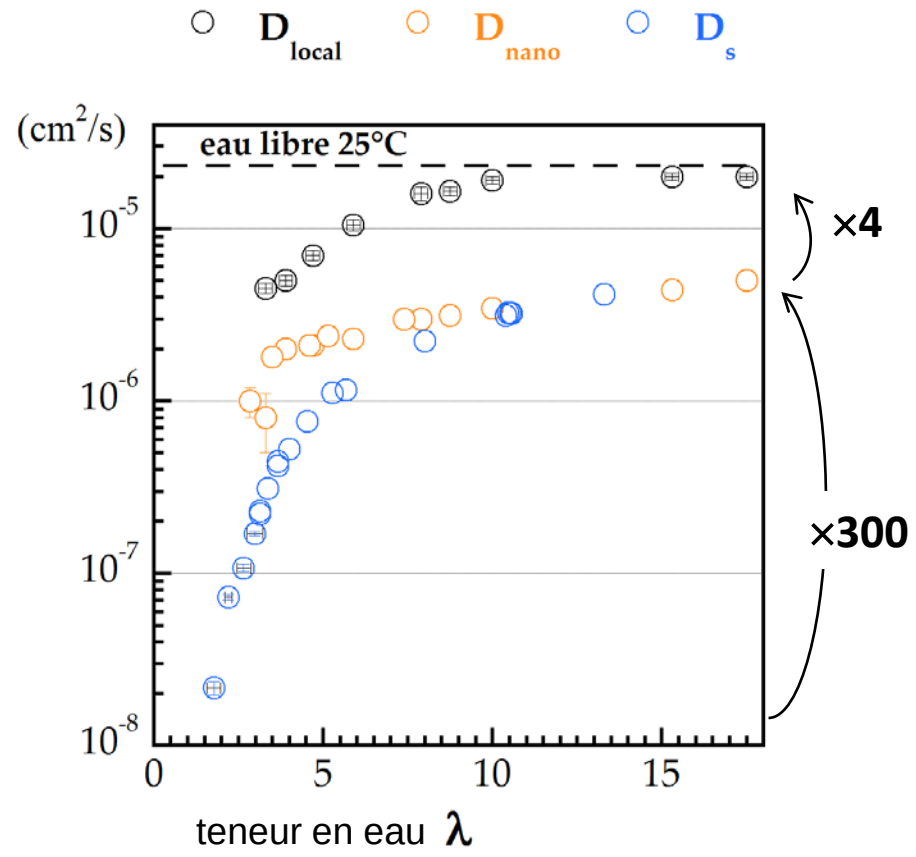
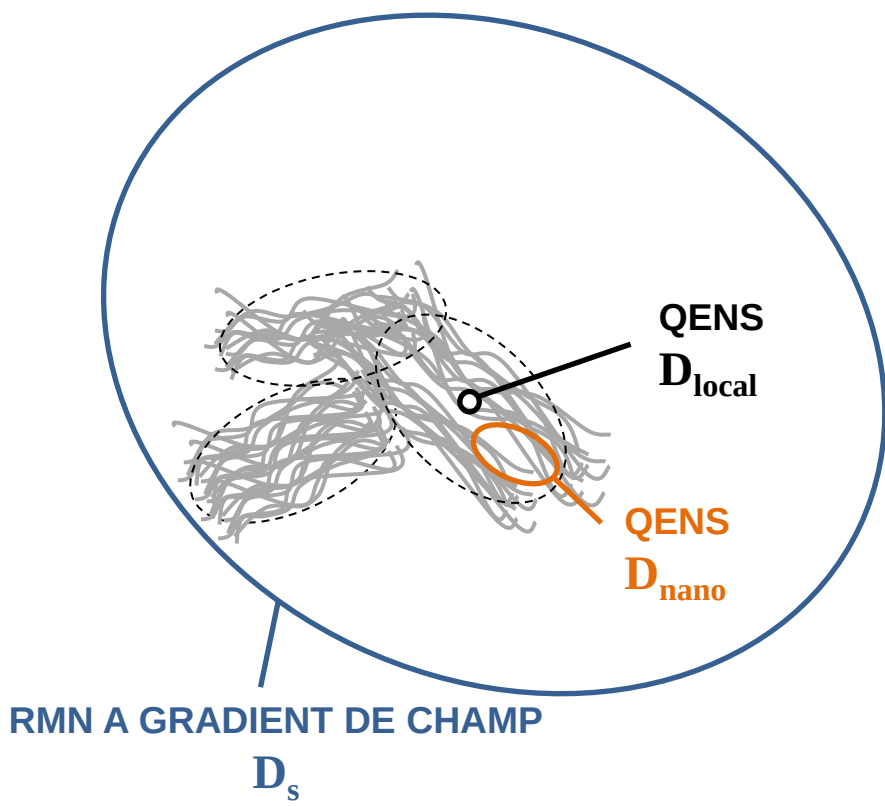
cellule de mesure



générateur de gaz humides

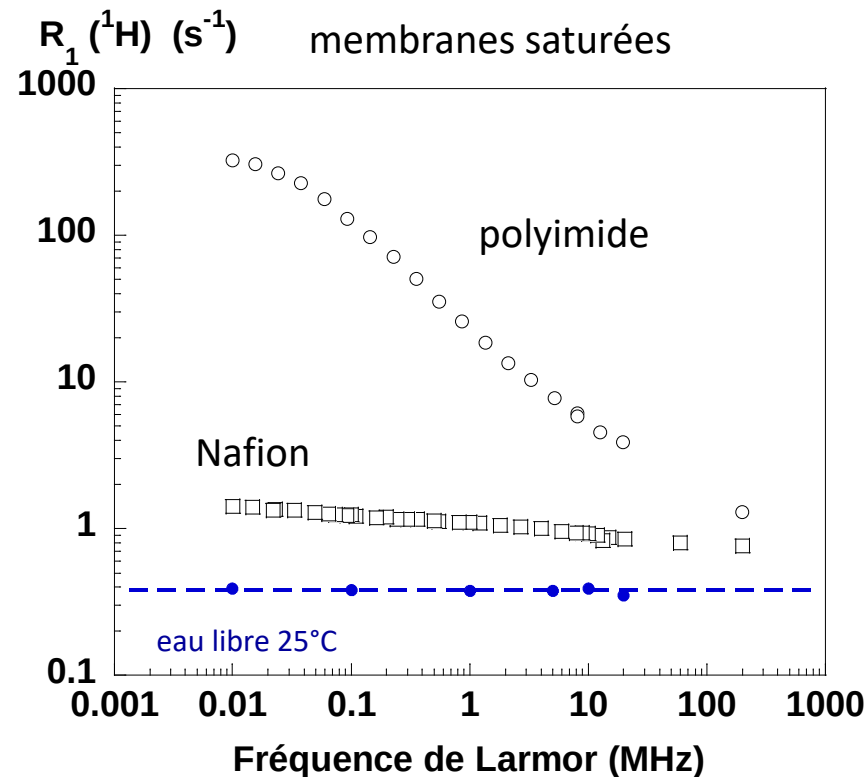
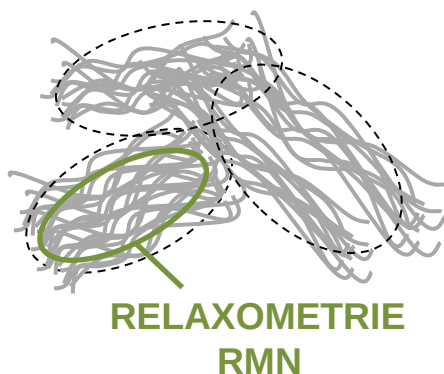
0% < humidité relative < 95%

→ échelles des ralentissements de la diffusion



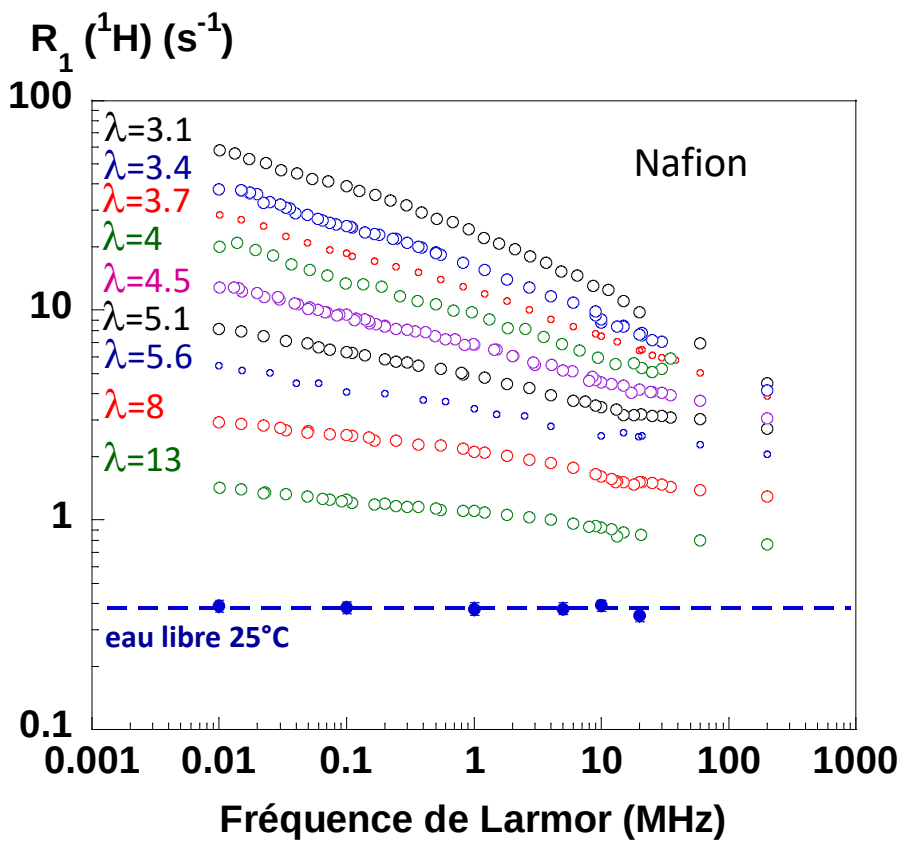
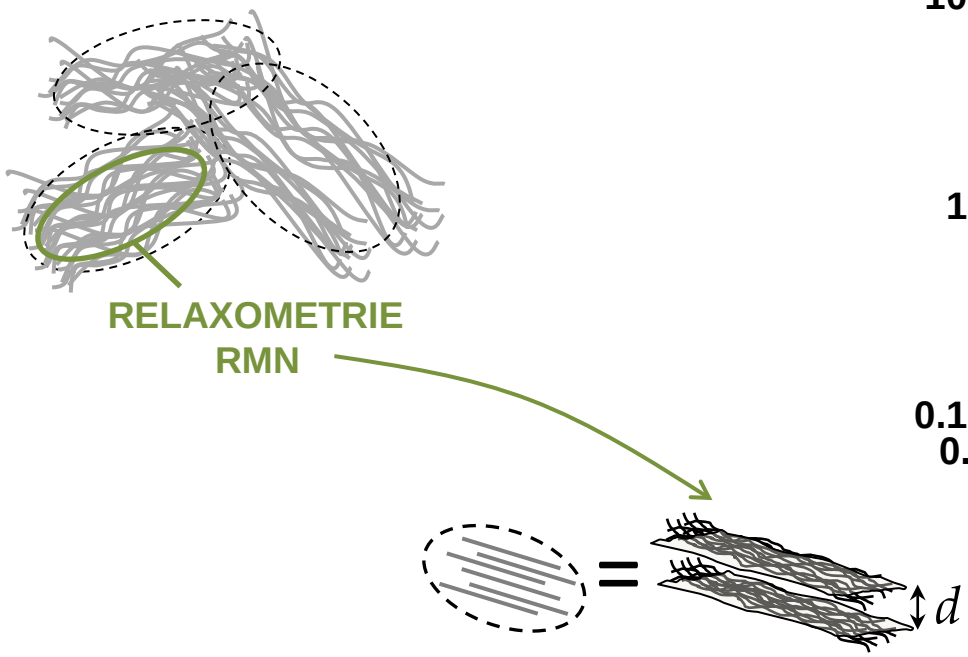
Perrin, J.-C. et al. *Magn. Reson. Imaging*, 25 (4), 501–504, (2007)
Perrin, J.-C. et al. *J Phys Chem B*, 110 (11), 5439–5444, (2006)
Perrin, J.-C. et al. *Fuel Cells*, 6, (1), 5–9 (2006)

→ échelles des ralentissements de la diffusion



interactions eau $\leftrightarrow$ matrice plus fortes dans les membranes hydrocarbonées que dans les membranes perfluorées

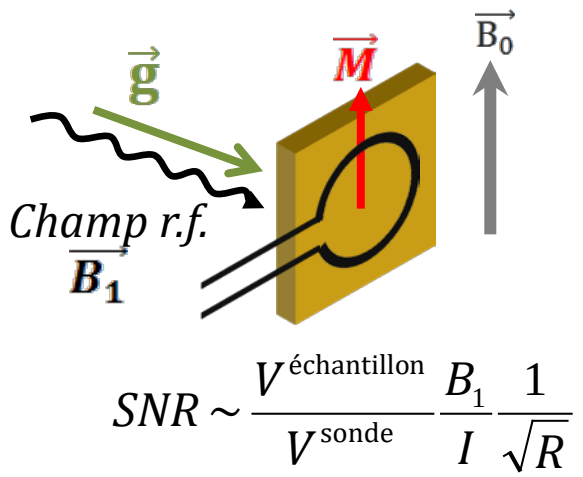
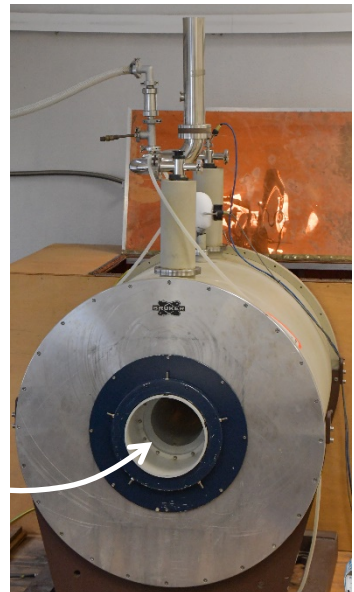
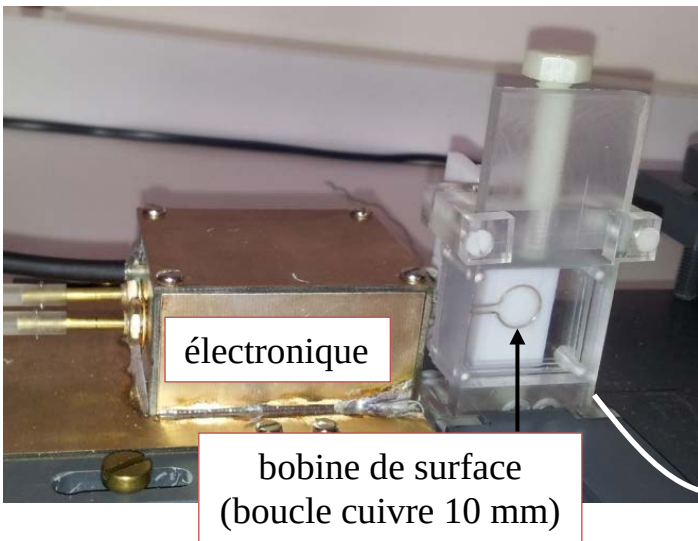
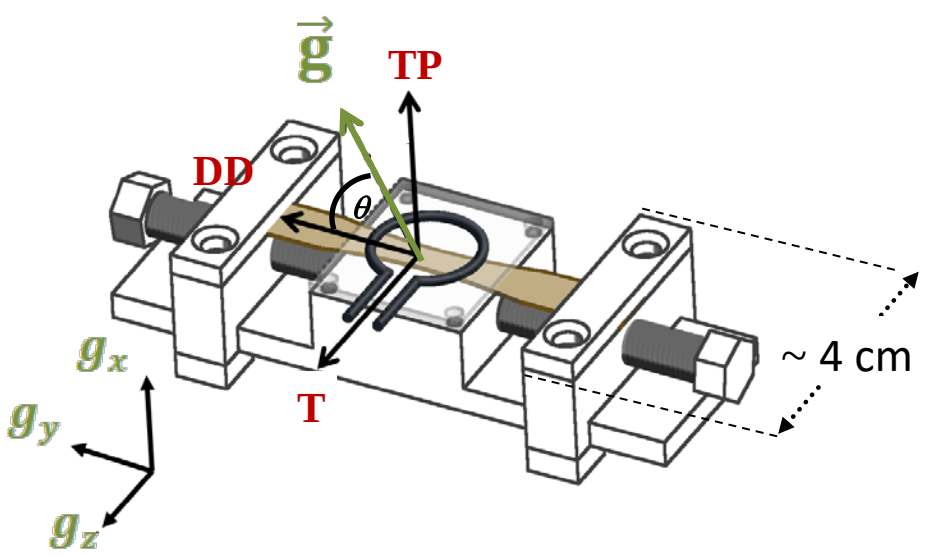
→ échelles des ralentissements de la diffusion



structure localement bi-dimensionnelle
à faible teneur en eau

Perrin, J.-C. et al. *Magn. Reson. Imaging*, 25 (4), 501–504, (2007)
Perrin, J.-C. et al. *J Phys Chem B*, 110 (11), 5439–5444, (2006)
Perrin, J.-C. et al. *Fuel Cells*, 6, (1), 5–9 (2006)

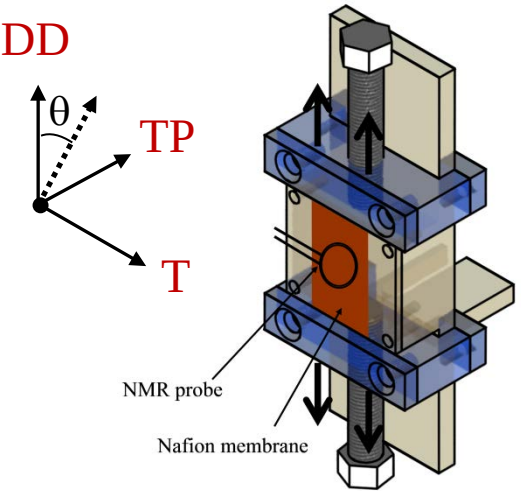
→ autodiffusion de l'eau dans une membrane sous traction



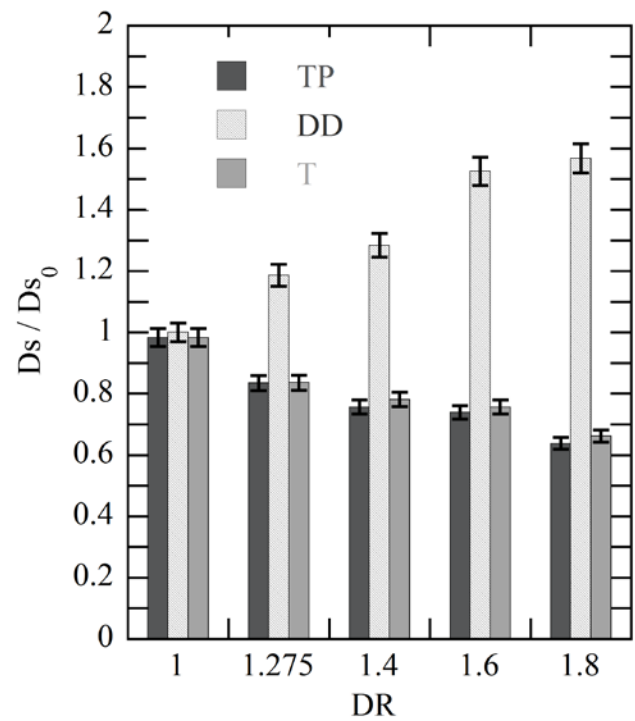
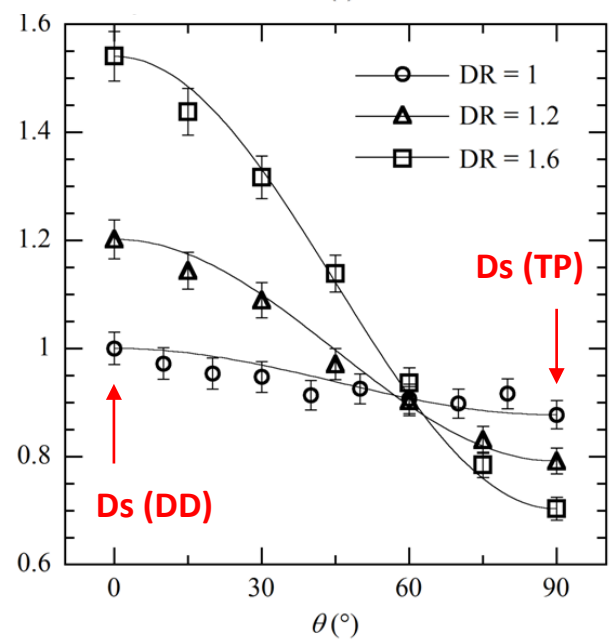
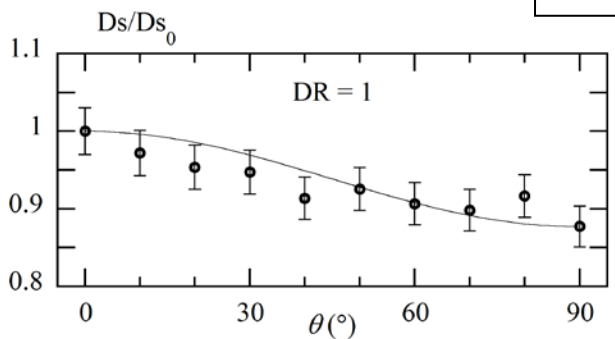
Spire de surface :

- champ B_1 intense au niveau de l'échantillon
- bon facteur de remplissage (couplage magnétique)

→ autodiffusion de l'eau dans une membrane sous traction



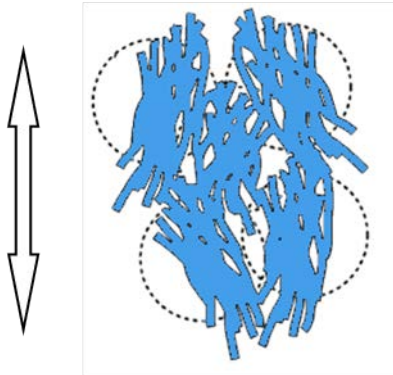
Nafion 1110
 $\lambda = 4 \pm 0.5$; $T = 25^\circ\text{C}$



tenseur de diffusion à symétrie uniaxe

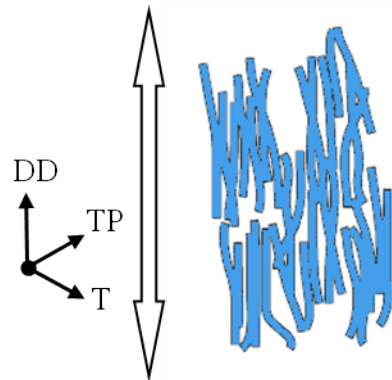
Klein, M., Perrin JC et al. *Macromolecules*, 46 (23) 9259-9269 (2013)

→ diffusion de l'eau dans la structure d'une membrane étirée



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

- les domaines tournent dans la direction de traction
- symétrie uniaxe

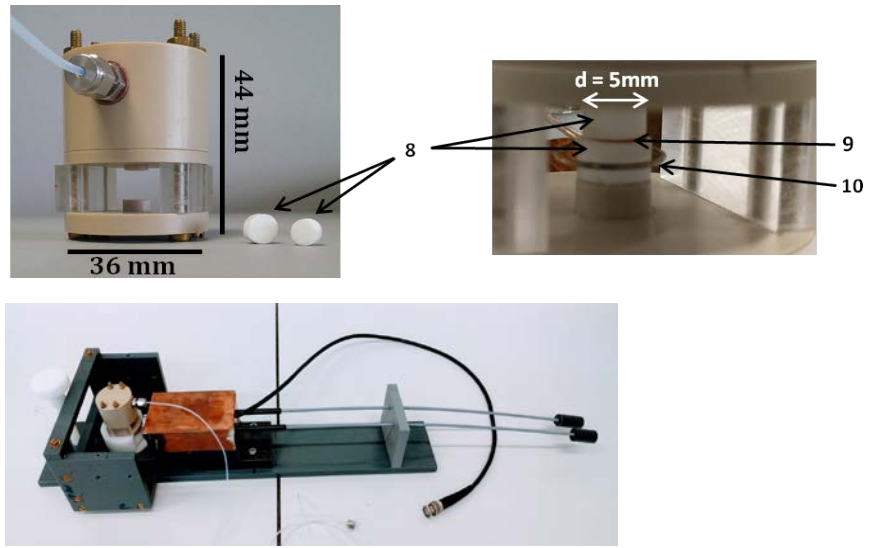
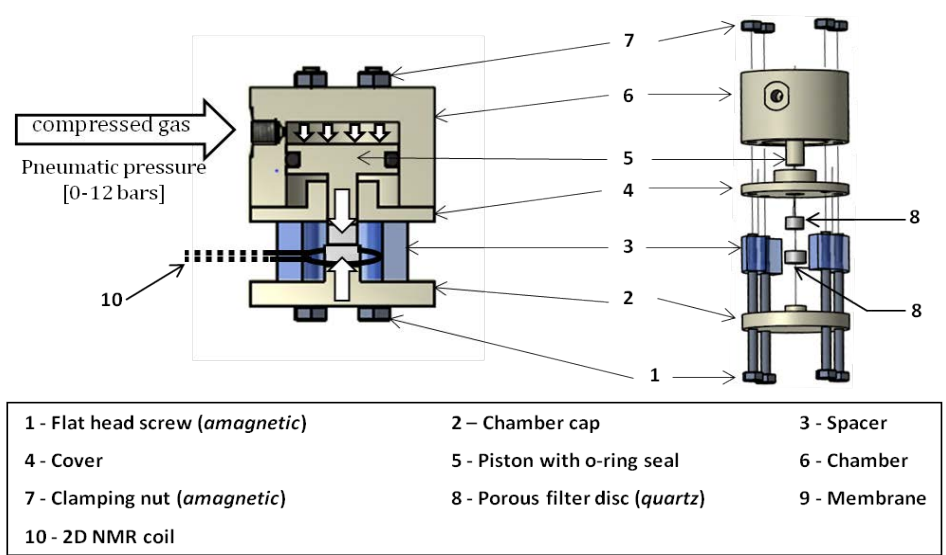


$$1.7 < DR < 2.2 ; S > 0.3$$

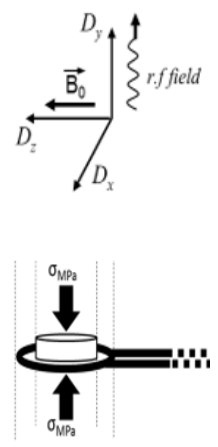
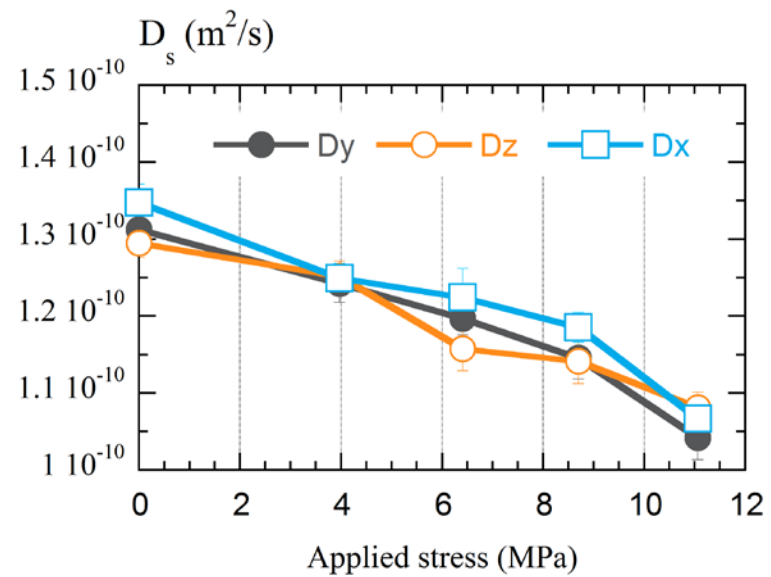
- expériences SAXS montrent que les domaines sont déformés*
- alignement des agrégats de chaînes

* van der Heijden et al. *Macromolecules* (2004)

→ autodiffusion de l'eau dans une membrane sous compression

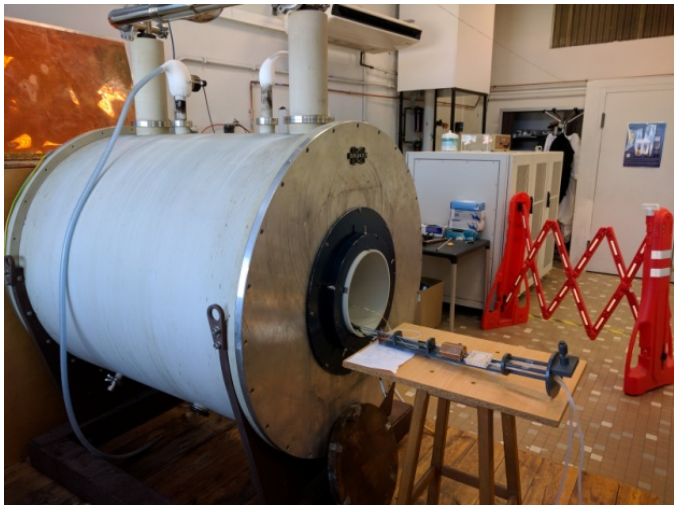


- mesures de:
 - déplacement chimique
 - tenseur de diffusion
 - temps de relaxation RMN
- contrôle de RH (0% – 98%)
- T ambiante
- effort normal $0 < \sigma < 12 \text{ MPa}$

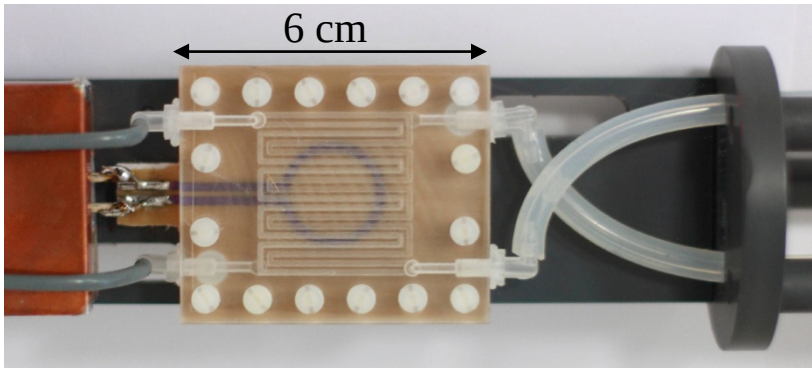
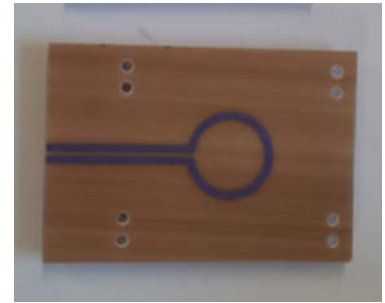


El Kaddouri, A., Perrin J.-C. et al., *Macromolecules*, 49(19) 7296-7307 (2016)
Colinart T., Perrin J.-C. and Moyne C. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 52 (22) 1496-1509 (2014)

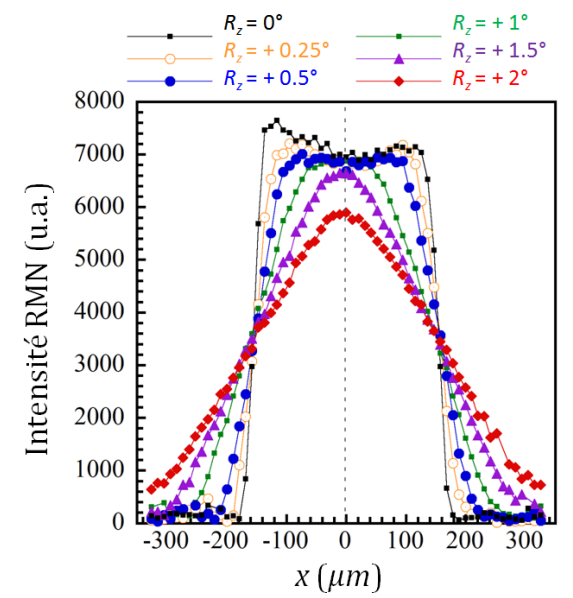
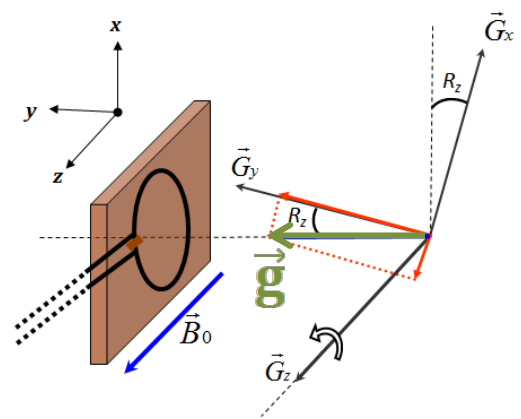
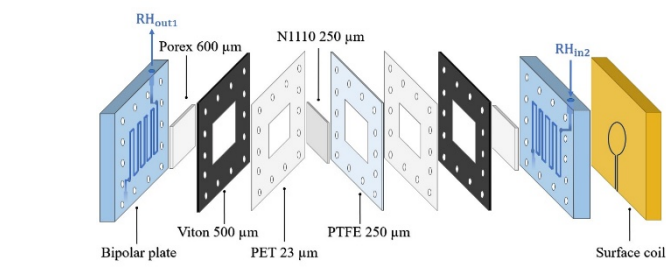
► MESURES PAR IRM DE PROFILS D'EAU À TRAVERS UNE MEMBRANE

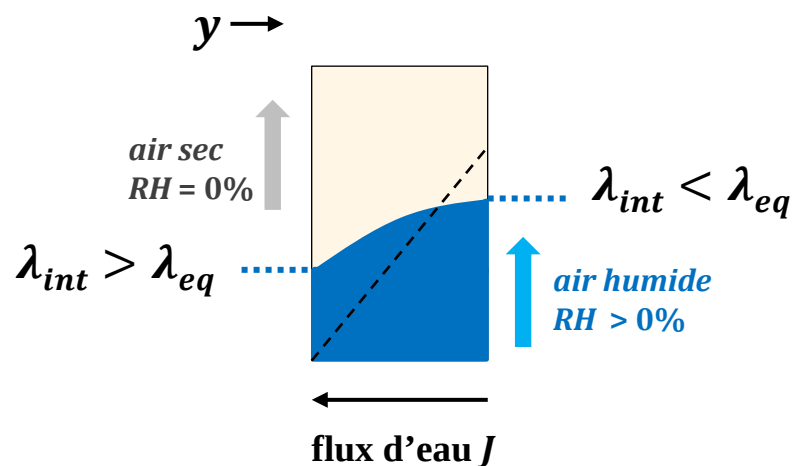


- insert de gradient 6 cm $\varnothing$ BGA6S $g_{max} = 1\text{ T/m}$
- antenne : bande de cuivre 1.8 cm i. d.
- imprimée sur substrat PTFE (CuFlon®)



alignement direction d'imagerie $\perp$ plan membrane





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

h : coefficient d'échange de matière [m.s⁻¹]

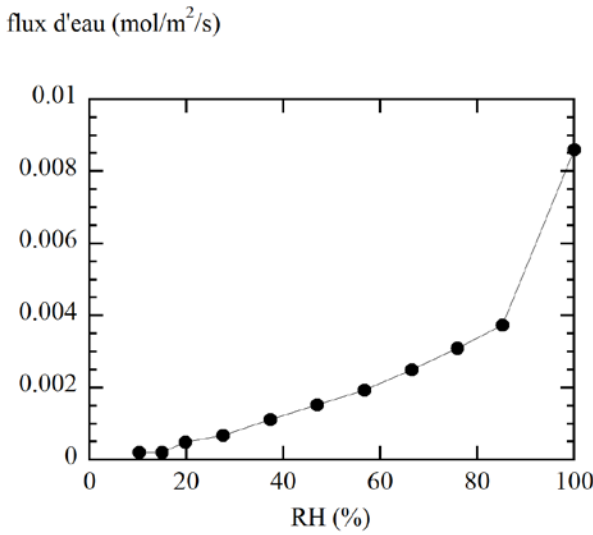
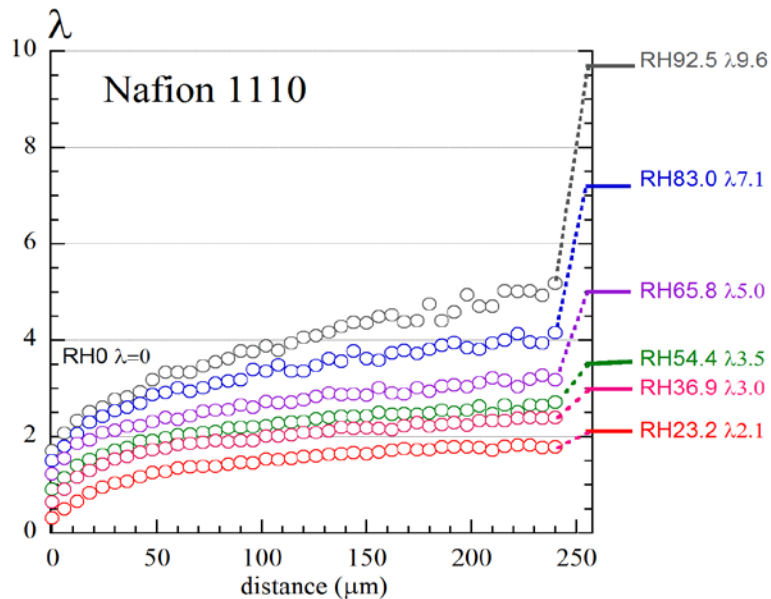
$R = 1/k$: résistance interfaciale

γ : pente locale de la courbe de sorption

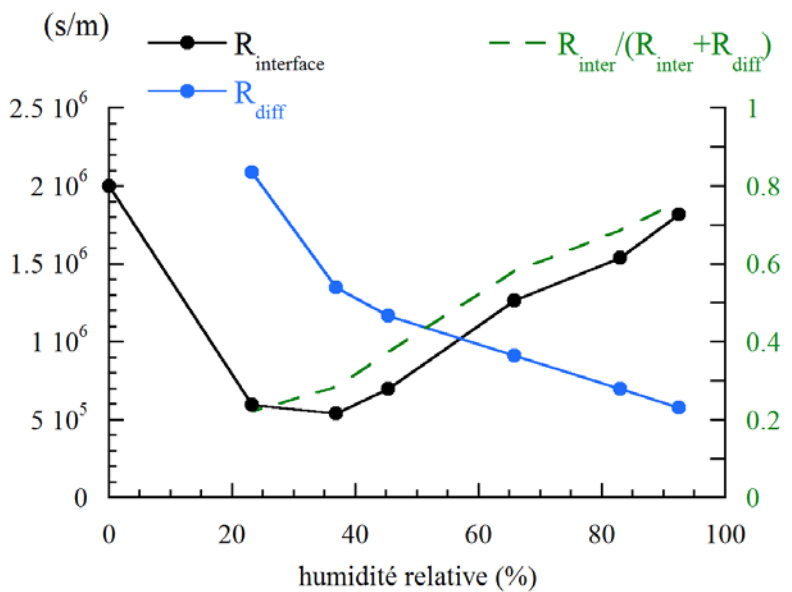
$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_m(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right) \quad D_m(\lambda) : \text{coefficient de diffusion}$$

- résistances au transfert d'eau difficiles à évaluer expérimentalement
- découpler le transfert à l'interface de la diffusion dans le matériaux
 - mesure des profils d'eau à travers la membrane
 - mesures simultanées du flux d'eau (capteurs d'humidité)

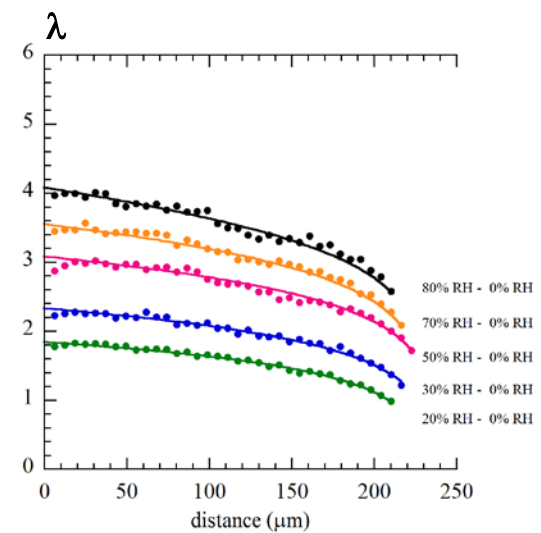
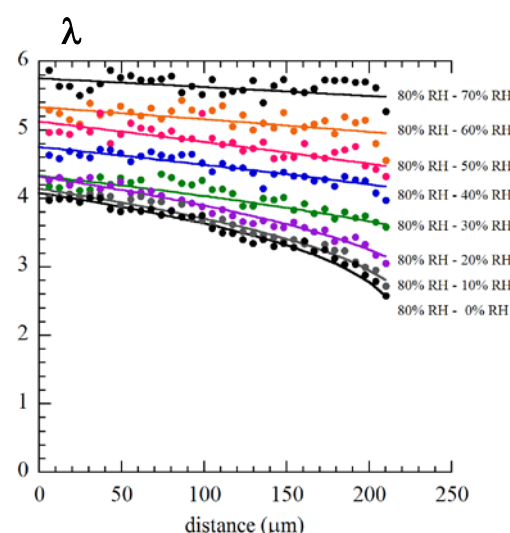
→ résistances d'interface dans le Nafion



- part importante de $R_{\text{interface}}$ dans tous les cas
- majoritaire à RH élevé!
- morphologie interface >> propriétés bulk



→ lien diffusion chimique ↔ autodiffusion dans le Nafion



résolution par différences finies de :

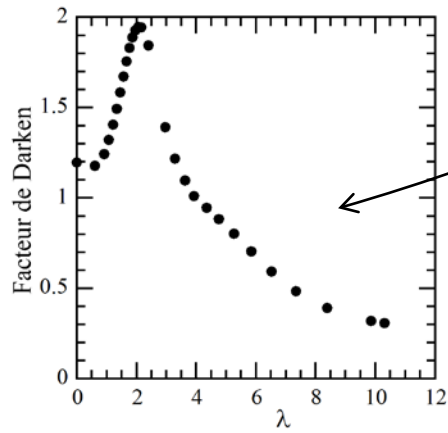
$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_m(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)$$

avec :

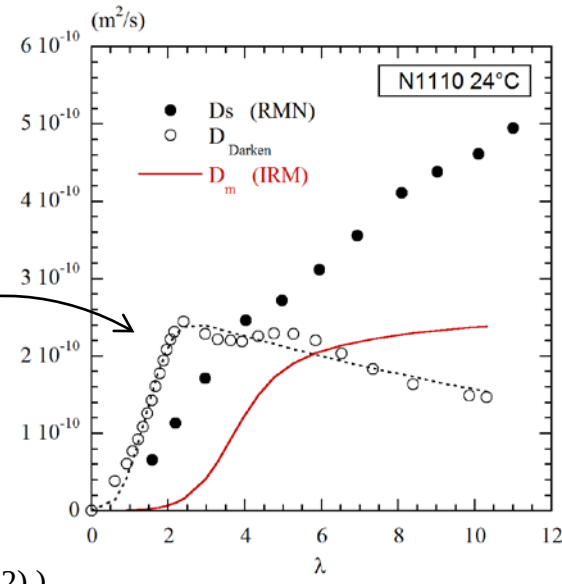
$$D_m(\lambda) = a \frac{1 - \exp(-b\lambda)}{1 + \exp[-c(\lambda - d)]}$$

$$a = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} ; b = 0.3 ; c = 1.8 ; d = 3$$

systèmes polymère-solvant **: $D_m(\lambda) = D_s(\lambda) \frac{\partial \ln(RH)}{\partial \ln(\lambda)}$



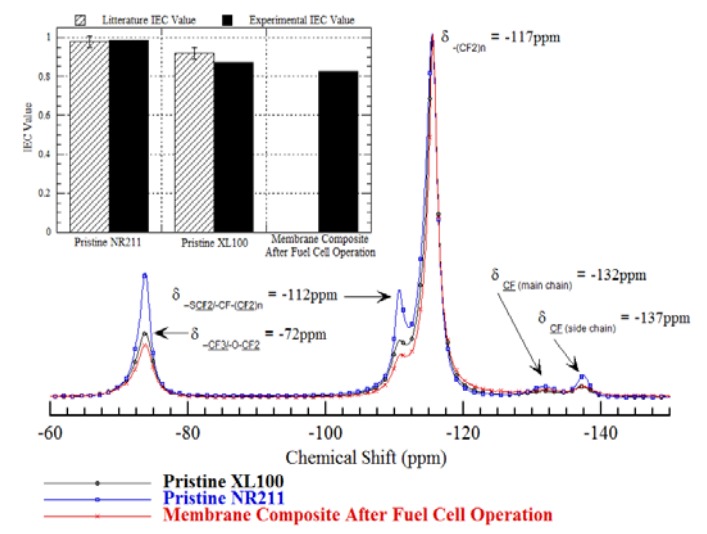
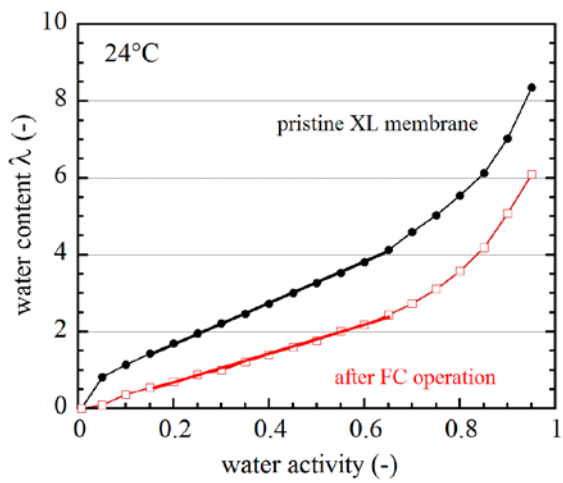
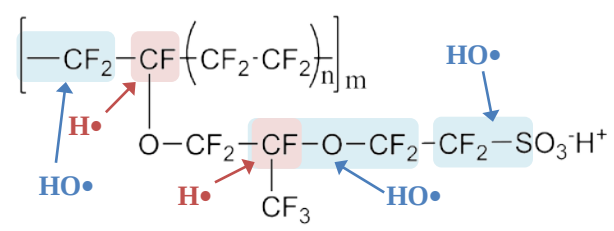
introduit un « faux maximum » dans la loi d'évolution du coefficient de diffusion



** toluène - polyvinyle acétate / toluène polystyrène (Duda, J.L., et al., Aiche Journal (1982))

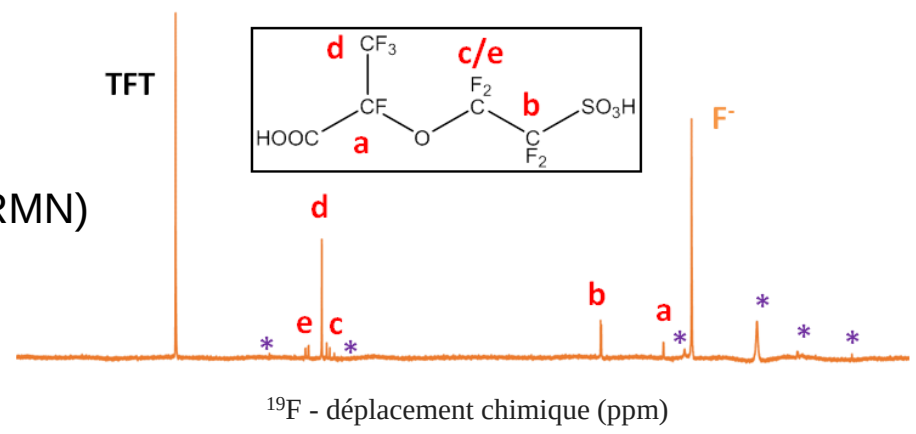
→ durabilité des membranes de PEMFC

a) après fonctionnement



b) dégradation *ex-situ*

- attaques radicalaires dans bains Fenton
- analyse des produits de dégradation (sonde F⁻, RMN)
- mesure des propriétés de membranes dégradées (IR, RMN)

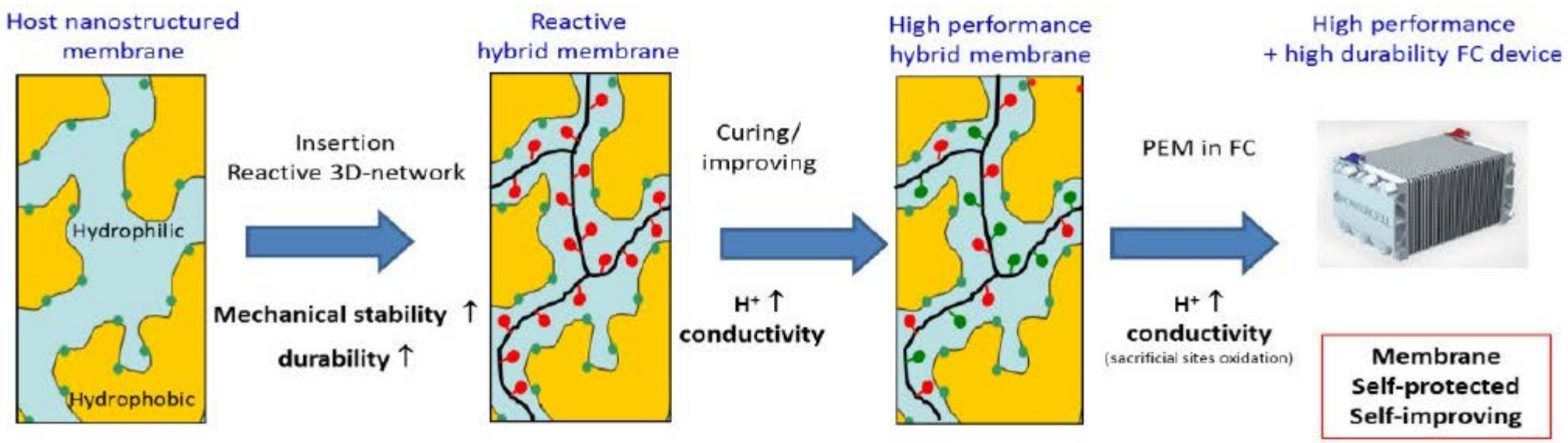


Robert M., J.-C. Perrin *et al.* J. Electrochem. Soc. (2018)

→ **matériaux alternatifs: ANR MULTISTABLES** (Multi-Stabilized Hybrid Membranes for Fuel Cell and Electrolyser) CEA Grenoble (SyMMES), IMP (UCB Lyon1), C2P2 (UCB, Lyon1)

Nouveau concept de membranes hybrides:

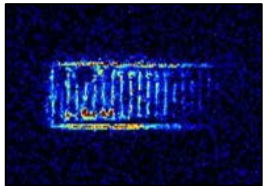
- **insertion de fonctionnalités antioxydantes ou redox dans une membrane hôte nanostructurée (sPEEK) par impregnation sol-gel**
- **groupes sacrificiels ou nanoparticules redox protectrices**



Control of the nanophase separation of the host membrane
Control of the SG network morphology and functionality
Optimization of the hybrid membrane
Performances and long-term FC tests

■ Ce que l'on sait faire

- développer des dispositifs et des méthodologies adaptées à l'étude des PEM
- appliquer des méthodes RMN/IRM standards à un système qui ne l'est pas
- approches *ex-situ* ($\neq$ *operando*)



J. Bedet *et al.* Int. J. Hydr. Ener. (2008)

■ Ce qu'on ne sait (encore) pas faire

- étudier par RMN un « vrai » cœur de PEMFC en fonctionnement (intérêt limité)
- augmenter suffisamment la résolution temporelle afin d'imager les « variations rapides » de la distribution d'eau (qq secondes)
- imager la distribution d'eau à 2D dans le plan des membranes fines
- étudier par RMN (solide) la dégradation des électrodes



→ **Equipex+ DurabilitHY 2022-2030 (PEPR Hydrogène)** (LAPLACE (Toulouse), FEMTO-ST (Belfort), FCLAB (Belfort), IMFT (Toulouse), LEMTA (Nancy))

- **un nouvel imageur (3T) pour les applications sur l'énergie** (matériaux fonctionnels, procédés, transport en milieux poreux)
- environnement « hydrogène »

→ **RÉSEAU RME – RÉSONANCE MAGNÉTIQUE ET ENERGIE (INITIÉ PAR L'ANCRE 2019)**

- 11 laboratoires : [IFPEN](#) (Rueil Malmaison), [INRAE](#) (Rennes et Saint-Gènes-Champanelle), [CEMHTI](#) (Orléans), [L2C](#) (Montpellier), [laboratoire Navier](#) (Marne-la-Vallée), [Biomaps](#) (Paris-Saclay), [PHENIX](#) (Paris), [laboratoire MEM](#) (Grenoble), [CRM2](#), [IADI](#), [GREEN](#) et [LEMTA](#) (Nancy)
- 2 partenaires industriels : [Healthis](#), [RS2D](#)
- focus sur l'instrumentation, applications « non standard » en RMN / IRM
- workshops / partage de bonnes pratiques
- mise en commun de matériels ?