

Proposition de stage Niveau Master 2 ou 3ème année ingénieur - Durée = 6 mois.

Lieu : Laboratoire LEMTA, Vandœuvre-lès-Nancy (http://lemta.univ-lorraine.fr/at_irm.html)

Intitulé : Imagerie de membranes fines par les méthodes IRM.

Encadrants : Jean-Christophe Perrin, Maude Ferrari

jean-christophe.perrin@univ-lorraine.fr 03.72.74.42.35

maude.ferrari@univ-lorraine.fr 03.72.74.42.93

Domaine / mots clés : Matériaux pour l'énergie / Membranes polymères / Méthodes expérimentales / Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) / Instrumentation.

Le sujet est de nature **expérimentale**.

Descriptif

1. Contexte

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est utilisée depuis de nombreuses années dans le domaine médical. Les examens cliniques réalisés en vue de diagnostic sont désormais largement répandus dans de nombreux établissements hospitaliers. Au laboratoire LEMTA, nous utilisons des appareils d'IRM et nous adaptons les méthodes d'imagerie afin d'étudier des systèmes et des phénomènes qui relèvent des sciences de l'ingénieur.

Le laboratoire LEMTA développe en particulier depuis plusieurs années des approches expérimentales afin de mesurer les propriétés de transport de membranes polymères utilisées dans les applications de conversion d'énergie (piles à combustible, électrolyseurs) [références 1 à 4]. Les méthodes mises au point permettent ainsi de mesurer la teneur en eau d'une membrane et le coefficient d'autodiffusion de l'eau en fonction des conditions d'hygrométrie et/ou des contraintes mécaniques auxquelles sont soumis les échantillons. Il est également possible de mesurer le profil d'eau au travers une membrane fine (100 à 250 micromètres) avec une résolution spatiale d'environ 6 μm /point. En raison du faible rapport signal / bruit des mesures, ces informations ne peuvent cependant être obtenues qu'en moyenne sur une surface relativement élevée de membrane (typiquement 3 à 4 cm^2). Or, pour certaines applications, il serait très intéressant de pouvoir mesurer une carte 2D des propriétés de la membrane (teneur en eau, coefficient de diffusion). C'est notamment le cas des membranes polymères utilisées comme électrolyte dans les piles à combustible (PAC) et ayant subi une dégradation chimique hétérogène. Les applications potentielles concernent également d'autres types de matériaux pour l'énergie présentant une géométrie essentiellement bidimensionnelle (films minces, procédés membranaires, etc...).

2. Travail proposé

Objectifs

Le stage concerne le développement d'une méthode basée sur la RMN et l'IRM (imagerie par résonance magnétique) permettant de déterminer une cartographie bidimensionnelle des propriétés de l'eau dans un échantillon plan de faible épaisseur (typiquement 50 à 200 micromètres).

La méthode devra fournir une mesure localisée de la teneur en eau et de son coefficient de diffusion.

Une fois mise au point, la méthode sera appliquée à des membranes pour PAC afin d'étudier le caractère hétérogène de la dégradation qu'elles ont pu subir.

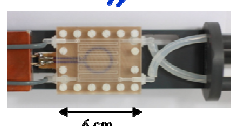
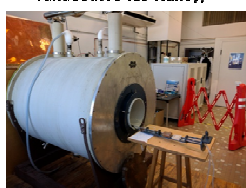
Etapes du projet

- Dans un premier temps, le (la) étudiant(e) utilisera une sonde de surface commerciale pour cartographier un échantillon de membrane en déplaçant pas à pas l'échantillon. Cette approche nécessitera la mise au

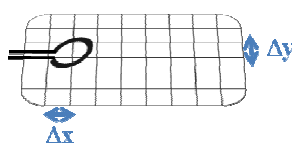
point préalable d'un système de positionnement de l'échantillon dans l'aimant du spectromètre RMN (voir figure ci-dessous).

- Sur les membranes les plus épaisses, cette méthode sera comparée à l'imagerie 2D réalisée de façon standard dans une sonde volumique (commerciale également).
- Dans un deuxième temps, le (la) étudiant(e) contribuera à la mise au point d'un réseau de bobines de surface qui devront permettre la mesure séquentielle des propriétés de la membrane à différents endroits du plan, sans avoir recours au déplacement de l'échantillon. Cette étape sera réalisée en collaboration avec L. Guendouz (Institut Jean Lamour), spécialiste en conception de bobine radiofréquences pour les méthodes RMN.
- Enfin, la nouvelle méthode d'imagerie sera appliquée à la mesure de la teneur en eau et du coefficient de diffusion dans le plan de membranes ayant été utilisées dans des cellules de pile à combustible et/ou ayant été dégradées chimiquement de façon contrôlée en laboratoire.

imageur IRM 100 MHz (Faculté des Sciences Vandoeuvre-les-Nancy)



exemple de sonde de surface développée pour la mesure de profils d'eau dans des membranes minces



méthode 1 : déplacement de la membrane plane. Sonde 2D commerciale fixe.

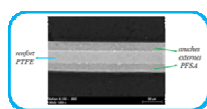
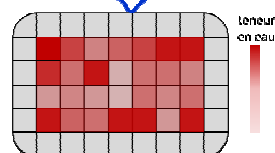
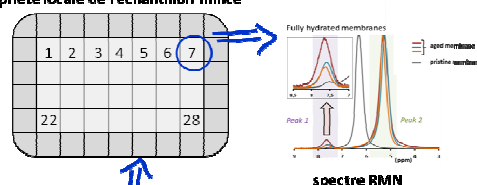


image au microscope électronique d'une membrane tri-couche (épaisseur ≈ 20 μm)

le déplacement de l'échantillon permet de mesurer un spectre RMN et d'en extraire une propriété locale de l'échantillon mince



objectif du travail : obtenir une carte 2D des propriétés de l'échantillon

Environnement de travail et ressources

Le (la) stagiaire bénéficiera pendant son stage de l'environnement technique du laboratoire afin de réaliser les dispositifs expérimentaux (en particulier le service technique pour les aspects conception et mécanique). Les expériences seront réalisées sur des spectromètres RMN de recherche (spectromètre haute résolution 600 MHz à large ouverture et imageur 100 MHz) localisés au laboratoire CRM2 (Faculté des Sciences et Techniques).

Références

- 1 - Klein, M.; Perrin, J.-C.; Leclerc, S.; Guendouz, L.; Dillet, J.; Lottin, O., Anisotropy of Water Self-Diffusion in a Nafion Membrane under Traction. *Macromolecules* 2013, 46 (23), 9259-9269.
- 2 - Klein, M. Thèse de doctorat. Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Université de Lorraine, 2014.
- 3 - El Kaddouri, A.; Perrin, J. C.; Colinart, T.; Moyne, C.; Leclerc, S.; Guendouz, L.; Lottin, O., Impact of a Compressive Stress on Water Sorption and Diffusion in Ionomer Membranes for Fuel Cells. A H-1 NMR Study in Vapor Equilibrated Nafion. *Macromolecules* 2016, 49 (19), 7296-7307.
- 4 - Klein, M.; Perrin, J. C.; Leclerc, S.; Guendouz, L.; Dillet, J.; Lottin, O., Spatially and Temporally Resolved Measurement of Water Distribution in Nafion Using NMR Imaging. *ECS Transactions* 2013, 58 (1), 283-289.

→ Les personnes intéressées peuvent envoyer CV et lettre de motivation directement aux encadrants.

→ Le stage pourra servir de base à la préparation d'une thèse, sous réserve de financement.