

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD ORSAY
(PARIS-SUD 11)**

Présentée par

Karine LAGRENÉ

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Paris-Sud 11

**ÉTUDE DYNAMIQUE DE POLYMÈRES SOUS
CONFINEMENT QUASI-UNIAXIAL**

Thèse soutenue le 21 octobre 2008 devant le jury composé de :

Dr. C. Alba-Simionesco	Directrice de recherche CNRS, Université Paris Sud	<i>Présidente</i>
Dr. L. Auvray	Directeur de recherches CNRS, Université d'Évry	<i>Examineur</i>
Dr. M. Daoud	Ingénieur CEA, CEA Saclay	<i>Directeur de thèse</i>
Prof. J. Baschnagel	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
Dr. P. Levitz	Directeur de recherches CNRS, École Polytechnique	<i>Rapporteur</i>
Prof. D. Richter	Professeur, FZ Jülich, Allemagne	<i>Examineur</i>
Dr. J.-M. Zanotti	Ingénieur CEA, CEA Saclay	<i>Encadrant de thèse</i>

Remerciements

Ces trois années de thèse se sont déroulées au sein du laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Je remercie Pierre Monceau et Philippe Mangin, successivement directeurs du laboratoire de m'y avoir accueilli. Je tiens également à remercier les directeurs adjoints Michel Alba et Susanna Gota-Goldman ainsi qu'Alain Menelle pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions.

Je suis très reconnaissante à Jörg Baschnagel et à Pierre Levitz pour avoir accepté de rapporter mon travail. Je voudrais également remercier Christiane Alba Simionescu qui a présidé le jury de la soutenance, Dieter Richter ainsi que Loïc Auvray pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mes encadrants. En premier lieu, Mohamed Daoud, toujours disposé à discuter de mes travaux autour d'un café et qui a accepté de diriger cette thèse. Merci pour ta disponibilité, tes conseils, ton expertise et ce avec toujours une très grande gentillesse. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jean-Marc Zanotti qui a co-encadré cette thèse. Merci pour m'avoir initié au monde de la recherche et aux plaisirs des expériences sur les grands instruments de Saclay, Grenoble ou Berlin aussi bien les week-ends que les jours fériés ☺. Mais surtout merci pour ta patience, ton soutien et ces discussions enrichissantes, scientifiques ou non. Tu m'as fait confiance tout au long de mon séjour au LLB et tu m'as offert l'occasion de faire mes preuves, je t'en suis très reconnaissante.

Je tiens également à remercier Pascal Boulanger et Mathieu Porchet pour leur support et leurs conseils dans les démarches de demande de confidentialité de la thèse.

Cette thèse n'aurait certainement pas pu aboutir sans le soutien et les nombreux conseils avisés de toutes les personnes que j'ai eu la chance de croiser et avec qui j'ai eu le plaisir d'apprendre et de collaborer. Je tiens à les remercier sincèrement. Il s'agit, notamment, à Grenoble, de : Dina Carbone, local contact sur ID-1 à l'ESRF, et à l'ILL, Jacques Ollivier, local contact sur IN5, Seydel Tilo et Lambert Van Eijck, locaux contacts sur IN10, Peter Fouquet et Marco Maccarini, locaux contacts sur IN11, Bela Farago, local contact sur IN15, Isabelle Grillo pour nous avoir permis de faire des tests sur D22 et donné accès aux laboratoires de chimie ; au HMI à Berlin, de : Margarita Russina et Ewout Kemner; à Orsay et à Halle : Patrick Judenstein et Kay Saalwaechter ; ainsi qu'à Saclay : Patrick Bonnaille (CEA/DMN/SRMP) pour la réalisation des clichés MEB et au LLB : Gilles André, Brigitte Beuneu, Fabrice Cousin, Jacques Jestin, Didier Lairez, Alain Lapp, Stéphane Longeville,

José Teixeira pour votre encadrement, vos conseils et votre expertise au cours des expériences réalisées au laboratoire. Un grand merci également à Xavier Agostini, Jean-Pierre Ambroise, Frédéric Coneggo et Benoît Hommater pour vos coups de main quotidiens. Je tiens également à remercier Carole Cerclier que j'ai eu plaisir à encadrer pendant son stage. Merci pour ta curiosité, ta détermination et ta bonne humeur.

Je voudrais également adresser toute ma sympathie à toutes les personnes que j'ai côtoyées au quotidien : permanents, post-doc, thésards et stagiaires du LLB qui se sont succédés tout au long de ces trois ans. J'aimerais remercier chaleureusement Marie-Claire Bellisent-Funel pour m'avoir permis de m'intégrer au sein du groupe « Biologie et système désordonnés », Géraldine pour m'avoir supporté dans le bureau surtout en période de rédaction ; ainsi que tous les chercheurs et permanents avec qui j'ai pris plaisir à travailler et à discuter durant ces trois ans : Annie, Bernard, Camille, Daniela, François, Gaston, Giulia, Juan, Jean LeBideau, Lay-Teng, Natalie, Olivier Diat, Sophie, Stéphane Rolls, Subhankur, Sylvain D., Sylvain R. merci pour ton coaching job ! Pour leur soutien, leurs conseils, leur bonne humeur, je tiens également à saluer mes collègues thésards : Clémence, Chloé, Christophe, François, Nicolas, Sophie, Anne-Sophie, Jawar, Gilbert, ; mes dignes prédécesseurs : Jérémie, Sandra, Camila, Perrine, Jérôme, Hakima, Abdeslam, Telma, avec une pensée pour Gabriel sans oublier les stagiaires qui sont passés par le laboratoire : Sébastien, Christelle Cr., Gwënael, Linda, Christelle C., Karine L.B., ainsi que les techniciens et le secrétariat du LLB.

Aussi je souhaite exprimer toute mon affection à mes amis même si la diffusion de neutrons reste un concept de science-fiction à leurs yeux même après trois ans de tentatives d'explications. En particulier, merci à Janyce, Pascal, Armel, Mathieu, Sylvain, Sandra, Sébastien, Marion, Romaric, Claire, Matthieu R., David B., Charlotte, Julien, Roland, Valérie, Annie, Christine, David N.Y., Laurent, Guillaume.

Pour finir, je tiens à remercier de tout mon cœur ma famille, mes parents et Gary pour leur patience et leur soutien permanent.

Tables des matières

<i>INTRODUCTION</i>	5
<i>CHAPITRE 1</i>	11
Chapitre 1 Matrice de confinement : les alumines poreuses	15
1. Formation de l'alumine poreuse	15
1.1 Description et historique	15
1.2 Morphologie des films anodiques	16
1.3 Mécanismes de formation des couches poreuses	18
1.4 Synthèse de l'alumine poreuse	20
1.4.1. Prétraitements : préparation de la surface d'aluminium	21
1.4.1.1. Description et intérêt d'un prétraitement	21
1.4.1.2. Principe du polissage électrochimique et comparaison à l'anodisation	22
1.4.1.3. Anodisation dite d' « auto-organisation »	24
1.4.2. Protocole expérimental mis en œuvre	26
1.5 Conclusions	27
2. Analyse structurale : étude combinée MEB, DNPA, DXPA	28
2.1 Diffusion aux Petits Angles	29
2.2 Microscopie Électronique à Balayage	31
2.2.1. Observation directe des AAO	31
2.2.2. Couplage de la diffusion aux petits angles et de la microscopie	33
2.3 Traitement d'image	34
2.3.1. Traitement statistique	35
2.3.1.1. Facteur de structure	35
2.3.1.2. Facteur de forme	37
2.3.2. Effets d'orientations	38
2.3.3. Surface spécifique	41
2.4 Conclusions	43
3. Contrôle de la morphologie	44
3.1 Influence de la nature de l'aluminium et de son traitement	44
3.2 Influence de la tension d'anodisation	45
3.3 Influence de l'électrolyte	48
3.4 Influence de la température	50
3.5 Influence de la durée d'anodisation	53
3.6 Conclusions	57

4. Traitement post-anodisation	58
4.1 Ajustement du diamètre des pores	58
4.2 Ouverture de la membrane poreuse	60
4.2.1. Suppression de l'aluminium résiduel	60
4.2.2. Ouverture de la couche barrière	61
4.3 Conclusions	62
5. Composition chimique de l'alumine poreuse	63
5.1 Analyse en éléments	63
5.2 Diffraction de neutrons	64
5.3 Détermination de la densité	68
5.4 Estimation de la composition chimique	71
5.5 Conclusions	71
CHAPITRE 2	73
Chapitre 2 Dynamique d'un polymère sous confinement : le cas du POE	77
1. Choix d'un polymère modèle : le Poly(Oxyde d'Éthylène)	77
2. Comportement dynamique des fondus de polymères linéaires	78
2.1 Modèle d'une chaîne idéale	79
2.2 Modèle de Rouse	81
2.3 Chaînes enchevêtrées	84
2.4 Modèle de Reptation	86
2.4.1. Description et temps caractéristiques	86
2.4.2. Fonctions de corrélations	89
2.5 Lien avec le coefficient de friction monomérique	90
3. Étude dynamique du POE bulk par diffusion de neutrons	92
3.1 Partie expérimentale	94
3.1.1. Choix des instruments	94
3.1.2. Préparation des échantillons	95
3.2 Analyses préliminaires	96
3.2.1. Analyse par calorimétrie différentielle	96
3.2.2. Analyse structurale par DNPA : conformation d'une chaîne dans le fondu	97
3.2.3. Estimation des dimensions et des temps caractéristiques pour le POE	98
3.3 Modélisation et analyse	99
3.3.1. Dynamique du POE à temps longs et à grande échelle : reptation locale	99
3.3.2. Dynamique de POE à l'échelle intermédiaire : régime de Rouse	101
3.3.3. Dynamique du POE à temps courts et à échelle locale	103
3.3.3.1. Analyse de l'intensité élastique	105
3.3.3.2. Analyse en énergie et susceptibilité	106
3.3.3.3. Modélisation	108
3.4 Conclusions	112
4. Comportement dynamique du POE confiné	113
4.1 Analyses préliminaires	116
4.1.1. Protocole expérimental	116
4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	116
4.1.3. Propriétés de contraste et DNPA	117
4.1.4. Effet du confinement sur la température de fusion du polymère	119

4.2	POE confiné dans des systèmes 1D : une dynamique anisotrope ? _____	124
4.2.1.	Partie expérimentale _____	124
4.2.2.	Modélisation et analyse _____	125
4.2.2.1.	Dynamique de POE confiné à l'échelle locale et à temps courts _____	125
4.2.2.2.	Dynamique du POE confiné à l'échelle intermédiaire _____	129
4.2.2.3.	Dynamique du POE à temps longs et à grande échelle _____	132
4.2.2.4.	Dynamique du POE confiné par RMN à gradient de champs pulsé _____	136
4.2.3.	Conclusions _____	137
4.3	Le « corset effect » sous confinement _____	138
4.3.1.	Description du « corset effect » observé en relaxométrie RMN _____	138
4.3.2.	Résultats de QENS _____	139
4.3.3.	Conclusions _____	140
 CHAPITRE 3 _____		141
Chapitre 3 Polymères électrolytes. _____		145
1.	Polymère électrolyte : POE_nLiTFSI _____	145
1.1	Description générale _____	146
1.1.1.	Description du polymère électrolyte : POE+sel de lithium _____	146
1.1.2.	Rappels de thermodynamique _____	147
1.2	Mécanismes de conduction _____	149
1.2.1.	Modèles macroscopiques _____	149
1.2.2.	Phénomènes microscopiques _____	152
1.3	Préparation des polymères électrolytes _____	153
2.	Mesure de la conductivité ionique _____	156
2.1	Dispositif expérimental _____	156
2.2	Conductivité d'un polymère : le cas du POE pur _____	157
2.2.1.	Diagramme Cole-Cole _____	157
2.2.2.	Influence de la température sur la conductivité _____	158
2.2.3.	Circuits équivalents _____	159
2.3	Conductivité des polymères électrolytes _____	160
2.3.1.	Validation du protocole expérimental _____	160
2.3.2.	Influence des paramètres de synthèses _____	161
2.3.2.1.	Influence de la masse molaire du POE _____	161
2.3.2.2.	Influence de la concentration en LiTFSI _____	165
2.4	Conclusion _____	169
3.	Comportement du polymère électrolyte à l'échelle locale _____	170
3.1	Analyse structurale du POE ₈ LiTFSI pas DNPA _____	170
3.2	Étude dynamique du POE ₈ LiTFSI à l'échelle locale et à temps courts _____	172
3.2.1.	Analyse de l'intensité élastique _____	172
3.2.2.	Analyse en énergie et susceptibilité _____	173
3.3	Conclusions _____	176
4.	Conductivité du polymère électrolyte confiné _____	177
 CONCLUSION GÉNÉRALE _____		179

<i>ANNEXES</i>	185
Annexe 1. La diffusion de neutrons	189
Annexe 2. La diffusion de neutrons aux petits angles	201
Annexe 3. La diffraction de neutrons	211
Annexe 4. La diffusion de Rayons X	213
Annexe 5. Principe du Microscope Electronique à Balayage	217
Annexe 6. Spectromètres pour l'étude du comportement dynamique	221
Annexe 7. Analyses thermiques par DCS et ATG	231
Annexe 8. Spectroscopie d'impédance	235
Annexe 9. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium	243

INTRODUCTION

Introduction

Les polymères soumis à une réduction de dimensionnalité présentent des propriétés qui diffèrent de celles du matériau en volume (bulk). Dans les géométries où le polymère est confiné en couches minces, les différences des propriétés structurales et dynamiques ont été observées à la fois expérimentalement et par simulations. Parmi les différences observées, nous pouvons citer, par exemple, les changements de température de transition vitreuse lorsque l'épaisseur du film décroît, les différences de mobilités des chaînes et une plus grande compressibilité dans les films minces. Ces effets combinés du confinement et des interactions moléculaires dans les géométries en couche mince sont souvent responsables de nouveaux phénomènes physiques [1]. Les interactions intramoléculaires à longues portées peuvent, par exemple, affecter la stabilité ou l'instabilité des films minces à partir d'une certaine épaisseur [2] conduisant dans certains cas de mélange de polymères à un démouillage par décomposition spinodale. Bien que les propriétés des polymères aux interfaces (dans le volume et confiné) soulèvent de nombreuses questions de physique fondamentales, elles sont d'ores et déjà exploitées dans l'industrie. En effet, la structure de l'interface contrôle des propriétés importantes des matériaux telles que, par exemple, l'adhésion, le mouillage, les propriétés optiques. L'interface joue un rôle important dans les applications telles que les dépôts, la lithographie ou l'optoélectronique. D'un point de vue fondamental, bien que de nombreux travaux aient été consacrés aux phénomènes aux interfaces dans les systèmes confinés en couches minces [3], il existe d'autres façon de confiner du polymère, par exemple, en utilisant des matrices organiques ou inorganiques (argile, MCM-41, Vycor,...).

Une des questions soulevées par la physique des polymères concerne l'existence de corrélations dynamiques à longue distance dans les polymères fondus qui résultent de la non-interpénétrabilité des chaînes de polymères. Kimmich et al. ont récemment observé en relaxométrie RMN que le confinement de fondus de polymères dans des pores nanoscopiques conduisait à une modification spectaculaire du comportement du polymère et ce à des échelles de temps où le déplacement carré moyen des segments est bien plus court que le

[1] G. Reiter et al., *Nature Materials*, 2005, **4**, 754-758.

[2] M. Sferrazza et al., *Physical Review Letters*, 1998, **81** (23), 5173-5176.

[3] C. Carelli, R. N. Young, R. A. L. Jones and M. Sferrazza, *Europhysics Letters*, 2006, **75** (2), 274-280.

diamètre des pores [4]. Ils ont montré que, dans ces conditions de confinement, la chaîne polymère diffuse dans un tube de reptation le long de son propre contour i.e. que les déplacements perpendiculaires à ce tube sont fortement réduits. Ce tube appelé tube effectif de reptation ($d_{\text{eff}} \approx 0.6 \text{ nm}$) est d'un ordre de grandeur plus faible que le tube de reptation en bulk ($d_{\text{bulk}} \approx 7 \text{ nm}$). Kimmich et al. parlent de *corset effect*. Ces observations ont été faites sur du POE confiné dans une matrice poreuse de méthacrylate. Ce système de confinement est réalisé par décomposition spinodale. Bien qu'isotrope à grande échelle, il est constitué, à l'échelle locale, de tubes qui présentent néanmoins une certaine tortuosité locale.

Dans ce contexte, la motivation pour ce travail de thèse a été d'étendre cette étude faite sur un système isotrope à un système anisotrope dans le but de découpler les effets d'anisotropie (parallèle et perpendiculaire à l'axe du tube de confinement) sur la dynamique du polymère. Le choix du système de confinement est essentiel puisqu'il doit être macroscopiquement orienté avec une morphologie contrôlable. Notre choix s'est porté sur les membranes d'alumines poreuses (Anodic Aluminium Oxide ou AAO). Il s'agit de membranes céramiques constituées de canaux cylindriques parallèles orientés de façon macroscopique perpendiculairement à la surface. Pour être cohérent avec les études dynamiques réalisées sur le *corset effect* nous avons choisi de conserver le même polymère : le POE.

Le premier chapitre est consacré à la caractérisation du matériau de confinement : les membranes d'alumines poreuses. Ces membranes sont obtenues par anodisation. Nous proposons une analyse combinée de microscopie (MEB) et de diffusion (DNPA, DXPA) pour caractériser la structure de ces membranes dont la morphologie est parfaitement définie par la distance inter-pores, le diamètre d'un pore et la profondeur d'un canal. Afin de contrôler parfaitement les paramètres de confinement, nous nous sommes en particulier attachés à comprendre l'influence des paramètres de synthèses sur (1) la morphologie finale des AAO et (2) sur la composition chimique des films poreux. La structure poreuse ne débouchant que sur une seule face après anodisation, nous nous sommes également intéressés aux traitements post-synthèse permettant d'obtenir un système ouvert sur les deux faces.

La deuxième partie est dédiée à l'étude de la dynamique du polymère confiné. Le système de référence étant le système en volume, l'étude dynamique du polymère en bulk est faite dans le cadre des théories existantes (modèle de Rouse, modèle de reptation). L'étude a été menée par diffusion quasi-élastique de neutrons (temps de vol et spin-écho) à grande échelle ($7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < Q < 110^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) et à temps longs ($t < 200 \text{ ns}$), à temps courts ($t < 140 \text{ ps}$) et à l'échelle locale $0.2 \text{ \AA}^{-1} < Q < 3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ où les théories décrivant la physique des polymères ne sont plus valables. Pour l'étude du polymère confiné, nous nous sommes particulièrement attachés à découpler les effets dynamiques parallèles et perpendiculaires à l'axe des canaux de confinement en vue de confronter nos résultats au concept de *corset effect*.

[4] N. Fatkullin et al., *New Journal of Physics*, 2004, **6** (46), 1-13.

Ces préoccupations sont d'un intérêt très fondamental. Or le POE est le polymère de référence pour les électrolytes des accumulateurs au lithium. Ces électrolytes sont constitués de sels de lithium dissous au sein d'une matrice de POE qui joue le rôle de solvant solide. Dans ces systèmes, la conductivité ionique est étroitement liée à la dynamique des chaînes de polymère. En outre, la conduction des ions Li^+ au sein du PEO (semi-cristallin) a préférentiellement lieu dans la phase amorphe [5]. Plusieurs méthodes (tels que l'incorporation de plastifiants, l'utilisation de copolymères à blocs.) visent à augmenter la fraction de phase amorphe, favorable à une bonne conduction. L'ajout de charges minérales de taille nanométrique au polymère améliore significativement ses propriétés de conduction.

Ici nous proposons une autre voie pour réduire la fraction cristalline et donc envisager une amélioration des propriétés de conduction : le confinement des polymères électrolytes. Le dernier chapitre a donc été consacré à l'étude de polymères électrolytes. Nous nous sommes intéressés aux propriétés dynamiques des polymères électrolytes en volume avant de s'intéresser à l'influence du confinement sur les propriétés de conduction. L'idée est d'exalter la conduction par le caractère uniaxial du confinement.

Nous avons fait le choix de présenter en Annexes l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour réaliser ce travail.

[5] C. Berthier et al., *Solid State Ionics*, 1983, **11**, 91-95.

CHAPITRE 1

Chapitre 1 Matrice de confinement : les alumines poreuses	15
1. Formation de l'alumine poreuse	15
1.1 Description et historique	15
1.2 Morphologie des films anodiques	16
1.3 Mécanismes de formation des couches poreuses	18
1.4 Synthèse de l'alumine poreuse	20
1.4.1. Prétraitements : préparation de la surface d'aluminium	21
1.4.1.1. Description et intérêt d'un prétraitement	21
1.4.1.2. Principe du polissage électrochimique et comparaison à l'anodisation	22
1.4.1.3. Anodisation dite d' « auto-organisation »	24
1.4.2. Protocole expérimental mis en œuvre	26
1.5 Conclusions	27
2. Analyse structurale : étude combinée MEB, DNPA, DXPA	28
2.1 Diffusion aux Petits Angles	29
2.2 Microscopie Électronique à Balayage	31
2.2.1. Observation directe des AAO	31
2.2.2. Couplage de la diffusion aux petits angles et de la microscopie	33
2.3 Traitement d'image	34
2.3.1. Traitement statistique	35
2.3.1.1. Facteur de structure	35
2.3.1.2. Facteur de forme	37
2.3.2. Effets d'orientations	38
2.3.3. Surface spécifique	41
2.4 Conclusions	43
3. Contrôle de la morphologie	44
3.1 Influence de la nature de l'aluminium et de son traitement	44
3.2 Influence de la tension d'anodisation	45
3.3 Influence de l'électrolyte	48
3.4 Influence de la température	50
3.5 Influence de la durée d'anodisation	53
3.6 Conclusions	57
4. Traitement post-anodisation	58
4.1 Ajustement du diamètre des pores	58
4.2 Ouverture de la membrane poreuse	60
4.2.1. Suppression de l'aluminium résiduel	60
4.2.2. Ouverture de la couche barrière	61
4.3 Conclusions	62
5. Composition chimique de l'alumine poreuse	63
5.1 Analyse en éléments	63
5.2 Diffraction de neutrons	64
5.3 Détermination de la densité	68
5.4 Estimation de la composition chimique	71
5.5 Conclusions	71

Chapitre 1

Matrice de confinement : les alumines poreuses

Ce chapitre est consacré au matériau mis en œuvre pour assurer le confinement des polymères : les membranes d'alumines poreuses également désignées par leur acronyme AAO (Anodic Aluminium Oxide). Les AAO sont obtenues par anodisation de l'aluminium. Nous montrons qu'il est possible de parfaitement contrôler leur morphologie en ajustant les paramètres de synthèse. Nous décrivons également les traitements post-synthèse envisageables dans le cadre de notre étude et leurs influences sur la structure finale des AAO. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres de synthèse sur la composition chimique des films poreux.

1. Formation de l'alumine poreuse

1.1 Description et historique

L'aluminium est un métal présentant une forte affinité pour l'oxygène. Une surface d'aluminium est spontanément recouverte d'un film d'oxyde extrêmement résistant de quelques nanomètres, l'alumine Al_2O_3 . C'est en 1857 qu'a été observé pour la première fois la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'aluminium quand il est placé comme anode dans une cellule d'électrolyte [6] ouvrant ainsi la voie à de nombreux perfectionnements des procédés d'anodisation.

L'anodisation de l'aluminium est très répandue dans l'industrie. Ce processus permet d'ajouter des propriétés très spécifiques telles que l'amélioration de la dureté, de la tenue à la corrosion et de la résistance à l'abrasion, une bonne isolation thermique et électrique ou encore la possibilité de coloration. Le domaine d'applications s'étend du transport au bâtiment, en passant par les loisirs, la décoration, les pièces mécaniques.

Récemment, la recherche sur les matériaux nano-structurés s'est intensifiée et a profité aux AAO dont l'utilisation est en pleine expansion. L'anodisation de l'aluminium est une

[6] J. S. Safrany, *Techniques de l'Ingénieur - Traité Matériaux métalliques*, M 1 630, 1-22.

technique simple et peu coûteuse pour obtenir facilement, sur une surface macroscopique, une haute densité de nanopores organisés. C'est en 1995 que sont définies les conditions d'anodisation nécessaires à l'obtention d'un réseau de pores organisés de façon hexagonale [7]. Dès lors, les recherches sur les membranes d'alumines poreuses se sont intensifiées [8,9,10,11,12]. Les alumines poreuses sont désormais largement utilisées en tant que support (template en anglais) pour la catalyse, la croissance ou l'électrodéposition de matériaux métalliques, de semi-conducteurs ou de nanotubes de carbone pour des applications allant de l'électronique, à l'optoélectronique, au stockage magnétique et d'énergie [13,14,15,16]. Les AAO sont également utilisées en tant que membranes de filtrations [17]. À l'heure actuelle, les alumines poreuses sont de plus en plus utilisées en recherche fondamentale comme matrices de confinement pour des systèmes moléculaires, des fluides complexes, des liquides ioniques ou encore des polymères [18,19,20].

1.2 Morphologie des films anodiques

Il existe deux types de films anodiques : les films barrières et les films poreux. Le type de film anodique obtenu par anodisation de l'aluminium dépend de plusieurs facteurs dont le plus important est la nature de l'électrolyte. Les films barrières sont obtenus avec des électrolytes dans lesquels ils sont insolubles. Inversement, quand le film d'oxyde est légèrement soluble dans l'électrolyte, le film formé est poreux.

Lors d'une anodisation à potentiel fixe, l'intensité chute puis se stabilise pour des films poreux alors qu'elle tend vers zéro pour une anodisation de type barrière (FIG. 1.1.2.1). Le caractère barrière tient au fait que la couche s'oppose rapidement au passage des électrons sous sa tension d'élaboration, au-delà de laquelle l'oxyde se détériore [21]. L'épaisseur de la couche barrière est contrôlée par la tension appliquée.

-
- [7] H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 1995, **268**, 1466-1468.
 - [8] G. E. Thompson, *Thin Solid Film*, 1997, **197**, 192-201.
 - [9] A.-P. Li et al., *Journal of Applied Physics*, 1998, **84**, 6023-6026.
 - [10] O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, *Applied Physics Letters*, 1998, **72**, 1173-1175.
 - [11] G. D. Sulka et al., *The Journal of The Electrochemical Society*, 2002, **149** (7), D97-D103.
 - [12] P. Skeldon et al., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9** (11), B47-B51.
 - [13] J.-C. Hulteen and C. R. Martin, *Journal of Material Chemistry*, 1997, **7**, 1075-1087.
 - [14] T.A. Hanaoka et al., *Applied Organometallic Chemistry*, 1998, **12**, 367-373.
 - [15] A. Mozalev, S. Magaino and H. Imai, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 2825-2834.
 - [16] A.-P. Li et al., *Advanced Materials*, 1999, **11** (6), 483-487.
 - [17] D. Gong et al., *Biomedical Microdevices*, 2003, **5** (1), 75-80.
 - [18] S. Mitra, R. Mukhopadhyay, I. Tsukushi and S. Ikeda, *J. Phys: Cond. Matter*, 2001, **13**, 8455-8465.
 - [19] D. Morineau, *Collection SFN*, 2007, **8**, 141-158.
 - [20] K. Shin et al., *Nature Materials*, 2007, **6** (12), 961-965.
 - [21] K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood and Y. Xu, *Thin Solid Film*, 1982, **92**, 231-241.

Dans le cas d'une anodisation poreuse, le processus d'évolution de la couche relève de la compétition entre l'élaboration de l'oxyde et sa dissolution. L'épaisseur des AAO dépend de la densité de courant et du temps. Les films obtenus sont constitués d'un film poreux épais séparé de l'aluminium par un film mince compact dont l'épaisseur est, comme dans le cas des couches barrières, contrôlée par la tension appliquée. La température joue également un rôle important dans l'obtention de couches poreuses. À basses températures (-10 à 5°C), le film est épais et compact, nous parlons d'anodisation dure. À hautes températures (60 à 75°C), le film poreux est fin, peu rigide et peu protecteur.

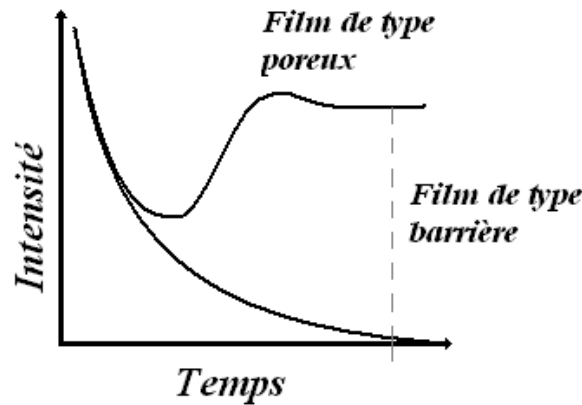


FIG. 1.1.2.1 : Variation de l'intensité en fonction du temps dans le cas d'une anodisation à potentiel fixe (d'après [22]). Dans le cas d'un film barrière, l'intensité chute et tend rapidement vers zéro. Dans le cas d'un film poreux, l'intensité chute rapidement de façon similaire au cas de la couche barrière, mais sous l'effet de la dissolution de l'oxyde l'intensité remonte pour enfin se stabiliser.

Les films poreux sont constitués de canaux cylindriques parallèles orientés de façon macroscopique perpendiculairement à la surface. Leur morphologie (Fig. 1.1.2.2) est parfaitement décrite par les quatre paramètres suivants : la distance inter-pores D_{int} , le diamètre d'un pore D_p , la profondeur des canaux L_c et l'épaisseur de la couche barrière L_b .

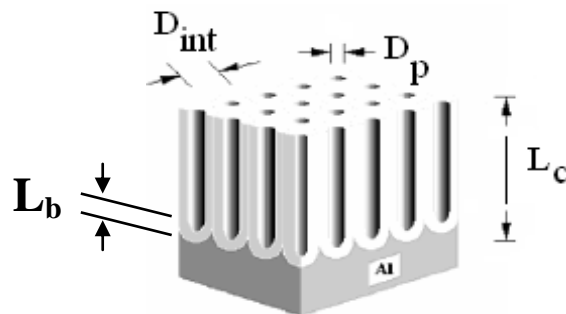


FIG. 1.1.2.2 : Schéma de la structure poreuse d'une couche d'oxyde (d'après [23]). La morphologie est parfaitement définie par : la distance inter-pores D_{int} , le diamètre d'un pore D_p , la profondeur d'un canal L_c et l'épaisseur de la couche barrière L_b .

[22] J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chemical Review*, 1969, **69** (3), 365-404.

[23] F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, *Chemistry of Materials*, 1998, **10**, 2470-2480.

1.3 Mécanismes de formation des couches poreuses

Les mécanismes relatifs à l'initiation, la croissance et la morphologie des couches anodiques sont étudiés depuis plus de 50 ans [24]. Ce n'est qu'en 1970 qu'O'Sullivan et Wood [25] proposent un modèle simple pour expliquer la formation et la croissance de la structure poreuse. Ils suggèrent que la formation des pores est initiée au sein de la couche barrière par la concentration locale de lignes de champ électrique. La densité de courant qui en résulte accélère la dissolution de la couche au niveau de l'interface oxyde/électrolyte en initiant ainsi, en surface, les précurseurs des pores.

En 1995, Masuda et al. [7] montrent qu'il est possible d'obtenir une structure parfaitement hexagonale. Ces structures très régulières ne s'obtiennent que dans une étroite fenêtre de paramètres. Le modèle reposant sur la distribution du champ électrique ne peut expliquer à lui seul un tel comportement.

Plusieurs modèles théoriques [26,27] sont ensuite proposés pour expliquer la variation de l'arrangement des pores en fonction de la tension appliquée, de la température ainsi que de la nature et de la concentration de l'électrolyte. Le modèle proposé par Parkhutik et Shershulsky prend en compte la conservation des charges ainsi que les phénomènes dynamiques aux interfaces (métal/oxyde et oxyde/électrolyte) dus aux réactions d'oxydation et de dissolution assistées par le champ électrique [27]. Ce modèle s'applique à la phase de croissance mais n'explique pas les premières étapes de la formation des pores.

De nouvelles études proposent d'expliquer la formation et l'organisation hexagonale des pores par l'existence de contraintes mécaniques au sein de la couche en croissance [9,10,28]. Elles s'appuient sur l'existence de contraintes élastiques dus à l'expansion volumique associée à la réaction d'oxydation à l'interface métal/oxyde. Expérimentalement, il a été montré que l'expansion volumique a un impact important sur la régularité du réseau poreux, et qu'il y a une valeur optimale d'expansion volumique permettant d'obtenir un réseau de pores parfaitement hexagonal [28].

Récemment, un nouveau modèle a été proposé par Singh et al. [29] qui suggèrent de prendre en compte en plus des effets d'expansion volumique, ceux liés à l'énergie de surface. Ce modèle s'applique uniquement aux premières étapes de la formation de la couche poreuse mais n'explique pas la phase de croissance.

[24] M. S. Hunter, F. Keller and D. L. Robinson, *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, **100**, 411-419.

[25] J.-P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 1970, **317**, 511-543.

[26] G. E. Thompson and G. C. Wood, *Nature*, 1981, **5803**, 230-232.

[27] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1992, **25**, 1258-1263.

[28] K. Nielsch et al., *Nano Letters*, 2002, **2** (7), 677-680.

[29] G. K. Singh, A. A. Golovin and J. S. Aranson, *Physical Review B*, 2006, **73**, 205422-1 :11.

Bien qu'il existe de nombreuses théories, les processus chimique, physique, électrique intervenant au cours de la formation, la croissance et l'organisation des alumines poreuses ne sont pas encore précisément compris à ce jour.

En intégrant ces principaux modèles, nous pouvons néanmoins donner une description générale du processus de croissance des couches anodiques (Fig. 1.1.3.1). Dès la mise sous tension, une couche de type barrière se forme à la surface et sa formation se traduit par la chute rapide de l'intensité (étape I). L'apparition de fines irrégularités à la surface de l'oxyde se manifeste par un ralentissement de la chute de l'intensité (étape II). L'intensité augmente ensuite sous l'effet de la compétition entre croissance et dissolution chimique de l'oxyde. La dissolution commence en de nombreux points sous forme de microporosités et d'irrégularités dont certaines seulement vont évoluer vers la structure poreuse finale (étape III). Finalement, l'intensité se stabilise quand le système atteint l'équilibre entre l'oxydation et la dissolution (étape IV).

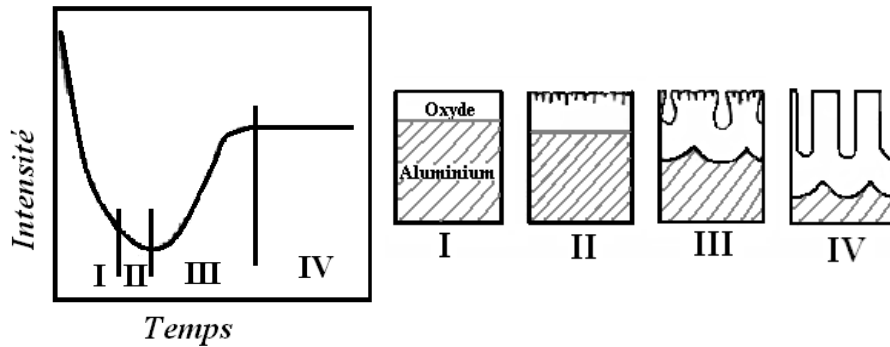


FIG. 1.1.3.1 : Diagramme schématique de la croissance des films anodiques (d'après [27]). Suivi de l'intensité en fonction du temps : étape I : chute rapide de l'intensité associée à la formation de la couche barrière d' Al_2O_3 ; étape 2 : ralentissement de la chute d'intensité qui accompagne le début de la dissolution de la couche barrière; étape 3 : augmentation progressive de l'intensité qui traduit l'apparition des premiers pores; étape 4 : stabilisation de l'intensité liée à la compétition entre les phénomènes de dissolution et d'oxydation de l'alumine.

Sous l'action du courant, la croissance des pores s'effectue perpendiculairement à la surface. Les processus élémentaires impliqués dans la formation des couches anodiques sont présentés Fig. 1.1.3.2. Les espèces O^{2-} et OH^- migrent vers l'aluminium, parallèlement les ions Al^{3+} migrent vers l'électrolyte (B) assurant un équilibre entre la dissolution de l'oxyde à l'interface oxyde/électrolyte (A) et la croissance aux interfaces oxyde/électrolytes et oxyde/métal (C) [25,27]. Une partie des ions Al^{3+} arrivant à l'interface oxyde/électrolyte est rejetée dans l'électrolyte sans contribuer à la formation de l'oxyde.

Dans l'aluminium métallique, la densité atomique de l'aluminium est deux fois plus grande que celle de l'aluminium dans l'alumine [9,10]. L'oxydation s'effectuant sur l'ensemble de l'interface métal/oxyde, il en résulte de fortes contraintes au sein du film d'alumine en formation. L'alumine ne pouvant croître que verticalement, les parois des pores existants sont alors repoussées vers l'électrolyte.

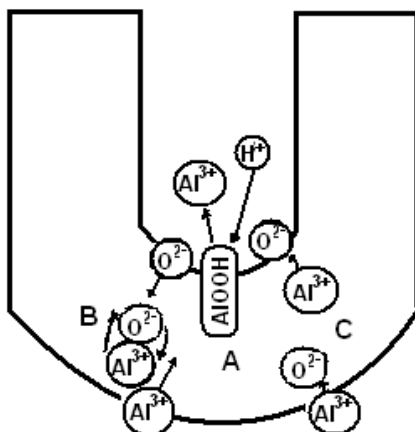


FIG. 1.1.3.2 : Schéma des processus élémentaires impliqués dans la croissance des couches d'oxyde (d'après [27]). La migration des différentes espèces (B) assure un équilibre cinétique entre la dissolution de l'oxyde (A) et l'oxydation aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte (C).

1.4 Synthèse de l'alumine poreuse

Pour obtenir un réseau de pores mono-dispersés et parfaitement organisés, deux voies d'anodisation sont envisageables : l'*auto-organisation* [7,30] ou la *pré-indentation* [31,32]. L'anodisation *d'auto-organisation*, initialement décrite par Fukuda et Masuda, s'appuie sur l'observation que l'organisation des pores est d'autant plus régulière que l'anodisation est prolongée. Cette technique permet d'obtenir dans des conditions spécifiques des membranes dont l'organisation des pores est quasi-hexagonale sur plusieurs centaines de micromètres d'épaisseurs. Une autre approche, dite de *pré-indentation*, a été proposée pour contrôler précisément la structure des alumines poreuses et permettre ainsi de fabriquer des membranes dont l'organisation hexagonale est parfaite sur des domaines de l'ordre du millimètre. Cette technique consiste à indenter la surface de l'aluminium par l'application d'un moule lithographié avant de procéder à l'anodisation dans les conditions d'auto-organisation.

Quelque soit l'approche expérimentale utilisée pour obtenir des AAO avec une organisation régulière de pores, il est nécessaire de minimiser la formation de défauts dans la couche poreuse. L'un des facteurs essentiels est bien évidemment l'état de surface de l'aluminium initial et la phase de prétraitement doit être considérée avec attention [33,34]. L'organisation et la régularité de la structure poreuse est également très sensible aux conditions d'anodisation [9,10,11,23,35,36,37]. La nature de l'électrolyte, la tension appliquée, la

[30] H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, L127-L129.

[31] H. Masuda et al., *Applied Physics Letter*, 1997, **71** (19), 2770-2772.

[32] J. Choi, R. B. Wehrspohm and U. Gösele, *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 2591-2595.

[33] P. Bocchetta et al., *Materials Science and Engineering*, 2003, **C 23**, 1021-1026.

[34] J.-M. Montero-Moreno, M. Sarret and C. Müllet, *Surface & Coating Technology*, 2007, **201**, 6352-6357.

[35] L. Ba and W. S. Li, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2000, **30**, 2527-2531.

[36] G. D. Sulka and K. G. Parkola, *Thin Solid Film*, 2006, **515**, 338-345.

[37] G. D. Sulka and K. G. Parkola, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 1880-1888.

température d'anodisation et la durée d'anodisation jouent des rôles essentiels dans la distribution des pores. Nielsch et al. ont suggéré qu'il était possible d'ajuster la morphologie des AAO tout en conservant une structure hexagonale en choisissant des conditions expérimentales qui permettent d'aboutir à 10 % de porosité [28].

Les AAO réalisées au cours de cette thèse ont été obtenues par anodisation d'*auto-organisation* précédée d'un polissage électrochimique. Trois types d'aluminium ont été utilisés : Al pur à 99.9 % épaisseur 1 mm (Prolabo), Al pur à 99.95 % épaisseur 0.3 mm (Merck) et Al 1050 ou A5 pur à 99.5 % épaisseur 1mm environ. L'aluminium initial se présente sous forme de plaquettes (3 cm * 5 cm) facilitant la manipulation des échantillons.

1.4.1. Prétraitements : préparation de la surface d'aluminium

1.4.1.1. Description et intérêt d'un prétraitement

L'aluminium est issu de procédés de transformations divers (filage, laminage, usinage...) laissant en surface des résidus (FIG. 1.1.4.1). L'aluminium peut subir un certain nombre de traitements thermiques qui, outre le renforcement de l'oxyde naturel, vont entraîner la ségrégation de certains éléments vers la surface du métal. La préparation de surface est donc extrêmement importante et a pour objectifs d'éliminer les contaminations superficielles organiques, salines ainsi que les oxydes mais également de se rapprocher en surface de la concentration à cœur de l'aluminium.

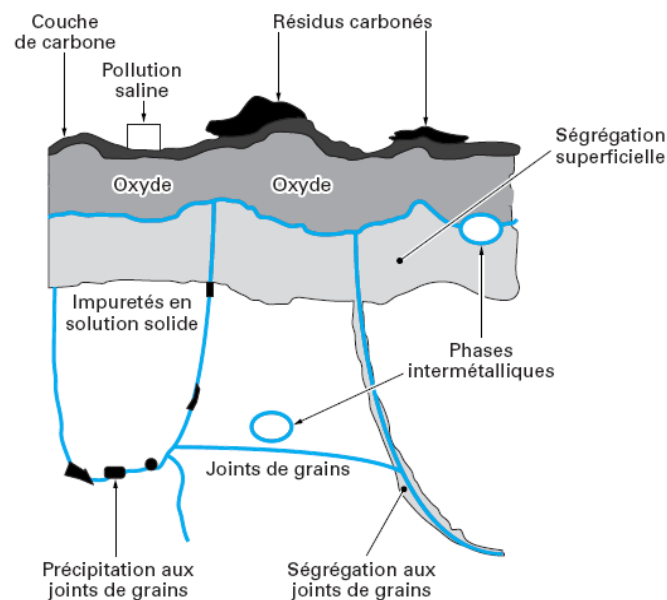


FIG. 1.1.4.1 : Représentation de la *surface* de l'aluminium [6].

Jusqu'à présent, plusieurs prétraitements ont été suggérés avant de procéder à l'anodisation. Leurs natures et leurs conditions expérimentales varient généralement d'une équipe à l'autre. Le premier traitement est souvent un recuit de recristallisation pour homogénéiser l'aluminium initial. Le recuit s'effectue sous vide ou sous atmosphère inerte entre 500 et

600°C [10,38,39]. Le second traitement consiste à nettoyer la surface de l'aluminium et réduire le nombre de composés intermétallique présents à la surface. Pour cette étape, le dégraissage à l'acétone parfois associé à un nettoyage chimique à base de NaOH est le plus utilisé [11,23,34,40,41]. Enfin, pour réduire la rugosité de surface, l'aluminium est poli électrochimiquement [9,10,11,23,38].

Bien qu'un prétraitement soit essentiel, son influence sur la morphologie des AAO n'a été étudiée que récemment [33,34,39,40,42]. Certains travaux [39,41] suggèrent que le prétraitement peut se limiter à une seule étape de dégraissage, d'autres affirment au contraire que l'électropolissage des surfaces améliore significativement la distribution des pores [33,34,39].

1.4.1.2. Principe du polissage électrochimique et comparaison à l'anodisation

L'électropolissage (dit aussi polissage électrochimique ou polissage électrolytique) est utilisé pour réduire la rugosité d'une surface métallique et la passiver, tout en la rendant plus homogène. Deux effets majeurs sont observés sur une surface électropolie : la brillance et l'aplanissement. L'électrolyte est un acide fort concentré. La cathode est un métal non dégradé dans le milieu acide utilisé : métal noble (feuille d'or ou grille de platine) ou passivable (plomb) ou encore du graphite. L'aluminium est placé en position anodique, c'est à dire qu'il est relié au pôle positif du générateur extérieur (FIG. 1.1.4.2).

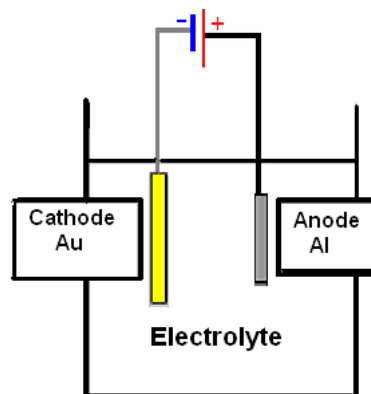


FIG. 1.1.4.2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'électropolissage et l'anodisation.

Le dispositif utilisé pour le polissage électrochimique est identique à celui utilisé pour l'étape d'anodisation. Seules les conditions expérimentales, telles que le choix de l'électrolyte, la tension appliquée, la température de l'électrolyte et la durée différencient les deux procédés.

[38] T. L. Wade and J.-E. Wegrowe, *The European Physical Journal Applied Physics*, 2005, **29**, 3-22.

[39] B. Wielage, *Surface & Coating Technology*, 2007, **202**, 569-576.

[40] Y. Zhao et al., *Materials Letters*, 2005, **59**, 40-43.

[41] J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun and X. H. Xia, *Chemical Materials*, 2004, **16**, 1841-1844.

[42] M. T. Wu, L. C. Leu and M. H. Hon, *Journal of Vacuum Science Technology*, 2002, **B20** (3), 776-782.

Le diagramme courant-potential de l'aluminium (FIG. 1.1.4.3) délimite trois principaux domaines. La corrosion rapide par oxydation de l'aluminium est appelée le domaine actif. Lorsque le potentiel atteint la valeur du potentiel de Flade, l'aluminium se « passive » en formant un film d'alumine mais l'aluminium continue à s'oxyder à l'interface métal/oxyde avec une cinétique très ralentie. Le domaine passif est défini par un pallier de passivation. Le domaine situé au-delà du potentiel de piqûre est appelé domaine transpassif. Le film passif disparaît et l'oxydation reprend rapidement sur les zones les plus inhomogènes de la surface de l'aluminium (défauts, joints de grains...). Le plus souvent la dissolution du film n'est pas homogène et il se forme des piqûres. En fonction des conditions expérimentales, nous choisissons de nous placer soit dans le domaine passif qui est celui de l'anodisation ou dans le domaine transpassif qui est celui de l'électropolissage.

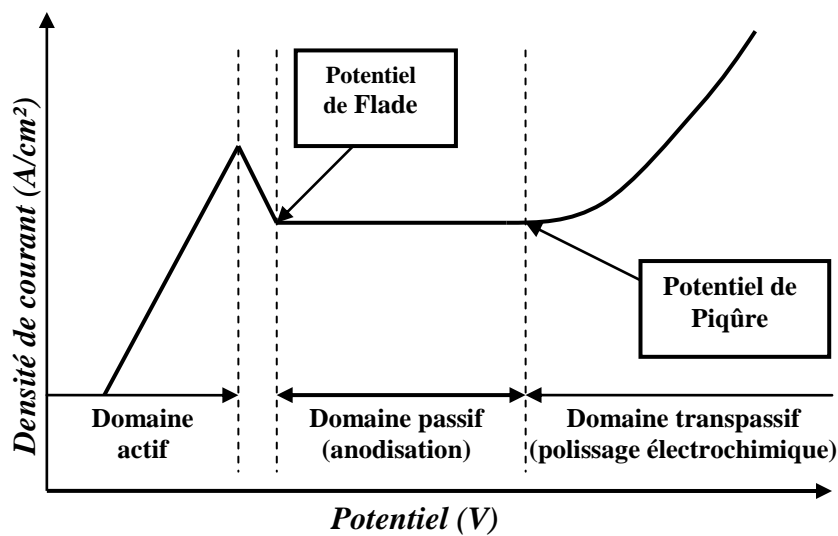


FIG. 1.1.4.3 : Diagramme Intensité – Potentiel d'un métal passivable.

Lorsque l'aluminium est placé en position anodique (électropolissage ou anodisation), les réactions qui se produisent aux électrodes sont multiples (Tableau 1.1.4.1).

Tableau 1.1.4.1 : Description générale des réactions mises en jeu aux électrodes.

Anode		Cathode
Interface métal/oxyde	Interface oxyde/électrolyte	
<p>(1) Formation de l'oxyde :</p> $2Al + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 6e^-$ <p>(2) Oxydation de l'aluminium :</p> $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	<p>(3) Oxydation de l'électrolyte :</p> <p>(a) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$</p> <p>(b) $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$</p> <p>(4) Formation de l'oxyde :</p> $2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$ <p>(5) Dissolution de l'oxyde</p> $Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$	<p>(6) Réduction de l'électrolyte :</p> $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
<p>(7) Bilan d'oxydoréduction : $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$</p>		

En première approximation, les réactions peuvent s'expliquer par un mécanisme global d'oxydoréduction (7). La formation de l'oxyde au niveau de l'anode a lieu aux interfaces métal/oxyde (1) et oxyde/électrolyte (4). À l'anode, le métal est oxydé en ion Al^{3+} à l'interface avec l'oxyde (2). Une partie des ions Al^{3+} vont migrer dans l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/électrolyte. À cette interface, l'électrolyte réagit pour former du dioxygène (3a) et des ions O^{2-} (3b) qui vont eux migrer vers l'interface métal/oxyde. Sous l'effet acide de l'électrolyte, la dissolution de l'oxyde se produit à l'interface oxyde/électrolyte (5). Enfin, la réduction des ions de l'électrolyte s'observe à la cathode par un dégagement de dihydrogène (6).

De façon générale, deux processus sont en compétition et se produisent simultanément (Fig. 1.1.4.4) : la dissolution et la formation de l'oxyde. Le choix des paramètres expérimentaux va privilégier l'un ou l'autre de phénomènes. Dans le cas de l'électropolissage, des dégagements gazeux d'hydrogène (réaction (6)) et d'oxygène (réaction (3) : la cinétique de réaction (3a) est supérieure à la réaction (3b)) sont observés respectivement à la cathode et à l'anode. Nous obtenons en surface de l'aluminium : la cinétique de dissolution de l'oxyde étant supérieure à celle de son oxydation. Dans le cas de l'anodisation, la cinétique de dissolution de l'oxyde est inférieure à celle de son oxydation et nous obtenons de l'alumine en surface. Nous n'observons pas de dégagement de O^2 et la cinétique de la réaction (3b) est supérieure à (3a).

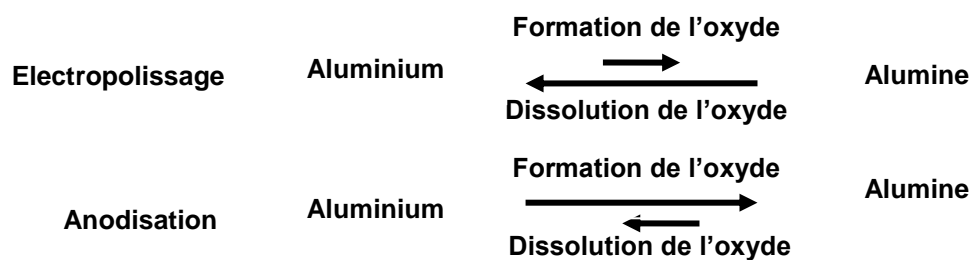


FIG. 1.1.4.4 : Compétition entre la formation et la dissolution de l'oxyde au cours de l'électropolissage et de l'anodisation.

1.4.1.3. Anodisation dite d' « auto-organisation »

L'anodisation dite d'*auto-organisation* permet d'obtenir, dans des conditions d'anodisations bien précises, des AAO avec un arrangement quasi-hexagonal de pores en prolongeant la durée de l'anodisation [7,30]. Il y a néanmoins un inconvénient majeur à cette technique : les membranes sont parfaitement organisées à l'interface métal/oxyde mais désorganisées à l'interface oxyde/électrolyte. Pour obtenir une membrane dont l'organisation des pores est quasi-hexagonale au niveau des deux interfaces, Masuda et Satoh ont adapté la méthode d'*auto-organisation* en procédant à une *double anodisation* [43]. Depuis, la *double anodisation* est devenue la procédure la plus largement utilisée pour la fabrication de AAO [11,16,23,36,37,40,41].

[43] H. Masuda and M. Satoh, *Japan Journal of Applied Physics*, 1996, **35**, L126-129.

Le montage utilisé pour l'anodisation est similaire à celui de l'électropolissage et est décrit FIG. 1.1.4.2. L'électrolyte est également un acide (acide oxalique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide borique...). Le choix des conditions expérimentales (choix de l'électrolyte, potentiel appliqué, température et durée d'anodisation) est essentiel pour obtenir une membrane d'alumine poreuse organisée [7,9,10,30]. Les conditions doivent être telles que l'aluminium se situe dans son domaine transpassif (FIG. 1.1.4.3). Dans ce régime d'anodisation, la cinétique de dissolution de l'alumine est plus lente que celle de l'oxydation assurant la croissance du film anodique (FIG. 1.1.4.4). Les réactions mises en jeu aux électrodes sont détaillées au Tableau 1.1.4.1.

Les étapes de la *double anodisation* sont décrites FIG. 1.1.4.5. L'aluminium dégraissé et électropoli est anodisé une première fois (étape A). La nature de l'électrolyte, le potentiel et la température d'anodisation sont choisis en fonction de la morphologie souhaitée pour la membrane finale. Ce premier film anodique est ensuite dissous laissant une surface d'aluminium texturée par l'empreinte des pores (étape B). Enfin, l'aluminium est anodisé une seconde fois, plus longtemps, dans les mêmes conditions (étape C).

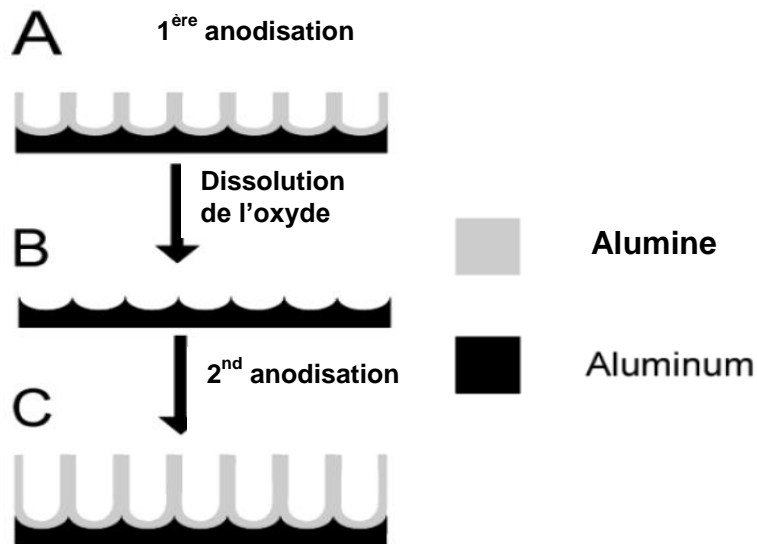


FIG. 1.1.4.5 : Schéma de la procédure de fabrication d'un film d'alumine poreuse par double anodisation [41]. (A) formation d'une couche d'alumine poreuse après une première anodisation. (B) dissolution de la couche d'alumine formée. (C) formation du film d'alumine poreuse après une seconde anodisation.

L'étape de dissolution est essentielle dans la mesure où elle prépare la surface de l'aluminium pour une nouvelle anodisation. La composition de la solution, la température du bain et le temps d'application doivent être définis avec soin pour obtenir une surface nette. Dans cette étape, seule l'alumine doit être dissoute sans modification de la surface de l'aluminium. Une dissolution prolongée peut entraîner la dissolution des grains de joints à la surface de l'aluminium ; alors que si la durée de dissolution est trop courte, de l'alumine résiduelle reste à la surface de l'aluminium. L'optimisation de cette étape a été étudiée récemment et les paramètres de dissolution doivent être adaptés en fonction des conditions d'anodisation choisies [34].

1.4.2. Protocole expérimental mis en œuvre

Le protocole utilisé dans le cadre de la thèse a été inspiré de celui décrit par Wade et Wegrowe [38]. L'aluminium est dans un premier temps dégraissé à l'acétone avant d'être électropoli. Certaines séries d'échantillons ont subi un recuit de recristallisation à 500°C sous vide pendant 12 heures.

Dans notre montage d'électropolissage, l'électrode reliée au pôle négatif du générateur est constituée d'un fil d'or (Fig. 1.1.4.2). L'électrolyte utilisé pour l'électropolissage est un mélange d'acide perchlorique (HClO₄) à 60 % avec de l'éthanol (C₂H₅OH) dans un rapport en volume 25/75. Un potentiel de 40 V est appliqué pendant une dizaine de seconde sous vive agitation. Nous observons rapidement un effet miroir sur la surface de l'aluminium. Les échantillons sont rincés à l'eau distillée.

Le montage d'anodisation est similaire à celui décrit pour le polissage électrochimique. La cathode est une électrode de platine et l'aluminium électropoli est placé en position anodique. Un bain thermo-régulé permet de contrôler la température entre -10°C et 25°C. Les électrolytes utilisés sont de l'acide sulfurique (H₂SO₄ à 10 %_{vol}), de l'acide oxalique (C₂O₄H₂ à 0.3 mol.L⁻¹), et de l'acide phosphorique (H₃PO₄ 5 %w). Dans le montage, un ampèremètre a été ajouté afin de suivre l'évolution de l'intensité au cours de l'anodisation.

A titre d'exemple, le protocole, initialement décrit par Masuda et al. [43] pour obtenir une membrane d'alumine poreuse avec un réseau hexagonal, a été adapté de la façon suivante [38] : une 1^{ère} anodisation de 3 minutes en milieu oxalique à 40 V à température ambiante, suivi de la dissolution de la couche d'oxyde pendant 2 heures 30 minutes dans un mélange d'acide chromique (H₂CrO₄ 1.8 %w) et d'acide phosphorique (6 %w) à 60°C, enfin une 2^{ème} anodisation de 20 minutes en milieu oxalique à 40 V à température ambiante. La matrice poreuse est ensuite soigneusement rincée à l'eau distillée et séchée sous vide à 80°C quelques heures. La nomenclature adoptée pour identifier les échantillons se présente sous la forme suivante : [tension d'anodisation] [température] [durée d'anodisation] [électrolyte]. Dans cette nomenclature, l'échantillon de référence est noté : 40V_25°C_20min_C₂O₄H₂.

L'évolution d'une plaque d'aluminium au cours de son anodisation est présentée Fig. 1.1.4.6. L'aluminium initial (a) est anodisé sur ces deux faces. En fonction de la durée d'anodisation, de l'aluminium résiduel peut être piégé entre les deux films anodiques (b). Si l'anodisation est prolongée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'aluminium, la plaque finale est essentiellement constituée des deux films d'alumines et est quasi-transparente (c). La matrice poreuse obtenue après anodisation présente la même géométrie que l'aluminium initial et peut donc être facilement manipulée.

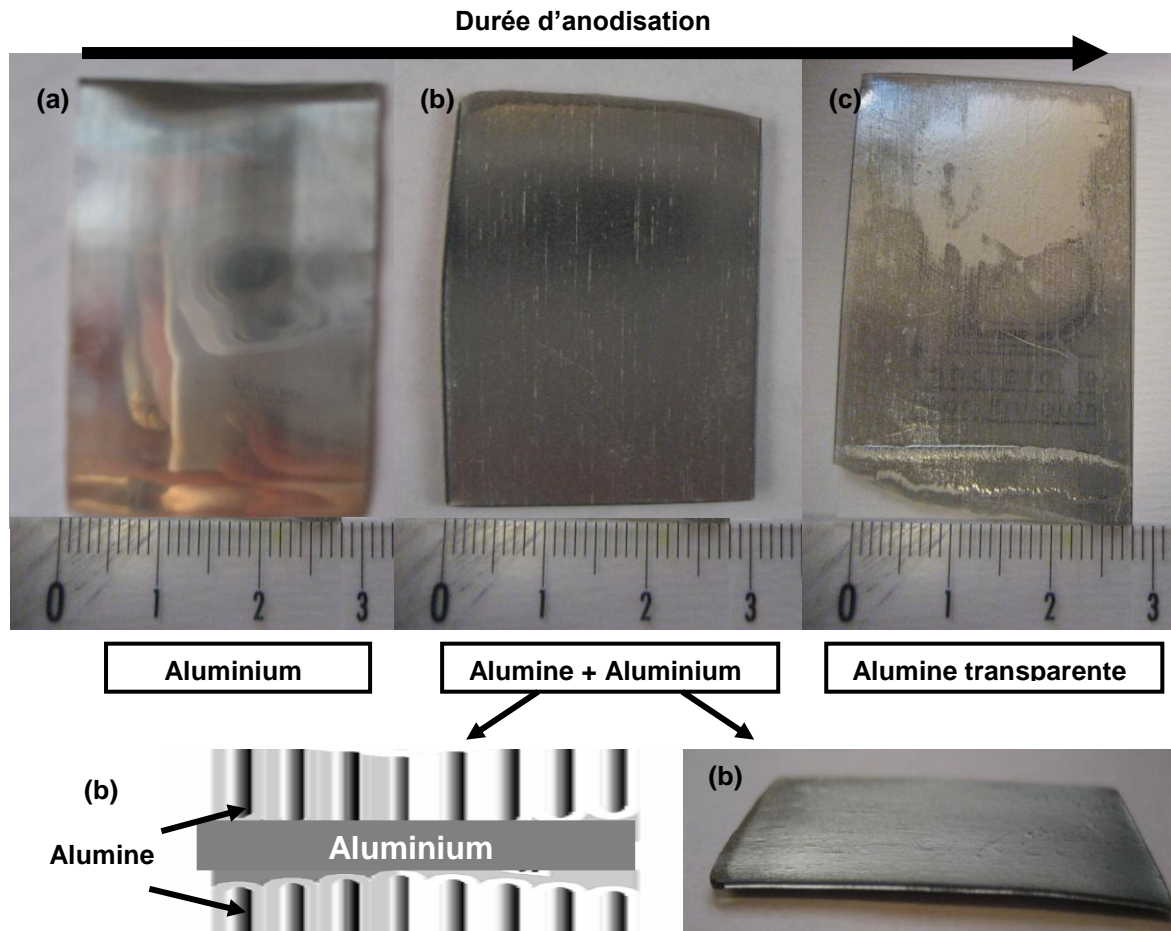


FIG. 1.1.4.6 : Évolution de la surface d'une plaque d'aluminium au cours de l'anodisation. (a) l'aluminium initial se présente sous forme de plaque (3 cm * 5 cm). (b) l'aluminium est piégé entre deux films d'alumines. (c) l'anodisation s'arrête quand il n'y a plus d'aluminium à cœur, la plaque d'alumine est quasi-transparente (le logo du LLB apparaît par transparence).

1.5 Conclusions

Dans cette première partie, nous pouvons retenir que :

- la morphologie des AAO est parfaitement définie par 4 paramètres : la distance interpores D_{int} , le diamètre d'un pore D_p , la profondeur des canaux L_c et l'épaisseur de la couche barrière L_b ;
- les membranes poreuses sont obtenues par un procédé électrochimique d'anodisation de l'aluminium. L'anodisation fait intervenir 4 paramètres clefs : la nature de l'électrolyte, le potentiel, la température et la durée d'anodisation ;
- la formation et la croissance des AAO résultent de la compétition entre formation et dissolution de l'oxyde ;
- le protocole expérimental fait intervenir plusieurs prétraitements (dégraissage et électropolissage) avant de procéder à la *double anodisation* : formation d'une 1^{ère} couche d'alumine, dissolution de cette 1^{ère} couche suivie d'une 2^{ème} anodisation.

2. Analyse structurale : étude combinée MEB, DNPA, DXPA

La morphologie des films d'alumine poreuse a principalement été étudiée par des techniques d'observation directe telles que le Microscope à Force Atomique (AFM) [44,45], la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) [9,16,23,31,33,41], la Microscopie Électronique à Transmission (TEM) [29,46] ou une combinaison de ces techniques [11,34,35,40]. Les techniques de microscopie ne sondent pourtant qu'une zone limitée la surface de l'échantillon et ne permettent pas d'avoir accès à la structure globale et à l'ordre à longue distance. Pour comprendre et contrôler la morphologie des AAO, une caractérisation structurale fine est requise. Bien que les techniques de diffusion aux petits angles sondent les échantillons en volume et qu'elles sont souvent utilisées pour étudier la structure de matériaux poreux [47,48], il n'y a que peu de travaux sur la caractérisation structurale des AAO par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) [49,50] ou par Diffusion de Rayons-X aux Petits Angles (DXPA) [51,52].

La DNPA et la DXPA sont des techniques de diffusion élastique de rayonnement qui permettent d'accéder aux propriétés statiques de la matière, la façon dont les objets s'organisent et interagissent dans l'espace. Le terme de diffusion s'applique aux techniques explorant la matière à une échelle plus grande que celle des distances interatomiques qui sont le domaine de la diffraction et de la cristallographie. Bien qu'identique sur le principe, ces techniques se différencient sur certains points parmi lesquels nous pouvons citer : la longueur d'onde utilisée, la nature des interactions ou l'absorption. Nous retiendrons surtout la possibilité de variation de contraste en DNPA et la très bonne résolution en DXPA. Contrairement à la microscopie, les informations obtenues sont des grandeurs statistiques moyennes sur l'ensemble d'un échantillon de taille macroscopique. Le principe de la DNPA et de la DXPA sont présentés Annexe 2 et 4, celui du MEB en Annexe 5.

Le principe de notre analyse structurale est de combiner les résultats de DNPA et DXPA à un traitement d'images MEB afin d'étudier la morphologie des AAO. L'objectif est de distinguer les contributions des facteurs de forme et de structure et de procéder à un traitement statistique des paramètres clefs de la morphologie, à savoir la distance inter-pores D_{int} , le diamètre des pores D_p ou encore la profondeur des canaux L_c . Les étapes de l'analyse structurale sont décrites pour l'échantillon $40V_25^\circ C_20min_C_2O_4H_2$.

[44] X. Wang and G.-R. Han, *Microelectronic Engineering*, 2003, **66**, 166-170.

[45] Y. Cheng and J. M. Saniger, *Materials Letters*, 2001, **48**, 127-136.

[46] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson and H. Habazaki, *Corrosion Science*, 2007, **49**, 3772.

[47] D. F. R. Mildner and P. L. Hall, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1986, **19**, 1535-1545.

[48] A. Höhr, H.-B. Neuman, P. W. Schmidt and P. Pfeifer, *Physical Review B*, 1988, **38**, 1462-1467.

[49] L. Auvray et al., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, **128**, 459-466.

[50] D. Marchal and B. Demé, *Journal of Applied Crystallography*, 2003, **36**, 713-717.

[51] J. C. Dore et al., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, **144**, 163-170.

[52] R. E. Benfield, J. C. Dore, D. Grandjean and M. Kröll, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **362**, 48.

2.1 Diffusion aux Petits Angles

Les mesures de DNPA ont été réalisées sur les spectromètres PAXY, PAXE et PACE du Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) rattaché au réacteur Orphée (puissance 14 MW) sur le centre du CEA de Saclay. Généralement, plusieurs configurations (distance échantillon détecteur, longueur d'onde) ont été utilisées pour couvrir une gamme de Q allant de $3.4 \cdot 10^{-3}$ à 0.45 \AA^{-1} . Les expériences de DXPA ont été réalisées sur le spectromètre ID1 de l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF) de Grenoble. L'énergie du faisceau incident étant de 20 keV, les mesures ont été faites avec trois distances échantillon détecteur, respectivement 0.5 m, 1.5 m et 4.2 m, pour couvrir une gamme de Q allant de 10^{-2} à 0.23 \AA^{-1} .

Pour les deux techniques, les membranes d'alumine ont été orientées pour que la surface soit perpendiculaire au faisceau incident (i.e. l'axe des pores se situe le long du faisceau incident). Les alumines poreuses sont des systèmes fortement anisotropes et les mesures de diffusion sont très sensibles à l'orientation des membranes. Si la membrane est parfaitement orientée perpendiculairement au faisceau incident, la figure de diffusion, observée au niveau du détecteur, est parfaitement isotrope, alors que si la membrane est légèrement inclinée, la figure de diffusion est fortement anisotrope (FIG. 1.2.1.1).

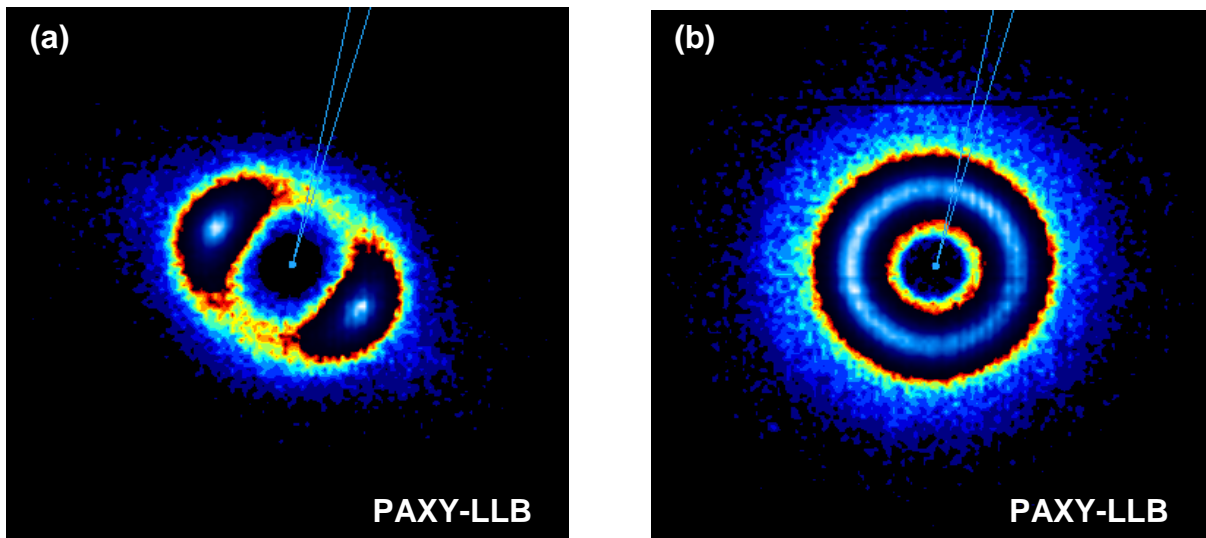


FIG. 1.2.1.1 : Spectres expérimentaux de la membrane $40V_{25^{\circ}C}_{20min_{C_2O_4H_2}}$ mesurée en DNPA (PAXY-LLB). (a) L'axe des pores de la membrane d'AAO est incliné par rapport au faisceau incident de neutron, la figure de diffusion est fortement anisotrope. (b) L'axe des pores de la membrane d'AAO est parfaitement perpendiculaire au faisceau incident, la figure de diffusion est ici parfaitement isotrope.

Après regroupement isotrope du spectre de diffusion de la membrane $40V_{25^{\circ}C}_{20min_{C_2O_4H_2}}$ (FIG. 1.2.1.1(b)), le signal présente deux pics situés respectivement à $7.3 \cdot 10^{-3}$ et $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (FIG. 1.2.1.2). L'intensité diffusée $I(Q)$ se met sous la forme générale :

$$I(Q) \approx C^2 \cdot P(Q) \cdot S(Q) \quad (1.2.1.1)$$

où C est un terme de contraste, $P(\mathbf{Q})$ le facteur de forme et $S(\mathbf{Q})$ le facteur de structure. $P(\mathbf{Q})$ est relié à la forme d'un pore alors que $S(\mathbf{Q})$ correspond à l'arrangement spatial des centres des pores. Dans le cas de la DNPA, $C = \Delta\rho$ (la différence des densités de longueurs de diffusions du système) et nous obtenons (cf. expression (A2.4.6)) :

$$I(\mathbf{Q}) \approx (\Delta\rho)^2 \cdot P(\mathbf{Q}) \cdot S(\mathbf{Q}) \quad (1.2.1.2)$$

Dans le cas de la DXPA, l'expression (1.2.1.1) se met sous la forme (cf. équation A4.2.5) :

$$I(\mathbf{Q}) \approx K^2 \cdot f(\mathbf{Q})^2 \cdot P(\mathbf{Q}) \cdot S(\mathbf{Q}) \quad (1.2.1.3)$$

où K dépend de l'amplitude du faisceau incident et de la longueur de diffusion d'un électron, et $f(\mathbf{Q})$ est le facteur de diffusion atomique.

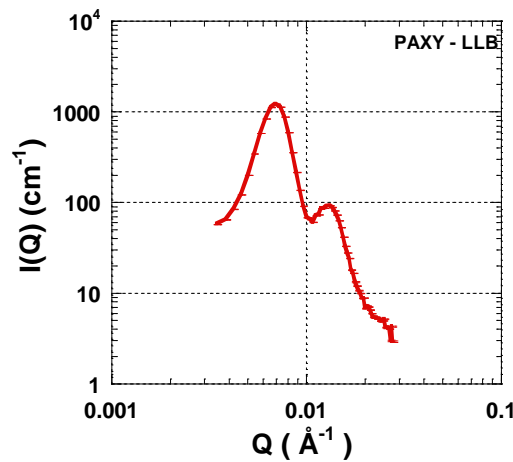


FIG. 1.2.1.2 : Spectre de DNPA de la membrane $40V_{25^{\circ}C_{20min}}_{C_2O_4H_2}$. Le signal présente deux pics situés respectivement à $7.3 \cdot 10^{-3}$ et $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

Le premier pic à $7.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ est en dehors de la gamme de Q mesurée par DXPA. Nous ne pouvons donc pas comparer directement les données de DNPA avec celles de DXPA pour la membrane $40V_{25^{\circ}C_{20min}}_{C_2O_4H_2}$. Nous choisissons plutôt de comparer les résultats pour une membrane $15V_{-5^{\circ}C_{20h}}_{H_2SO_4}$ (Fig. 1.2.1.3). Les signaux de l'intensité diffusée en DNPA et DXPA sont extrêmement similaires jusqu'à $8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Nous observons trois pics situés respectivement à $1.67 \cdot 10^{-2}$, $3.38 \cdot 10^{-2}$ et $4.9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Au-delà de $8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, un bruit de fond plat dû à la diffusion incohérente apparaît dans le signal de DNPA.

Malgré la très bonne résolution de la DXPA, les deux premiers pics ne sont que légèrement mieux définis par rapport à la DNPA. Nous notons, toutefois, une différence plus importante pour le 3^{ème} pic qui est difficile à distinguer en diffusion de neutrons. La résolution des mesures de DNPA n'est donc pas un facteur limitant dans notre étude. La DNPA présente même un atout essentiel par rapport à la DXPA : l'utilisation des propriétés de contraste. Cette propriété est importante dans la suite de l'étude du polymère confiné dans les AAO. Pour ces deux raisons (pas de limitation en résolution et propriétés de contrastes), nous avons privilégié l'analyse par DNPA.

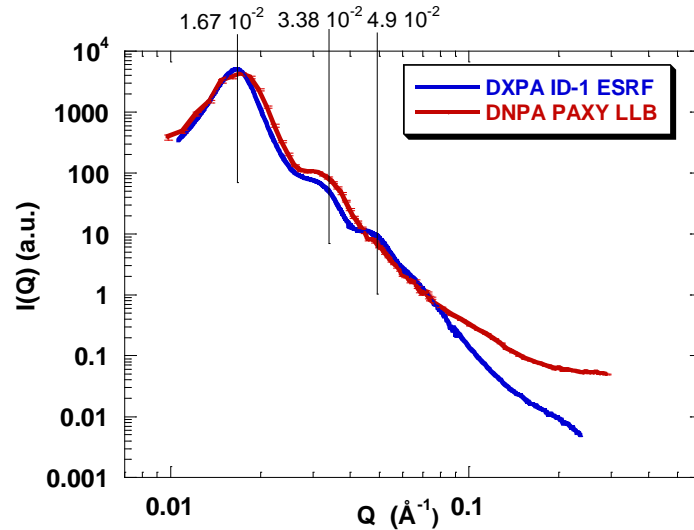


FIG. 1.2.1.3 : Spectres de DNPA (PAXY-LLB) et de DXPA (ID-1-ESRF) d'une membrane $15V_{-}5^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$. Les signaux de l'intensité diffusée en DNPA et DXPA sont extrêmement similaires jusqu'à $8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ avec trois pics situés respectivement à $1.67 \cdot 10^{-2}$, $3.38 \cdot 10^{-2}$ et $4.9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Au-delà de $8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, les spectres se distinguent notamment par le plateau d'incohérent dans le signal de DNPA.

D'après l'équation (1.2.1.1), les pics du spectre de diffusion peuvent être dus soit au facteur de forme, soit au facteur de structure, soit une combinaison des deux facteurs. La technique usuelle en DNPA pour séparer les contributions des deux facteurs lorsque nous étudions, par exemple un système colloïdal, est de diluer le système. Cette astuce n'est évidemment pas possible dans notre cas dans la mesure où notre système est solide, et nous avons dû utiliser une autre stratégie en réalisant des clichés de MEB de la surface de la membrane étudiée.

2.2 Microscopie Électronique à Balayage

2.2.1. Observation directe des AAO

Les observations de microscopie ont été réalisées à partir d'un Microscope Électronique à Balayage à Effet de Champ (FESEM, colonne Gemini 1525 Carl Zeiss) en collaboration avec Patrick Bonnaillie (CEA/DEN/DMN/SRMP).

Les clichés de microscopie nous permettent d'observer directement la morphologie des membranes. L'observation de la surface (FIG. 1.2.2.1 (a)) nous permet d'accéder au diamètre moyen des pores, et à la distance moyenne entre deux pores. Pour avoir accès à la profondeur des canaux, il est nécessaire, avant de procéder à l'observation, de couler la membrane dans une résine conductrice et de la polir (FIG. 1.2.2.1 (a)). L'échantillon de référence $40V_{25^{\circ}C_{20min_{C_2O_4H_2}}$ présente les paramètres morphologiques suivants : $D_p = 50 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$, $D_{int} = 92 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ $L_c = 3.4 \text{ }\mu\text{m}$.

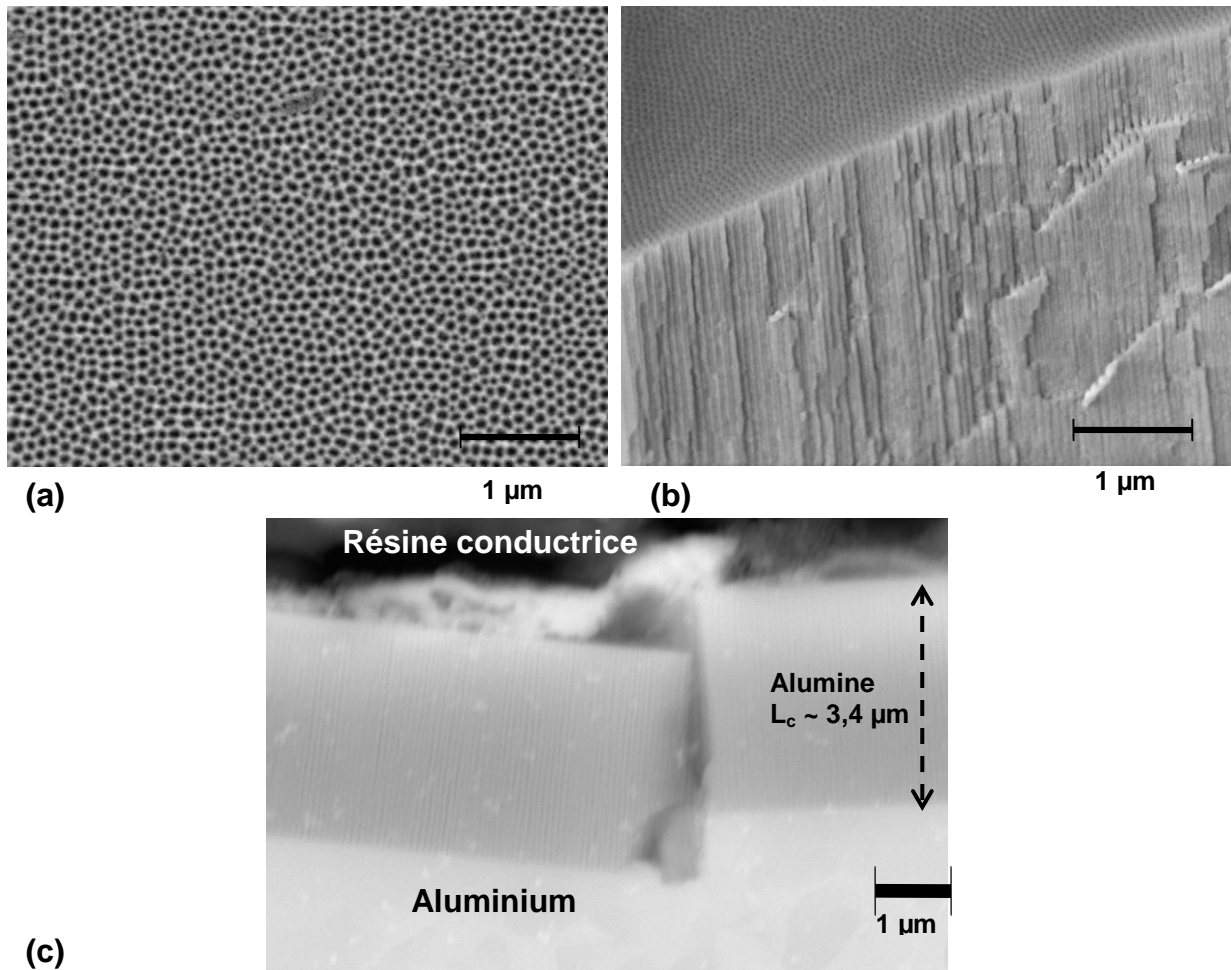


FIG. 1.2.2.1 : Image MEB de la membrane $40V_{25^{\circ}C_{20min_{C_2O_4H_2}}$. (a) Vue de la surface : D_p moyen = 50 nm D_{int} moyen = 118 nm. (b) Vue 3D montrant l'alignement macroscopique des pores cylindriques dans le cœur de la membrane. (c) Vue latérale : la membrane est coulée dans résine conductrice et polie sur la tranche. La profondeur des canaux d'alumine est de 3.4 μm .

L'observation de la couche barrière est difficile avec un FESEM, nous utilisons généralement la Microscopie Électronique en Transmission (TEM) (FIG. 1.2.2.2). L'épaisseur de la couche barrière est fonction de la tension appliquée et varie entre 1 et 1.25 $nm.V^{-1}$ en fonction de l'électrolyte utilisé [6]. Dans cette analyse, l'influence de l'anodisation sur L_b n'est pas un paramètre essentiel sur la morphologie finale de la membrane et n'a donc pas été étudiée.

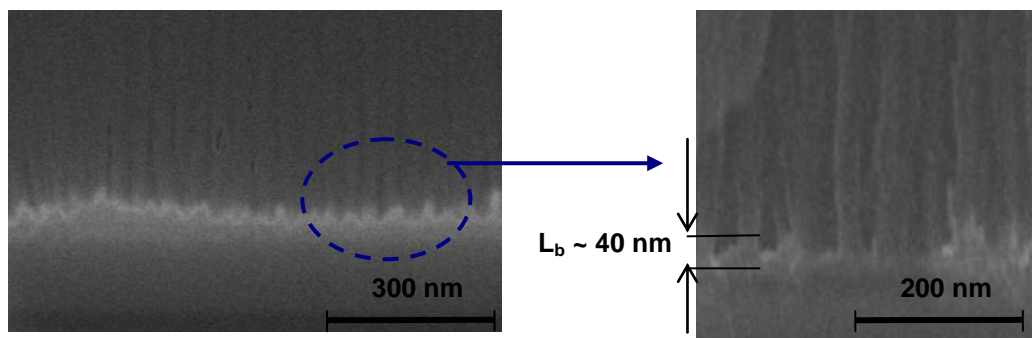
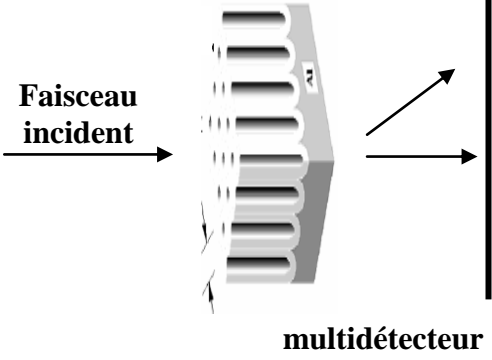
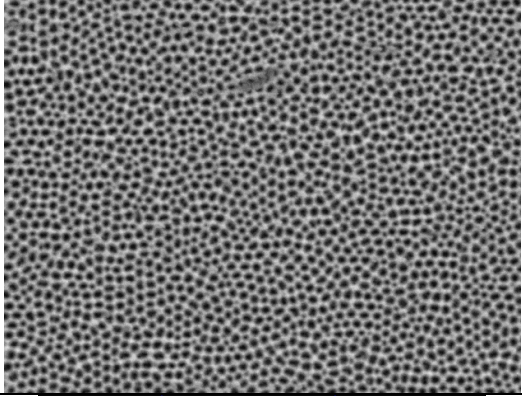
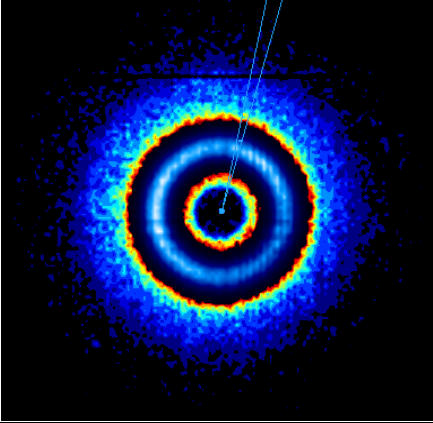
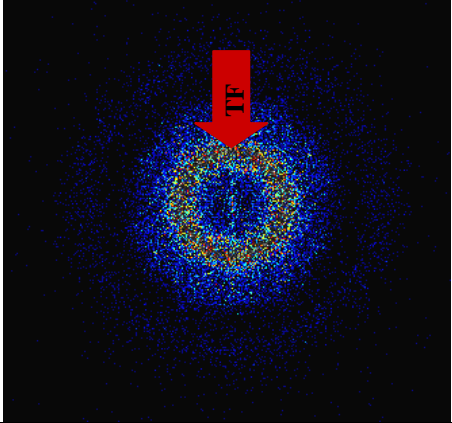
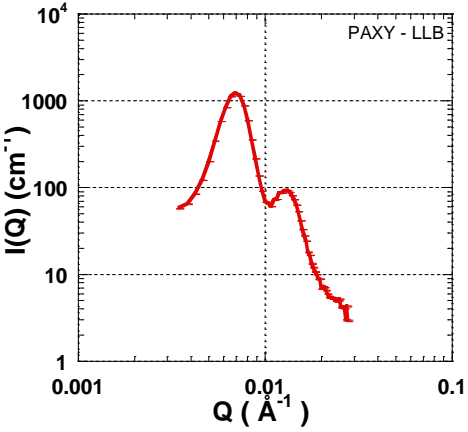
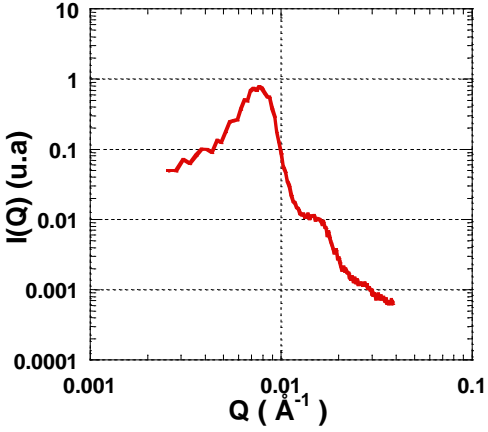


FIG. 1.2.2.2 : Clichés de TEM de la membrane $40V_{25^{\circ}C_{20min_{C_2O_4H_2}}$ réalisés au LETI par Frédéric Gaillard (CEA/DRT/D2NT/LBE). L'épaisseur de la couche barrière est de l'ordre de 40 nm.

2.2.2. Couplage de la diffusion aux petits angles et de la microscopie

Le Tableau 1.2.2.1 compare des résultats de MEB et de diffusion aux petits angles (DNPA ou DXPA). La transformé de Fourier (TF) de l'image MEB est semblable au spectre 2D de DNPA avec une série d'anneaux isotropes centrés sur l'origine. Après regroupement isotrope, nous aboutissons, dans les deux cas, au signal $I(Q)$. Les deux spectres sont très semblables avec les deux pics aux mêmes Q .

Tableau 1.2.2.1 : Comparaison des résultats de diffusion et de microscopie. La transformé de Fourier de l'image MEB est semblable au spectre 2D de diffusion. Après regroupement isotrope, nous aboutissons au signal de l'intensité en fonction de Q . Dans les deux cas, $I(Q)$ présente les deux pics à $7.3 \cdot 10^{-3}$ et $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

	Techniques de diffusion	Analyse d'image MEB
Espace réel		
Espace réciproque		
Regroupement isotrope		

2.3 Traitement d'image

Dans le cas de l'analyse de l'image MEB, nous pouvons aller plus loin et séparer les facteurs de forme et de structure. Le principe est détaillé FIG. 1.2.3.1. Nous repérons les pores sur l'image MEB initiale (a). À partir de la position du centre des pores, nous créons une nouvelle image (b). Dans l'espace réel, l'image MEB (a) est équivalente à la convolution d'un pore par le centre des pores. Dans l'espace réciproque, $I(\mathbf{Q})$ est obtenu après regroupement isotrope de la T.F. de l'image MEB (a) (cf. Tableau 1.2.2.1) et le facteur de structure $S(\mathbf{Q})$ est obtenu après regroupement isotrope la T.F. de l'image du centre des pores (b).

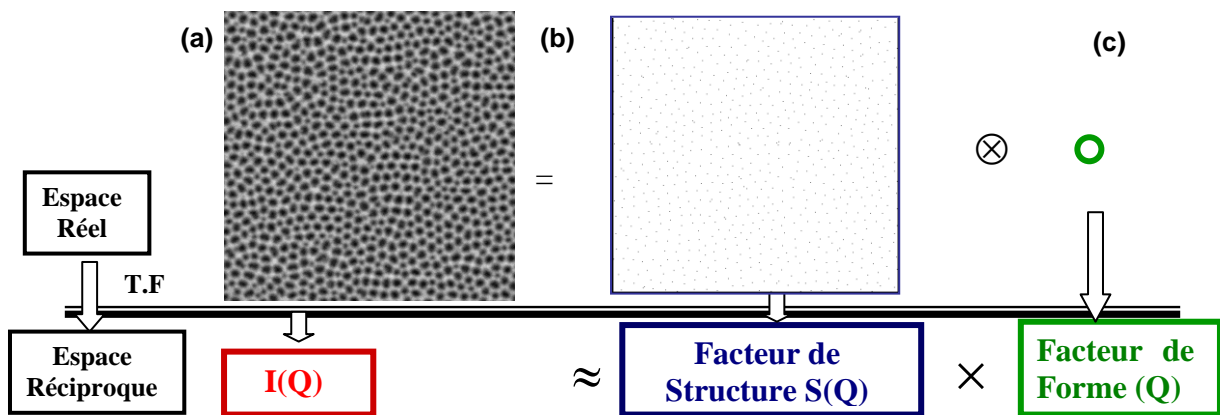


FIG. 1.2.3.1 : Dans l'espace réel, l'image MEB (a) est équivalente à la convolution d'un pore (c) par le centre des pores (b). Dans l'espace réciproque, $S(\mathbf{Q})$ est obtenu après regroupement isotrope de la T.F. de l'image (b) et $I(\mathbf{Q})$ est obtenu après regroupement isotrope de la T.F. de l'image MEB (a).

En appliquant la relation (1.2.1.1), nous obtenons $P(\mathbf{Q})$ en effectuant le rapport $I(\mathbf{Q})/S(\mathbf{Q})$. Cette analyse nous permet de séparer les facteurs de forme et de structure (FIG. 1.2.3.2).

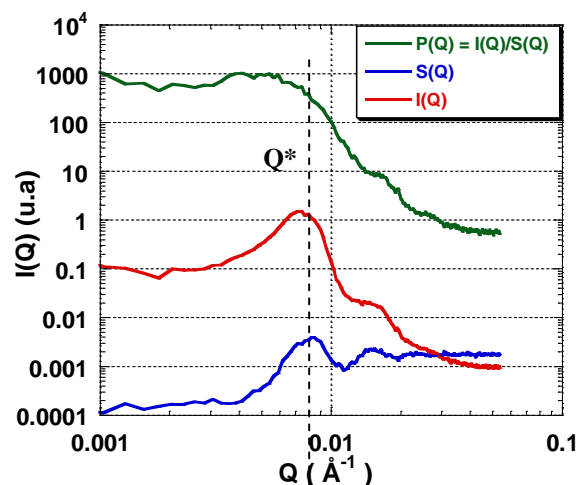


FIG. 1.2.3.2 : $I(\mathbf{Q})$ est issu de l'image MEB et $S(\mathbf{Q})$ est issu de l'image du centre des pores. $S(\mathbf{Q})$ présente une forme caractéristique de facteur de structure de liquide. En appliquant la relation (1.2.1.1), $P(\mathbf{Q}) \sim I(\mathbf{Q})/S(\mathbf{Q})$. La position du premier pic Q^* , essentiellement due au facteur de structure, permet de mesurer la distance inter-pores $D_{\text{int}} = 2\pi / Q^*$.

Le premier pic à Q^* est essentiellement dû à la contribution du facteur de structure à partir duquel nous estimons directement la distance inter-pores par la relation $D_{\text{int}} \approx 2\pi / Q^*$. La valeur de $D_{\text{int}} \approx 86$ nm estimée par DNPA, pour la membrane $40V_25^\circ C_20min_C_2O_4H_2$, est proche de celle évaluée par observation directe par MEB où $D_{\text{int}} \approx 92$ nm. La différence entre ces deux valeurs permet d'estimer la barre d'erreur sur la distance inter-pores.

2.3.1. Traitement statistique

La séparation des deux facteurs $S(\mathbf{Q})$ et $P(\mathbf{Q})$ nous permet de procéder à un traitement statistique des paramètres clefs de la morphologie.

2.3.1.1. Facteur de structure

Pour décrire le facteur de structure, nous utilisons un modèle de Percus-Yevick généralement utilisé pour décrire l'interaction de sphère dure [53]. $S(\mathbf{Q})$ peut alors s'exprimer à partir du diamètre de la sphère dure D_s et de la compacité du système η sous la forme [54] :

$$S(\mathbf{Q}) = K(1 - nc(\mathbf{Q}D_s))^{-1} \quad (1.2.3.1)$$

où K est une constante, n le nombre densité, $c(\mathbf{Q}D_s)$ est la fonction de distribution radiale :

$$c(\mathbf{Q}D_s) = -4\pi D_s^3 \int_0^1 x^2 \frac{\sin(\mathbf{Q}D_s x)}{x \mathbf{Q}D_s} (\alpha + \beta x + \gamma x^2) \quad (1.2.3.2)$$

$$\begin{aligned} \eta &= (\pi/6)n D_s^3 \\ \alpha &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \text{avec } \beta &= 6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \gamma &= (\eta/2)(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \end{aligned} \quad (1.2.3.3)$$

Dans le cas des AAO, l'arrangement spatial des pores est assimilable à une distribution de disques (2D). Nous ajustons néanmoins le facteur de structure obtenu par regroupement isotrope de la T.F. de l'image du centre des pores par un modèle de sphère dure où $D_s = D_{\text{int}}$.

L'ajustement de $S(\mathbf{Q})$, Fig. 1.2.3.3, permet d'extraire $\eta \approx 0,4$ et $D_{\text{int}} \approx 81$ nm. L'utilisation du modèle de sphère dure est justifiée, à posteriori, dans la mesure où la compacité de notre système est inférieure à 0.5 et qu'il n'y a pas de différence significative entre une fonction de type Percus-Yevick pour un modèle de sphères dures et celui de disques pour $\eta < 0.5$ [55]. La valeur de D_{int} extraite par l'analyse de $S(\mathbf{Q})$ est en accord avec celle évaluée par la position du premier pic des spectres de DNPA et de MEB.

[53] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Physical Review*, 1958, **110** (1), 1-13.

[54] N. W. Ashcroft and J. Lekner, *Physical Review*, 1966, **145** (1), 83-90.

[55] Y. Rosenfeld, *Physical Review A*, 1990, **42** (10), 5978-5989.

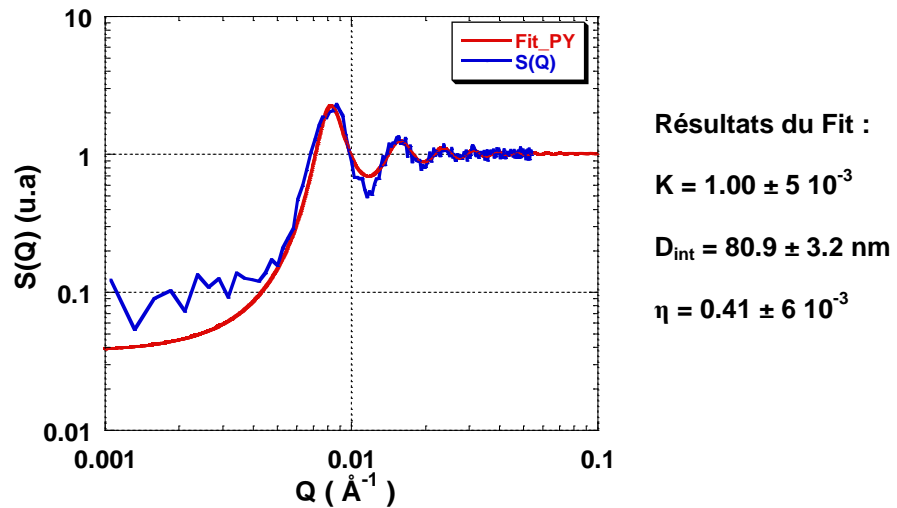


FIG. 1.2.3.3 : $S(Q)$ est issu de l'image du centre des pores et le fit est obtenu par une fonction de type Percus - Yevick dans un modèle de sphère dure. De cet ajustement, nous obtenons $D_{\text{int}} = 80.9 \pm 3 \text{ nm}$ et $\eta = 0.4 \pm 6 \cdot 10^{-3}$.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'échantillon $40V_{25^\circ C_{20min}}C_2O_4H_2$ sont celles qui permettent d'aboutir à un arrangement de type hexagonal [43]. En présence d'un arrangement hexagonal, le facteur de structure est constitué d'une série de pics situés à Q^* , $Q^* \cdot \sqrt{3}$, $2 \cdot Q^*$, $Q^* \cdot \sqrt{7}$, $Q^* \cdot \sqrt{9}$, $Q^* \cdot \sqrt{12}$ (Q^* est la position du premier pic). En superposant sur la représentation de $S(Q)$ les pics de structures d'un réseau hexagonal (FIG. 1.2.3.4), nous observons trois pics étalés : le 1^{er} centré sur Q^* , le 2nd qui englobe $Q^* \cdot \sqrt{3}$ et $2 \cdot Q^*$ et le 3^{ème} qui s'étale de $Q^* \cdot \sqrt{7}$ à $Q^* \cdot \sqrt{12}$. Le manque de « résolution » est aussi probablement imputable à un élargissement des pics dû à la taille finie de l'image MEB. L'arrangement hexagonal de la membrane est donc imparfait.

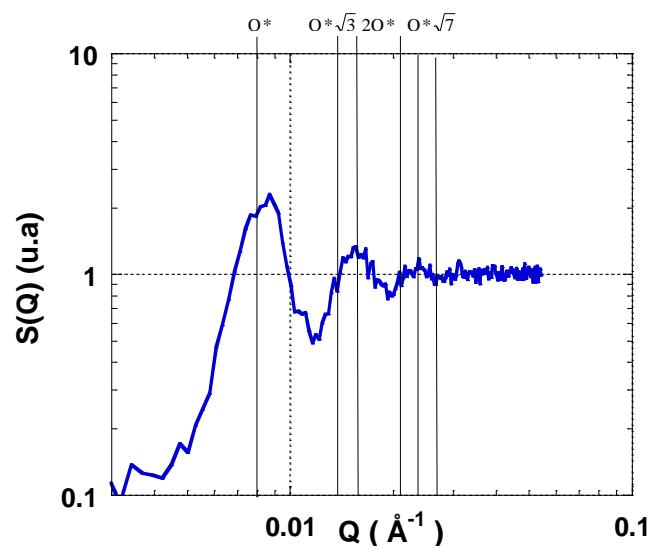


FIG. 1.2.3.4 : Représentation de $S(Q)$ et des positions des pics attendus dans un arrangement hexagonal à Q^* , $Q^* \cdot \sqrt{3}$, $2Q^*$, $Q^* \cdot \sqrt{7}$, $Q^* \cdot \sqrt{9}$, $Q^* \cdot \sqrt{12}$ (Q^* est la position du premier pic). Nous observons ici trois pics élargis : le 1^{er} à Q^* , le 2nd qui contient $Q^* \cdot \sqrt{3}$ et $2Q^*$ et le 3^{ème} qui contient $Q^* \cdot \sqrt{7}$, $Q^* \cdot \sqrt{9}$ et $Q^* \cdot \sqrt{12}$. L'arrangement hexagonal de la membrane est imparfait du fait d'une polydispersité de D_{int} , et une distribution d'orientation.

L'imperfection du réseau hexagonal explique le fait que le spectre 2D de DNPA soit isotrope. En effet le spectre de diffusion d'un réseau parfaitement hexagonal est constitué de 6 spots répartis de façon hexagonale, alors que dans notre cas nous obtenons des anneaux. En plus de ce désordre orientationnel, la polydispersité de D_{int} se manifeste par des pics étalés. Il ne s'agit pas d'un problème de résolution du spectromètre mais bien d'une propriété de l'échantillon, dans la mesure où une mesure par DXPA aboutie au même résultat (partie 1.2.1).

2.3.1.2. Facteur de forme

Le facteur de structure est déterminé à l'aide d'une fonction d'Airy qui décrit la figure de diffusion par un trou circulaire, ici un pore :

$$P_{\text{airy}}(\mathbf{Q}) = \left[2 \frac{J_1(\mathbf{Q}R_p)}{\mathbf{Q}R_p} \right]^2 \quad (1.2.3.4)$$

où J_1 est la fonction de Bessel cylindrique de première espèce d'ordre 1.

Pour prendre un compte les effets de polydispersité du rayon des pores, nous considérons une distribution normale de rayons d'écart type σ (FIG. 1.2.3.5 (a)) :

$$f(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{R-R_p}{\sigma}\right)^2\right) \quad (1.2.3.5)$$

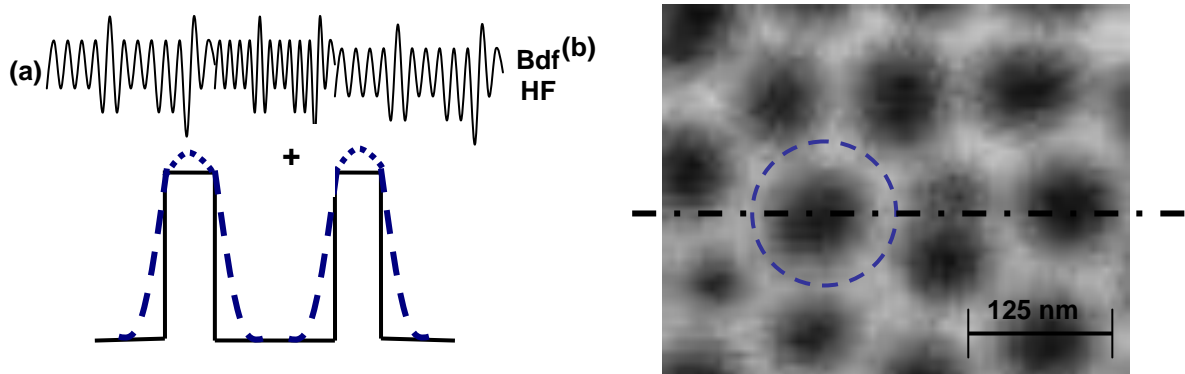


FIG. 1.2.3.5 : (a) Schéma en coupe du profil de densité de l'image MEB auquel il est nécessaire d'ajouter un bruit de fond de haute fréquence lié à la qualité de l'image MEB. Le profil idéal est représenté en noir, la fluctuation de densité est représentée en bleu. (b) Zoom de l'image MEB de la membrane $40V_{25^\circ C_{20min_{C_2O_4H_2}}$ utilisée pour le traitement d'image. Nous observons la présence d'une auréole autour des pores. Cette fluctuation de densité est assimilée à une gaussienne de d'écart type χ .

En réalisant un zoom de l'image MEB (FIG. 1.2.3.5 (b)), nous observons une auréole autour des pores. Cette fluctuation de densité locale est assimilée à une gaussienne d'écart type χ :

$$f_\chi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\chi\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\mathbf{Q}}{\chi}\right)^2\right) \quad (1.2.3.6)$$

Il s'agit d'une convolution dans l'espace réel qui se traduit par un produit dans l'espace réciproque. Il est également nécessaire d'ajouter un bruit de fond gaussien de haute fréquence lié à la qualité de l'image MEB qui prend la forme dans l'espace réciproque d'une gaussienne très étalée (FIG. 1.2.3.5 (a)).

Au final, l'expression utilisée pour l'ajustement du facteur de forme se met sous la forme :

$$P(Q) = K \left(\left(\int P_{\text{airy}}(Q) \cdot f(R) \cdot dR \right) * f_{\chi}(Q) \right) + \text{bdf} \quad (1.2.3.7)$$

L'ajustement de $P(Q)$, représenté FIG. 1.2.3.6, nous permet entre autre d'extraire le rayon moyen des pores $R_p \approx 28.6$ nm et l'écart type $\sigma \approx 2.6$ nm (cf. FIG. 1.2.3.6 (b)).

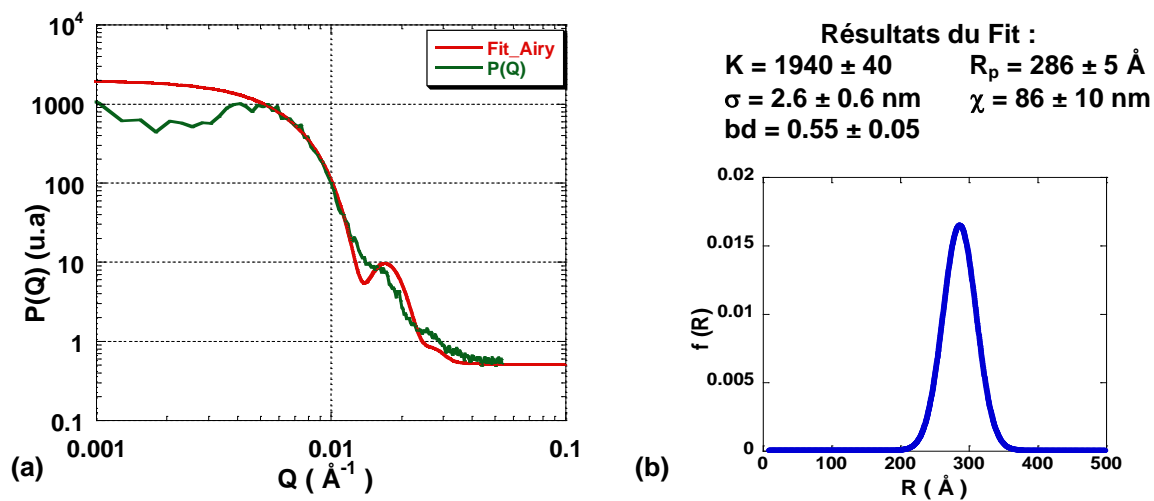


FIG. 1.2.3.6 : (a) $P(Q)$ issu du rapport $I(Q)/S(Q)$ et le fit est obtenu par une fonction d'Airy en considérant une distribution normale de rayons et en prenant en compte les fluctuations de l'image MEB. De cet ajustement, nous obtenons $R_p \approx 28.6$ nm et l'écart type $\sigma \approx 2.6$ nm. (b) Distribution gaussienne centrée sur $R_p = 28.6$ nm et $\sigma = 2.6$ nm.

2.3.2. Effets d'orientations

Lors d'une expérience de diffusion, lorsque l'axe de la membrane est parfaitement orienté perpendiculairement au faisceau incident, le spectre de diffusion est isotrope (FIG. 1.2.1.1 (b)). Après regroupement circulaire nous obtenons une pente en Q^{-3} dans la gamme de Q intermédiaire comprise ici entre $6 \cdot 10^{-2}$ et $1.7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ (FIG. 1.2.3.7 (a)). Cette dépendance en loi de puissance, attendue dans le cas d'une fonction d'Airy, est graphiquement mise en évidence par la présence d'un plateau dans la représentation $I \cdot Q^3$ en fonction de Q (FIG. 1.2.3.7 (b)).

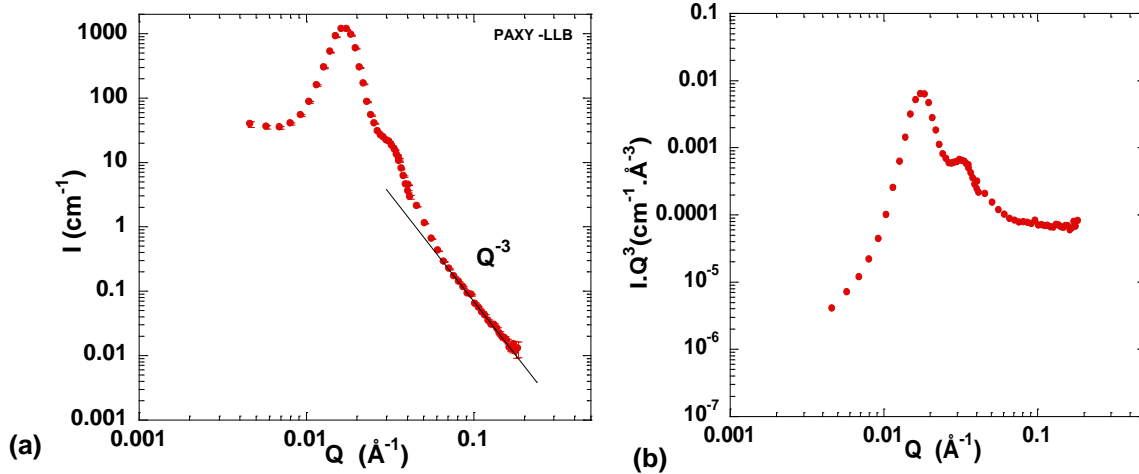


FIG. 1.2.3.7 : Axe de la membrane parfaitement orienté perpendiculairement au faisceau incident : (a) $I(Q)$ mesurée en DNPA pour la membrane $15V_{-5^{\circ}C_{H_2SO_4}}$. (b) Pour mettre en évidence la loi de puissance en Q^{-3} dans le domaine intermédiaire, nous représentons $I \cdot Q^3$ en fonction de Q pour faire ressortir un plateau. Cette loi de puissance est en parfait accord avec la dépendance asymptotique du signal de diffusion dans une fonction d'Airy.

Par contre, si l'axe de la membrane n'est pas parfaitement orienté perpendiculairement au faisceau incident, le spectre de diffusion est anisotrope (FIG. 1.2.1.1 (a)) et après groupement nous obtenons une pente en Q^{-5} dans une gamme de Q intermédiaire (FIG. 1.2.3.8). Dans ce cas, nous devons considérer le facteur de forme d'un trou mais d'un cylindre orienté [56] :

$$P(Q, \alpha) = \left(\frac{\sin(QH \cos(\alpha))}{QH \cos(\alpha)} \frac{2J_1(QR_p \sin(\alpha))}{QR_p \sin(\alpha)} \right)^2 \quad (1.2.3.8)$$

H est la demi longueur du cylindre, R_p son rayon, α est l'angle entre l'axe du cylindre et Q .

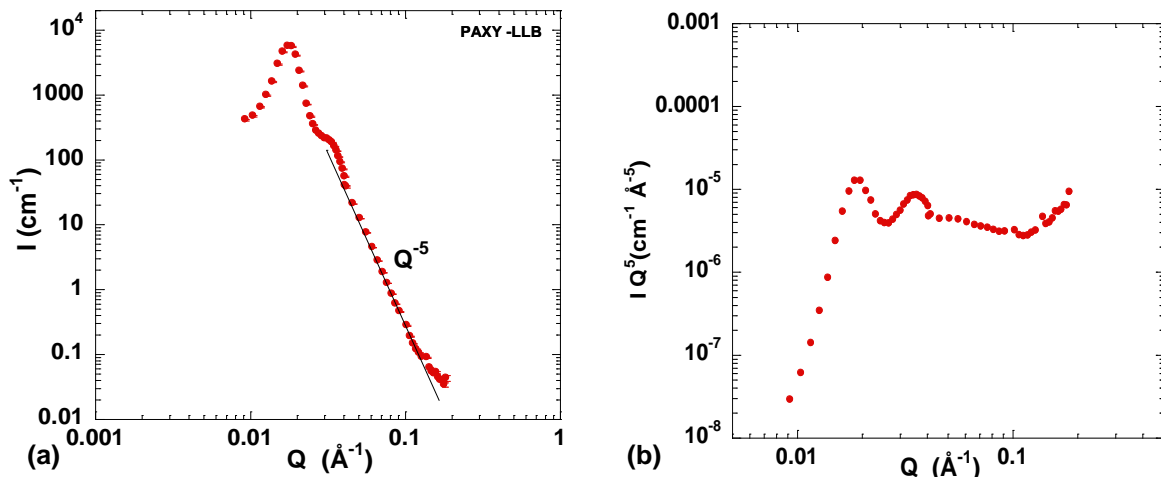


FIG. 1.2.3.8 : Axe de la membrane incliné d'un angle $(\pi/2 - \alpha)$ par rapport au faisceau incident : (a) $I(Q)$ mesurée en DNPA pour la membrane $15V_{-5^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$. (b) Pour mettre en évidence la loi de puissance en Q^{-5} dans le domaine intermédiaire, nous représentons $I \cdot Q^5$ en fonction de Q . La remontée observée à grands Q est due à une contribution de l'incohérent de la membrane.

[56] J.-P. Cotton, *Journal de Physique IV*, 1999, **9**, 21-49.

L'exposant de la loi de puissance dans le domaine intermédiaire est donc très sensible à l'orientation des membranes. Les deux cas limites où $\alpha = 3$ (cas isotrope) ou $\alpha = 5$ (cas anisotrope) sont résumés FIG. 1.2.3.9. La représentation des facteurs de formes d'un trou et d'un cylindre orienté (FIG. 1.2.3.9 (b)) montrent que le moindre défaut d'alignement de la membrane par rapport au faisceau incident, et ce même de 1° , suffit à modifier l'exposant α de 3 à 5.

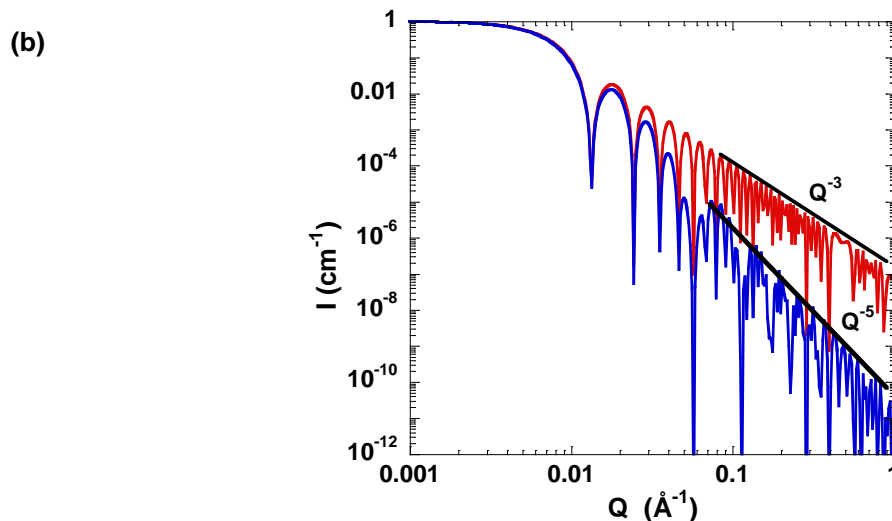
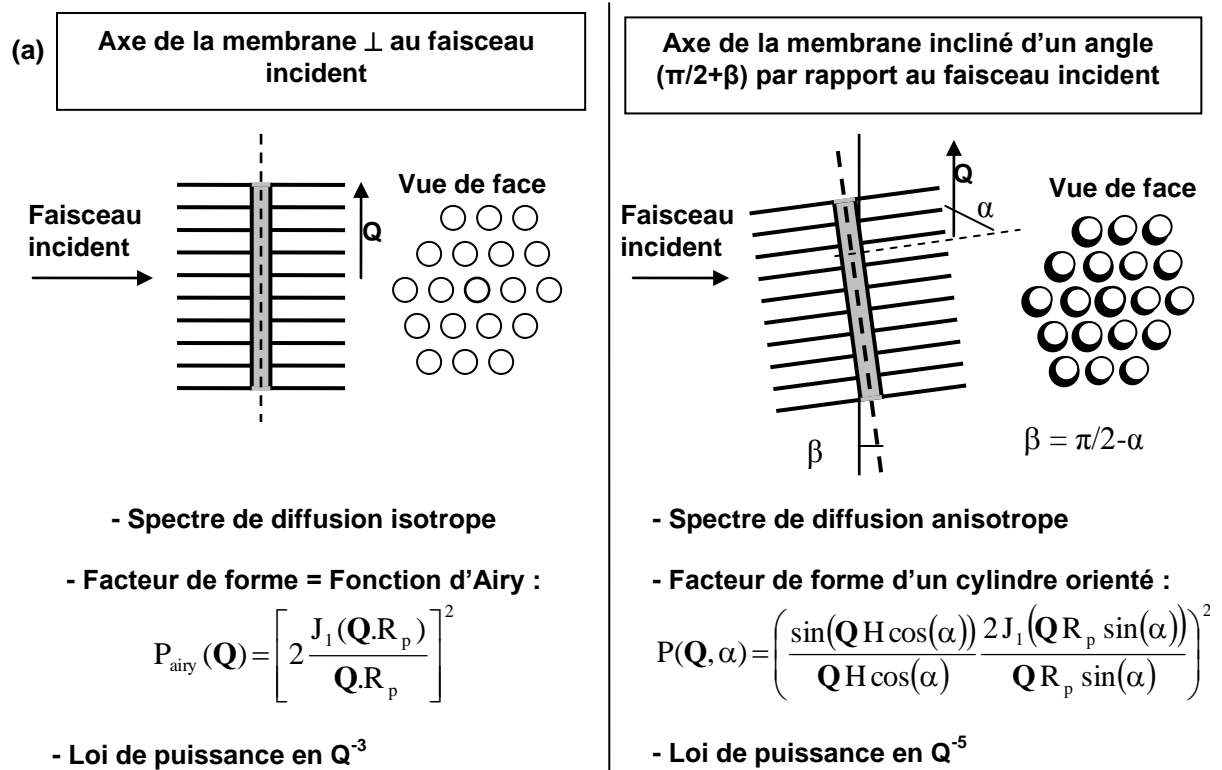


FIG. 1.2.3.9 : (a) Comparaison des spectres de diffusion entre le cas où l'axe de la membrane est parfaitement perpendiculaire au faisceau incident (diffusion isotrope et loi de puissance en Q^{-3}) et le cas où l'axe de la membrane est incliné par rapport au faisceau incident (diffusion anisotrope et loi de puissance en Q^{-5}). (b) Représentation des facteurs de forme d'un trou de rayon $R_p = 28.6 \text{ nm}$, et d'un cylindre de même rayon et de longueur $L_c = 2 H = 600 \text{ }\mu\text{m}$ et incliné d'un angle $\beta = 1^\circ$ par rapport à l'axe de la membrane.

Pour prendre en compte ces effets d'orientation, il est nécessaire d'adapter le modèle précédent. En première approximation, nous modifions simplement $P_{\text{airy}}(\mathbf{Q})$ par $P(\mathbf{Q}, \alpha)$ pour un cylindre orienté et l'intensité se met sous la forme suivante :

$$I(\mathbf{Q}) = K S_{\text{py}}(\mathbf{Q}) P(\mathbf{Q}, \alpha) \quad (1.2.3.9)$$

L'ajustement des données expérimentales par ce modèle est satisfaisant (FIG. 1.2.3.10). Bien que le premier pic soit sous estimé, les deux oscillations suivantes ainsi que la pente sont bien ajustés par la relation (1.2.3.9). En toute rigueur il faudrait prendre en compte les effets d'orientation pour le facteur de structure. Toutefois, ce modèle simplifié permet d'extraire l'ensemble des paramètres essentiels de notre système.

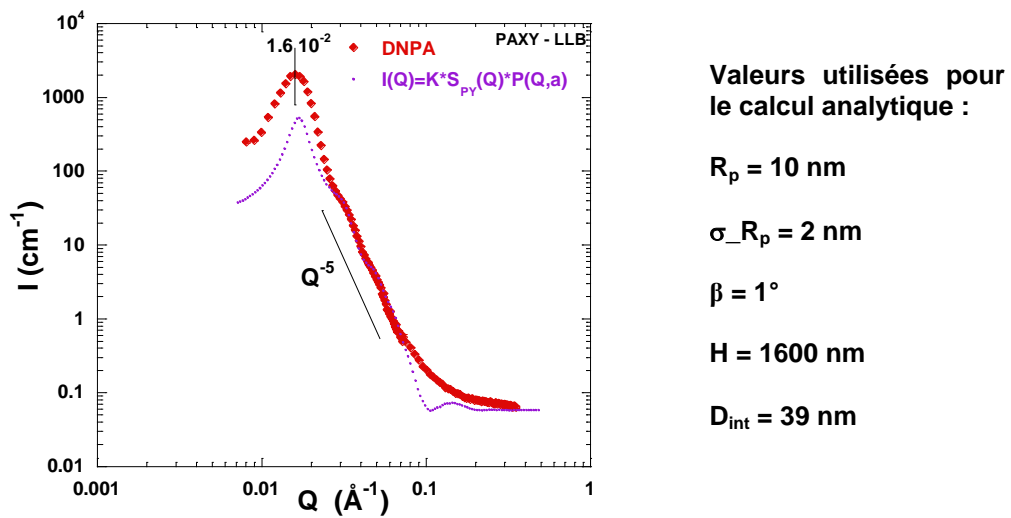


FIG. 1.2.3.10 : $I(\mathbf{Q})$ expérimental et estimé par le modèle de cylindres orientés pour une membrane 15V_5°C_20h_H₂SO₄. Les grandeurs obtenus par l'ajustement du modèle avec une inclinaison de la membrane de 1° par rapport au faisceau incident sont en accord avec ceux évaluée par MEB $D_{\text{int}} \approx 39 \text{ nm}$ $D_p \approx 20 \text{ nm}$.

2.3.3. Surface spécifique

Dans le cas de système poreux désordonnés, et en particulier si les interfaces sont nettes (par opposition à rugueuses), l'intensité diffusée est donnée par la loi de Porod dans le régime intermédiaire $QR_p > 1$ [57] :

$$I(\mathbf{Q}) = \Delta\rho^2 \frac{2\pi}{Q^4} S_v \quad (1.2.3.10)$$

avec S_v l'aire spécifique (aire par unité de volume) des interfaces.

En comparant les spectres 2D de diffusion d'une membrane dont l'axe est orienté perpendiculairement au faisceau incident et une poudre obtenue par broyage de la même membrane, nous observons respectivement un anneau isotrope et un anneau avec plusieurs spots (partie 1.2.3.1.1) (FIG. 1.2.3.11).

[57] G. Porod, *Kolloid-Z*, 1951, **124**, 83.

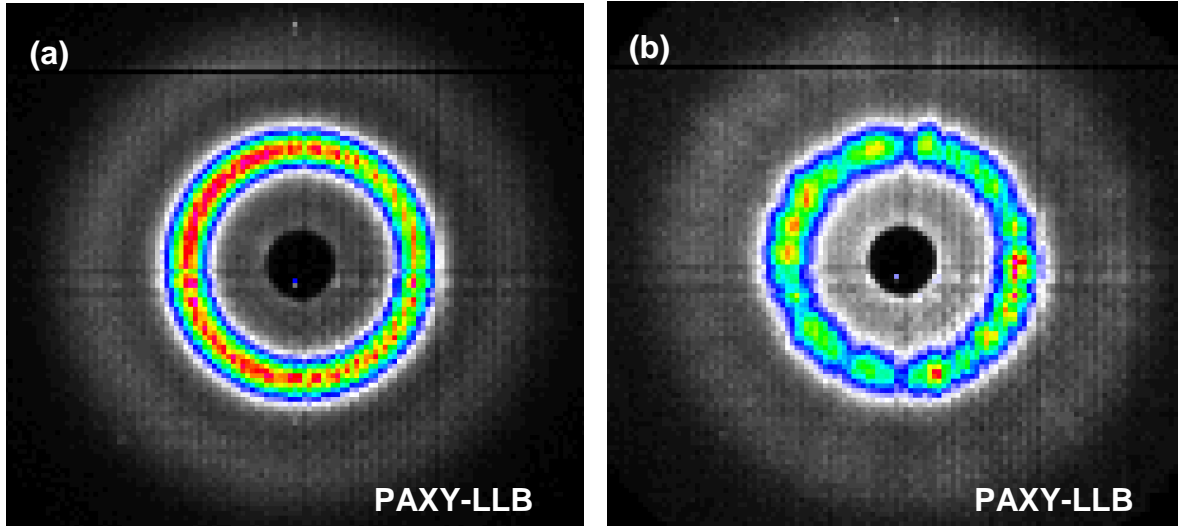


FIG. 1.2.3.11 : Spectres 2D de la membrane $20V_{-10^{\circ}C_{H_2SO_4}}$ mesurée en DNPA (PAXY-LLB). (a) L'axe de la membrane est perpendiculaire au faisceau incident. (b) Spectre obtenu à partir d'une poudre de la même membrane.

Après regroupement circulaire du spectre 2D de la poudre, nous aboutissons, dans le domaine intermédiaire, à la dépendance attendue en Q^{-4} décrite par la relation (1.2.3.10) et caractéristique des interfaces nettes orientées aléatoirement (FIG. 1.2.3.12).

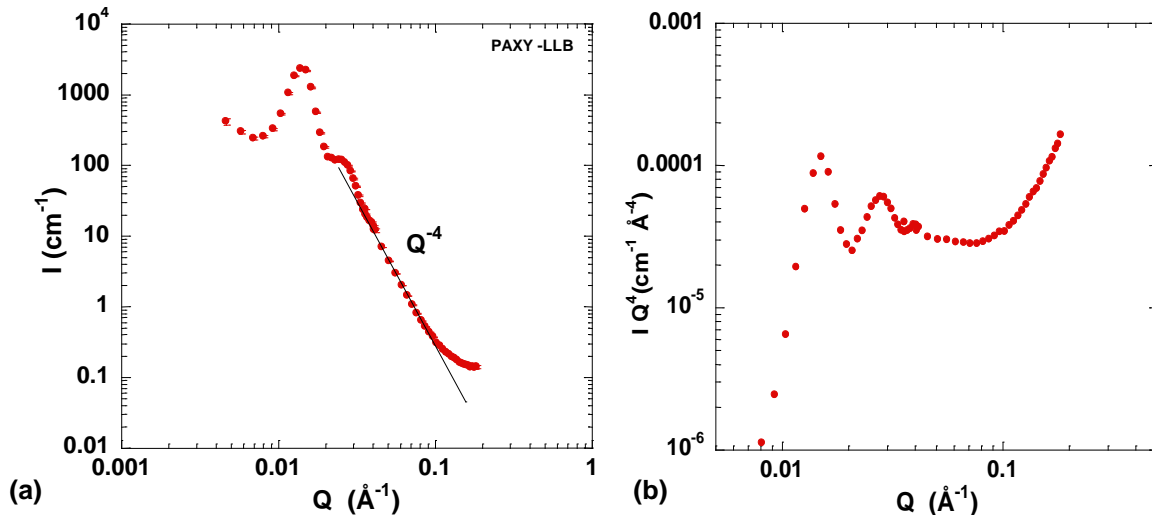


FIG. 1.2.3.12 : poudre d'alumine poreuse : (a) $I(Q)$ mesurée en DNPA pour la membrane $20V_{-10^{\circ}C_{H_2SO_4}}$ broyée. (b) Pour mettre en évidence la pente en Q^{-4} dans le domaine intermédiaire, nous représentons $I \cdot Q^4$ en fonction de Q pour faire ressortir un plateau. La remontée observée à grands Q est due à l'incohérent.

A partir de la mesure de la poudre d'alumine par DNPA (FIG. 1.2.3.12), nous déterminons la surface spécifique. Nous estimons dans un premier temps le coefficient directeur de la pente en Q^{-4} défini par $2\pi\Delta\rho^2 S_v = 2.9 \cdot 10^{-5} \pm 0.5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-4}$. Le terme de contraste entre l'AAO et le vide est évalué par la technique de variation de contraste : $\Delta\rho = \rho_{AAO} - \rho_{vide} = 4.22 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. La mesure est détaillée partie 1.5.3. Nous aboutissons finalement à $S_v \approx 25.6 \pm 5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ et à partir de la densité de l'alumine amorphe $d_{Alumine} = 3.4 \text{ g}/\text{cm}^3$, nous obtenons à $S_v \approx 7.6 \pm 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

A partir des observations MEB et du spectre de diffusion de la membrane $20V_{-10^{\circ}C_H_2SO_4}$ (FIG. 1.2.3.13), nous obtenons $D_{int} \approx 44.8 \text{ nm}$ ($D_{int} = 2\pi / Q^*$, avec $Q^* \approx 1.44 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) $D_p \approx 28 \text{ nm}$, la porosité est de 20 % et l'épaisseur de la membrane est de l'ordre de $L_c \approx 150 \text{ }\mu\text{m}$. Nous en déduisons une concentration de pores $n_p = 3.25 \cdot 10^{14} \text{ trou/m}^2$. Finalement, nous obtenons, sur des considérations purement géométrique, $S_v \approx 28.6 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, à partir de :

$$S_v = \frac{S_{app}}{V_{app}} \left(n_p \cdot 2\pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^* L_c + 1 \right) \text{ en } (\text{m}^2/\text{cm}^3) \quad (1.2.3.11)$$

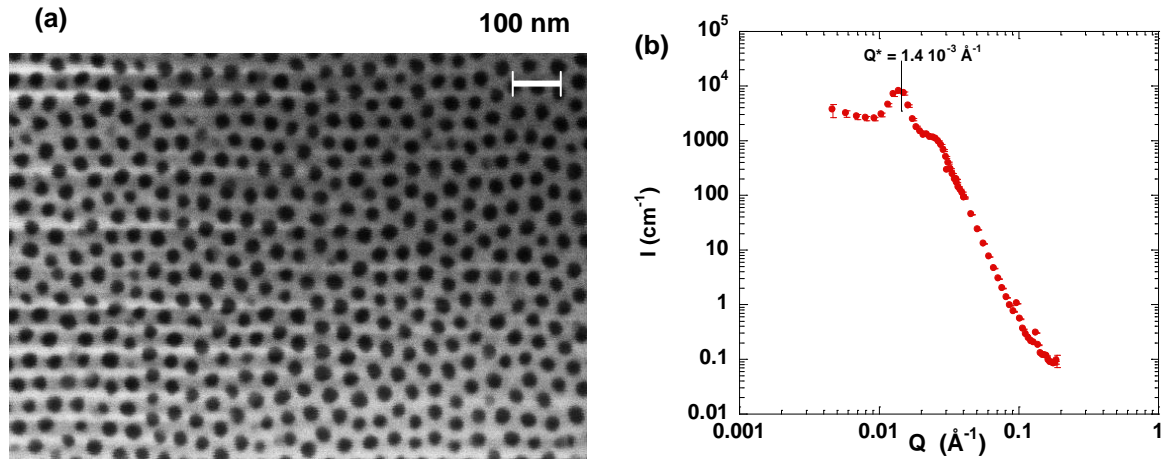


FIG. 1.2.3.13 : (a) Image MEB de la surface de la membrane $20V_{-10^{\circ}C_H_2SO_4}$. (b) $I(Q)$ pour la membrane $20V_{-10^{\circ}C_H_2SO_4}$ orientée perpendiculairement au faisceau incident.

2.4 Conclusions

De cette partie consacrée à l'analyse structurale des AAO, nous pouvons retenir que :

- les techniques de diffusion et de microscopie permettent de déterminer la même information : la structure du matériau. Toutefois, le MEB sonde uniquement la surface alors que la diffusion aux petits angles sonde l'échantillon dans son volume et ce de façon non destructive ;
- les résultats de DNPA et DXPA sont similaires en raison du relatif manque d'organisation des AAO à grande échelle. La basse résolution en DNPA n'est pas un facteur limitant pour notre étude. D'autre part, la DNPA offre la possibilité de faire varier le contraste ;
- l'analyse combinée MEB et technique de diffusion permet de séparer les facteurs de forme et de structure. Le premier pic observé dans les spectres de diffusion est directement relié à la distance inter-pores par la relation $D_{int} = 2\pi / Q^*$;
- l'orientation de la membrane a un impact important sur le spectre de diffusion. En particulier : si l'axe de la membrane est perpendiculaire au faisceau incident, le spectre est isotrope et dans le régime intermédiaire la loi de puissance varie en Q^{-3} . Pour un alignement imparfait, le spectre est anisotrope et la loi de puissance varie alors en Q^{-5} .

3. Contrôle de la morphologie

La morphologie finale (D_p , D_{int} et L_c) des AAO dépend des quatre paramètres intervenant dans l'anodisation : la nature de l'électrolyte [9,10,58], la tension d'attaque [9,11,23,36], la température [35,37,59] et enfin le temps d'attaque [28,60]. L'état de surface initial va également avoir un impact sur la vitesse d'élaboration des couches mais également sur la taille des domaines structurés de la couches poreuse [33,34,39,42]. Il est difficile de séparer les effets de la tension d'anodisation, de la température et de la nature de l'électrolyte, alors que les influences du prétraitement et de la durée d'anodisation peuvent être traitées indépendamment. Afin d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des AAO, nous avons combiné les résultats de MEB et de DNPA en nous appuyant sur l'analyse structurale décrite Partie 1.2 ci-dessus.

3.1 Influence de la nature de l'aluminium et de son traitement

Pour illustrer l'influence de la nature de l'aluminium et de son traitement, nous avons réalisé des membranes dans les mêmes conditions d'anodisation à partir de différents types d'aluminium. À partir de l'échantillon de référence $40V_{25^{\circ}C}_{20min_{C_2O_4H_2}}$, nous avons utilisé deux aluminiums : Al pur à 99.9 % épaisseur 1 mm (Prolabo) et A5 pur à 99.5 % épaisseur 1mm environ qui ont été recuit à $500^{\circ}C$ sous vide et non recuit.

Les pics de structures sont situés aux mêmes positions donc la nature de l'aluminium ainsi que le recuit n'influencent pas la structure du réseau poreux (FIG. 1.3.1.1). Le premier pic est situé en $Q \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ($D_{int} \approx 90 \text{ nm}$) et le second en $Q \approx 1.3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

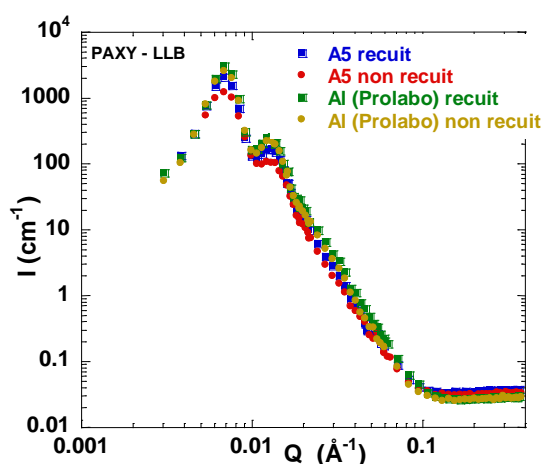


FIG. 1.3.1.1 : Spectres de diffusion DNPA de membranes $40V_{25^{\circ}C}_{20min_{C_2O_4H_2}}$ obtenues à partir d'aluminium A5 ou d'aluminium (Prolabo) recuit ou non recuit.

[58] W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nature Materials*, 2006, **5**, 741-747.

[59] G. D. Sulka and M. Jaskula, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, **6**, 3803-3811.

[60] M. T. Wu, L. C. Leu and M. H Hon, *Journal of Vacuum Science Technology*, 2004, **B22** (5), 2326-2332.

On constate, toutefois, une légère différence dans l'intensité des pics de diffusion. Or l'intensité est reliée à la quantité de matière diffusante au sein de l'échantillon et donc à l'épaisseur de la couche d'alumine poreuse. Les membranes obtenues à partir de l'aluminium Prolabo ont des spectres de diffusion similaires avec ou sans recuit et l'intensité des pics est légèrement supérieure à celles des AAO obtenus avec l'A5. La vitesse d'anodisation dépend donc de la pureté de l'aluminium et est d'autant plus importante que l'aluminium est pur ou recuit [39]. Bien que le recuit améliore de façon significative l'état de surface il n'affecte pas pour autant les paramètres morphologiques de la membrane (FIG. 1.3.1.2).

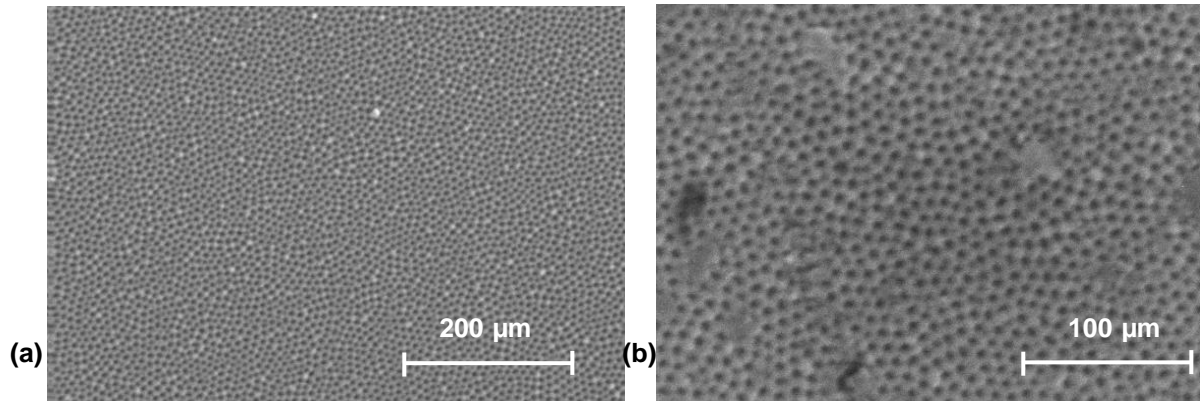


FIG. 1.3.1.2 : Image MEB des membranes 40V_25°C_20min_C₂O₄H₂ (Aluminium Prolabo) (a) recuit (b) non recuit. L'état de surface de la structure poreuse est nettement amélioré par le recuit néanmoins dans les deux cas $D_p \approx 50$ nm et $D_{int} \approx 90$ nm.

Remarque : les résultats obtenus avec l'aluminium Prolabo sont identiques à ceux obtenus avec de l'aluminium pur à 99.95 % épaisseur 0.3 mm (Merck). Pour la suite de notre étude, nous avons utilisé exclusivement de l'aluminium Merck sans recuit.

3.2 Influence de la tension d'anodisation

Un premier paramètre simple que nous pouvons faire varier dans les conditions d'anodisation est : la tension d'anodisation. À partir de l'échantillon de référence 40V_25°C_40min_C₂O₄H₂, nous réalisons une série de membranes en faisant varier le potentiel de 40 V à 10V.

La variation de la densité de courant en fonction du temps est représentée FIG. 1.3.2.1 (a) pour des membranes anodisées aux différents potentiels. Tous les graphes montrent que la densité de courant augmente rapidement au cours de la 1^{ère} minute et se stabilise ensuite. La densité de courant qui est directement reliée à la vitesse de réaction [23] est fortement affectée par la tension d'anodisation. La densité de courant et donc la vitesse d'anodisation augmente linéairement avec le potentiel appliqué FIG. 1.3.2.1 (b). En fonction de la nature de l'électrolyte, de sa concentration et de la température, l'augmentation de la densité de courant peut être exponentielle [23].

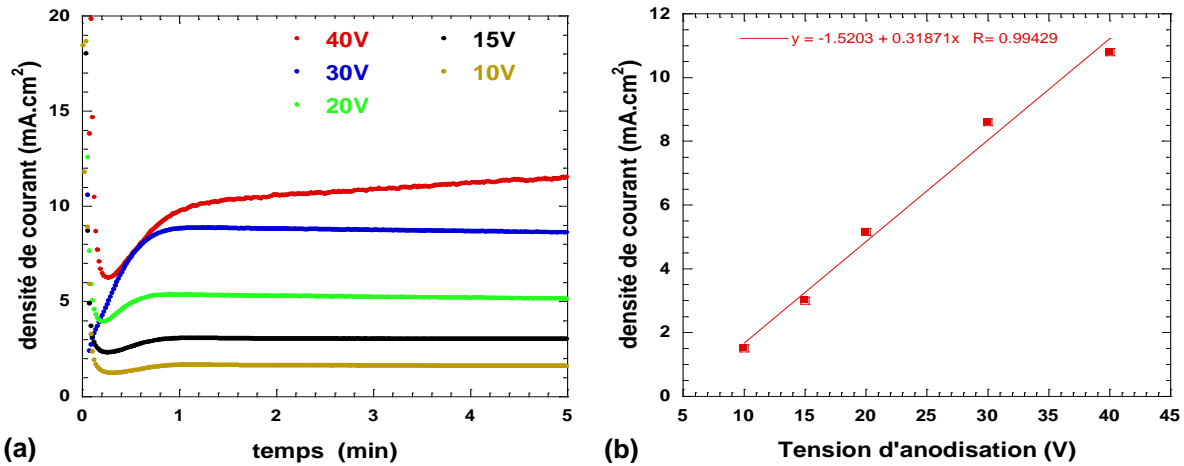


FIG. 1.3.2.1 : Variation de la densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) (a) en fonction du temps pour différents potentiels d'anodisation. La densité de courant augmente rapidement au cours de la 1^{ère} minute puis se stabilise. (b) en fonction du potentiel d'anodisation dans la phase de stabilisation. La densité de courant, et donc la vitesse d'élaboration de la membrane, varie linéairement avec le potentiel appliqué.

Les résultats de DNPA (FIG. 1.3.2.2 (a)) montrent que le premier pic Q^* est décalé vers les petits Q quand le potentiel appliqué augmente. Nous obtenons un résultat similaire en utilisant un électrolyte à base d'acide sulfurique et en faisant varier la tension d'anodisation entre 7 et 15 V (FIG. 1.3.2.2 (b)).

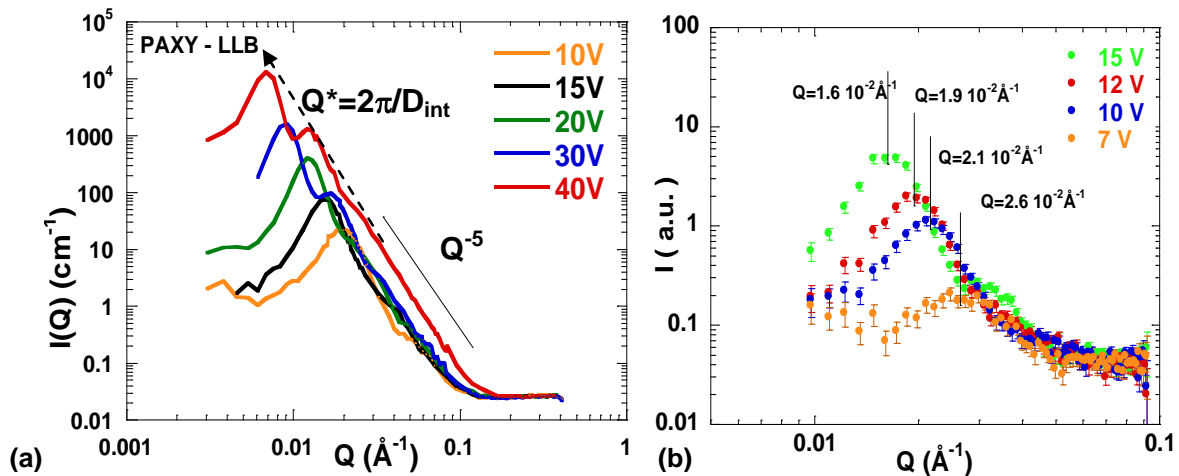


FIG. 1.3.2.2 : Influence de la tension d'anodisations (a) Spectres de DNPA pour $\text{AAO}_{25^\circ\text{C}}_{40\text{min}}_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2}$ avec le potentiel variant de 10 V à 40 V (b) Spectres de DNPA pour $\text{AAO}_{-5^\circ\text{C}}_{20\text{min}}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ en faisant varier le potentiel d'anodisation entre 7 V et 15 V. La position du premier pic Q^* est décalé vers les petits Q quand le potentiel appliqué augmente.

La position du premier pic est directement reliée à la distance inter-pores par la relation $D_{\text{int}} = 2\pi / Q^*$ (partie 1.2), nous en déduisons que D_{int} augmente linéairement avec le potentiel appliqué (FIG. 1.3.2.3 (a)) et ce quel que soit l'électrolyte utilisé. De nombreux travaux ont montré des dépendances similaires [9,11,36,58] mais avec des ajustements variant en fonction de la concentration de l'électrolyte et sa température. Toutefois, pour des conditions expérimentales fixées, D_{int} varie linéairement avec le potentiel appliqué.

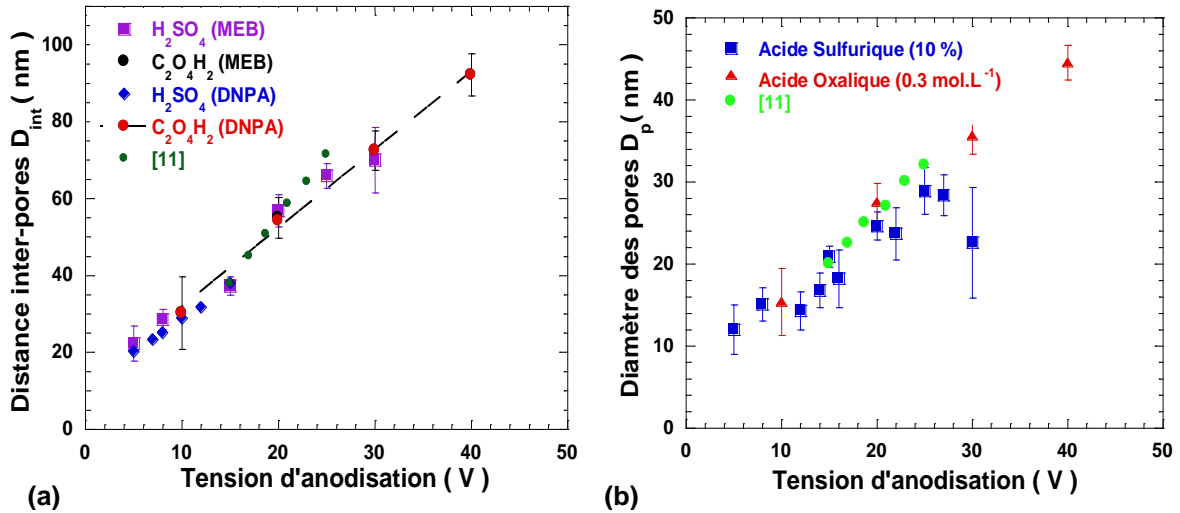


FIG. 1.3.2.3 : Influence de la tension d'anodisation représentée ici pour deux séries de membranes AAO_25°C_40min_C₂O₄H₂ et AAO_-5°C_20min_H₂SO₄. (a) La distance inter-pores varie linéairement avec le potentiel appliqué quelque soit l'électrolyte utilisé. Les valeurs de D_{int} évaluées par DNPA et par MEB sont représentées pour chaque électrolyte (acide sulfurique 10 % et acide oxalique 0.3 mol.L⁻¹). (b) Le diamètre des pores évalué par MEB varie linéairement avec le potentiel appliqué quelque soit l'électrolyte utilisé.

Une dépendance similaire est également observée pour la variation du diamètre des pores où D_p varie linéairement avec la tension appliquée quelque soit l'électrolyte (FIG. 1.3.2.3 (b)). Pour les membranes réalisées en acide sulfurique, D_p varie linéairement avec le potentiel jusqu'à 27 V au-delà D_p chute rapidement avec une polydispersité nettement plus importante. Ce résultat confirme le fait que le potentiel maximum pour obtenir un réseau poreux structuré en milieu sulfurique est de 27 V [37].

De nombreux travaux ont également montré des comportements semblables pour le diamètre des pores [11,25,36,58], mais l'influence du choix de l'électrolyte, de sa concentration et de sa température est également essentielle. Les variations de D_p sont difficilement comparables si les membranes n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales.

La variation du ratio diamètre des pores sur distance inter-pores en fonction du potentiel appliqué montre que ce rapport diminue quand la tension d'anodisation augmente avec un électrolyte à base d'acide sulfurique, alors qu'il reste relativement stable autour d'un rapport 2 dans le cas d'un électrolyte à base d'acide oxalique (FIG. 1.3.2.4 (a)). La porosité des AAO dépend donc du potentiel appliqué, et pour un système hexagonal, la porosité peut se mettre sous la forme [61] :

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \approx 0.95 \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (1.3.2.1)$$

[61] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *The Journal of the Electrochemical Society*, 1953, **100**, 411.

La variation de la porosité en fonction du potentiel d'anodisation (FIG. 1.3.2.4 (b)) montre que la porosité décroît progressivement quand le potentiel d'anodisation augmente. La chute de la porosité pour un électrolyte à base d'acide sulfurique est plus importante que dans le cas de l'acide oxalique et suit les tendances décrites dans la littérature [28,36].

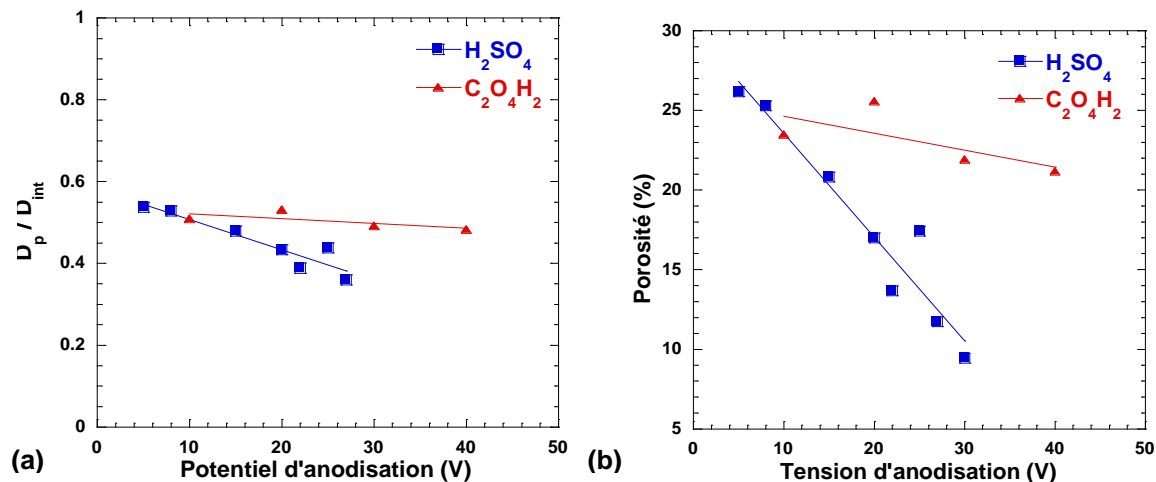


FIG. 1.3.2.4 : (a) Variation du rapport D_p/D_{int} en fonction de la tension d'anodisation en milieu oxalique et sulfurique. (b) Variation de la porosité en fonction de la tension appliquée en milieu oxalique et sulfurique. La porosité chute quand le potentiel d'anodisation augmente quel que soit l'électrolyte.

3.3 Influence de l'électrolyte

Plusieurs électrolytes ont été suggérés pour l'anodisation de l'aluminium, et nous avons opté pour les plus usuels : l'acide oxalique 0.3 mol.L^{-1} [7], l'acide sulfurique 10 % [11] et l'acide phosphorique 5 % w.

Le choix de l'électrolyte contrôle l'intervalle de taille (D_p , D_{int} et L_c) de la membrane poreuse. Le diamètre de pores et la distance inter-pores accessibles dépendent fortement de la nature de l'électrolyte (FIG. 1.3.3.1) : D_p augmente de 12-30 nm pour de l'acide sulfurique, de 15-120 nm pour de l'acide oxalique et de 110-250 nm pour de l'acide phosphorique selon la tension appliquée alors que D_{int} augmente de 22-70 nm pour de l'acide sulfurique, de 30-190 nm pour de l'acide oxalique et de 260-300 nm pour de l'acide phosphorique.

Pour chaque électrolyte, il existe des conditions expérimentales (tension, température) bien précises pour obtenir une membrane poreuse dont la structure est parfaitement hexagonale [28]. Lorsque nous nous écartons de ces conditions, nous introduisons une forte polydispersité dans la distance inter-pores et le diamètre des pores. Le réseau n'est plus régulier et nous observons la fusion des pores par endroit. C'est typiquement le cas pour l'acide sulfurique à 10 % où il est impossible d'anodiser au-delà de 27 V sans perdre la structure poreuse.

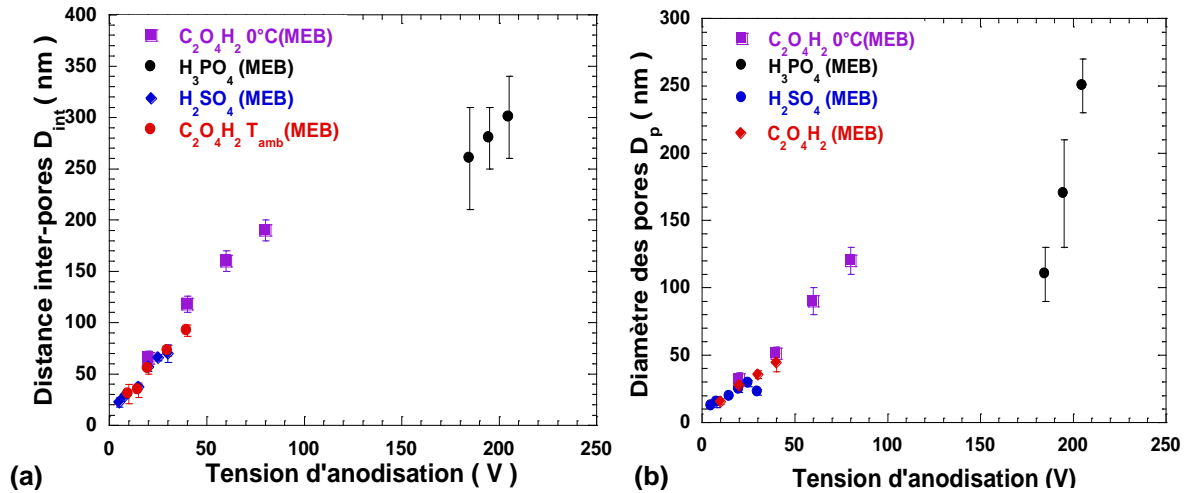


FIG. 1.3.3.1 : Influence de l'électrolyte sur la distance inter-pores et le diamètre des pores en fonction de la tension d'anodisation. (a) Variation de la distance inter-pores en fonction de la tension d'anodisation pour les trois électrolytes usuels (acide sulfurique 10 %, acide oxalique 0.3 mol.L⁻¹ et acide phosphorique 5 %w). (b) Variation du diamètre des pores en fonction de la tension d'anodisation pour les trois électrolytes usuels. Le choix de l'électrolyte permet de définir l'intervalle de tailles accessibles pour la morphologie de membrane.

Le choix de l'électrolyte a également un effet important sur l'épaisseur des AAO. En fonction de la nature de l'électrolyte, l'anodisation sera dite « douce » ou « dure ». L'anodisation « douce » est l'anodisation usuelle en milieu acide oxalique avec des vitesses de fabrication de l'ordre de 2 à 6 $\mu m \cdot h^{-1}$ alors que l'anodisation « dure », caractérisée par l'utilisation d'acide sulfurique à basse température ($\sim -5^\circ C$) avec des densités de courant élevées (FIG. 1.3.3.2), permet d'atteindre des vitesses de fabrication entre 50 et 100 $\mu m \cdot h^{-1}$.

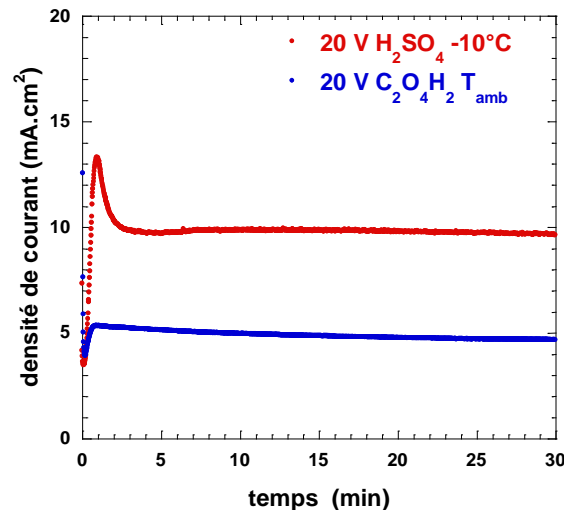


FIG. 1.3.3.2 : Variation de la densité de courant ($mA \cdot cm^{-2}$) en fonction du temps pour des membranes $20V_{T_{amb}}_{C_2O_4H_2}$ et $20V_{-5^\circ C}_{H_2SO_4}$. La densité de courant augmente rapidement au cours de la 1^{ère} minute puis se stabilise. La densité de courant, et donc la vitesse d'élaboration de la membrane, est nettement plus importante pour de l'acide sulfurique (anodisation « dure ») que pour de l'acide oxalique (anodisation « douce »).

3.4 Influence de la température

La variation de la densité de courant en fonction du temps est représentée FIG. 1.3.4.1 (a) pour des membranes $40V_20min_C_2O_4H_2$ anodisées à $25^\circ C$ et $5^\circ C$. Après un court régime transitoire, la densité de courant se stabilise pour atteindre le régime stationnaire. Nous observons que la densité de courant augmente avec l'augmentation de la température. La vitesse de formation de la membrane poreuse dépend donc de la température de l'électrolyte [35,37].

La température n'a pas d'effet sur la distance inter-pores dans la mesure où la position des premiers pics n'est pas affectée par la température (FIG. 1.3.4.1(b)). Nous constatons que pour un temps d'anodisation identique l'intensité de la membrane anodisée à $5^\circ C$ est inférieure à celle anodisée à $25^\circ C$, confirmant le fait que l'épaisseur de la couche poreuse à $25^\circ C$ est supérieure à celle à $5^\circ C$.

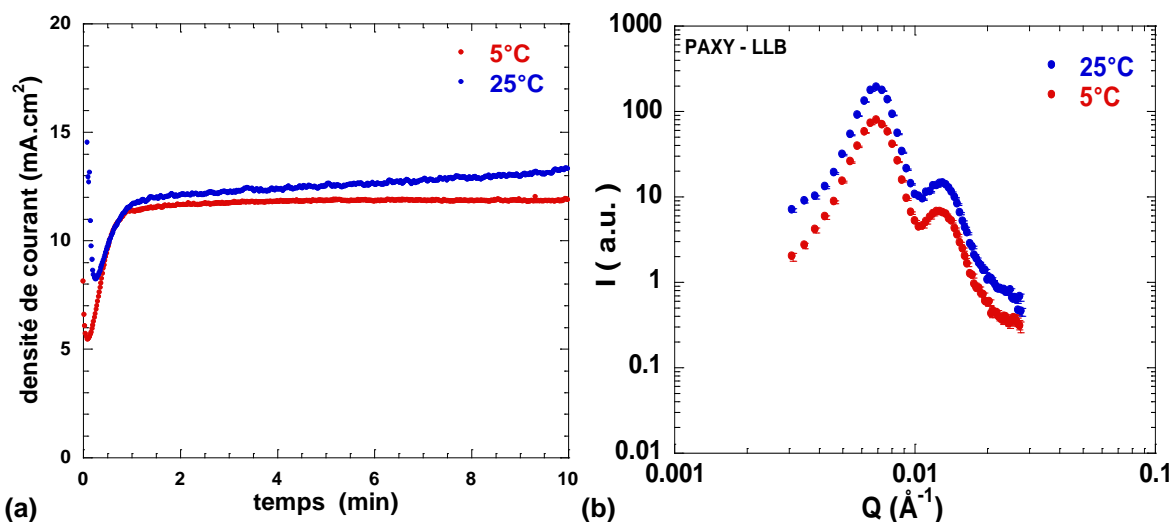


FIG. 1.3.4.1 : (a) Variation de la densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction du temps pour différentes températures. La densité de courant augmente rapidement au cours de la 1^{ère} minute puis se stabilise. La densité de courant, et donc la vitesse d'élaboration de la membrane, augmente avec la température de l'électrolyte. (b) Spectres de DNPA pour des membranes $40V_20min_C_2O_4H_2$ anodisées à $25^\circ C$ et $5^\circ C$.

La température n'a pas d'effet notable sur la distance inter-pores quelque soit l'électrolyte utilisé (FIG. 1.3.4.2 (a)). En revanche, D_p est constante entre T_{amb} et $5^\circ C$ et augmente légèrement quand la température diminue entre $5^\circ C$ et $0^\circ C$ en milieu oxalique alors que D_p est relativement constante entre $-5^\circ C$ et $-10^\circ C$ en milieu sulfurique. Sulka et al. montrent que D_p et D_{int} atteignent une valeur maximale à la température à laquelle la structure poreuse est la plus régulière [37].

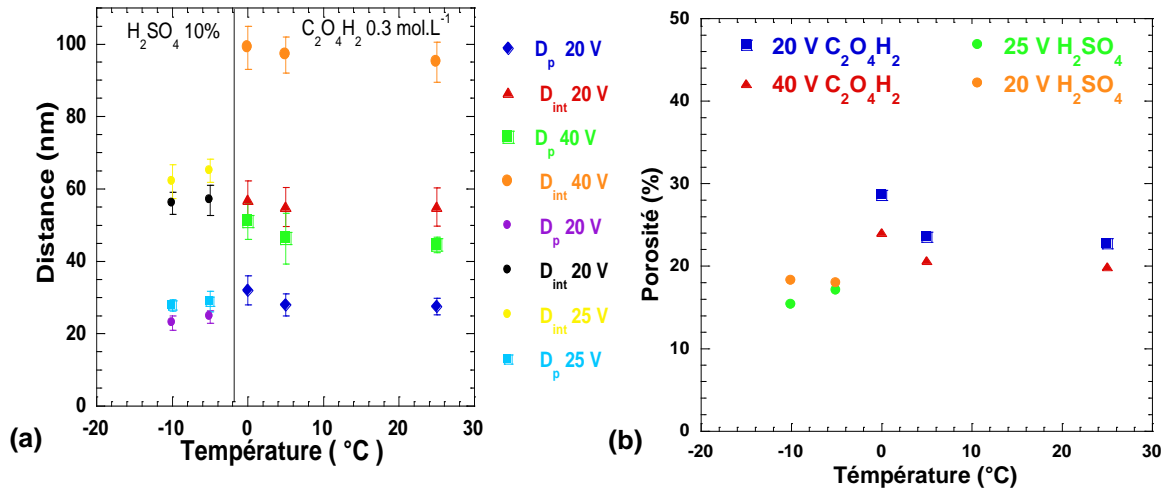


FIG. 1.3.4.2 : Influence de la température de l'électrolyte. (a) Variation de la distance inter-pores et du diamètre des pores en fonction de la température de l'électrolyte pour des membranes *AAO_20min_C₂O₄H₂* (20V et 40V) et *AAO_20min_H₂SO₄* (20V et 25V). D_{int} est peu affectée par la température quelque soit l'électrolyte, alors que le D_p augmente légèrement quand la température diminue dans le cas de l'acide oxalique mais reste constant dans le cas de l'acide sulfurique. (b) Variation de la porosité en fonction de la température de l'électrolyte. La porosité est relativement constante dans le cas de l'acide sulfurique alors que la porosité augmente à 0°C dans le cas de l'acide oxalique.

La FIG. 1.3.4.2 (b) montre que la porosité est relativement stable en milieu acide sulfurique et qu'elle augmente en milieu oxalique à 0°C. Nous constatons également que la porosité diminue avec le potentiel appliqué (FIG. 1.3.2.4). Dans le cas général, la porosité décroît avec le potentiel appliqué et la température. Toutefois, à 25 V en milieu acide sulfurique (FIG. 1.3.2.4) et à 0°C en milieu acide oxalique (FIG. 1.3.4.2 (b)) la porosité augmente. Sulka et al. ont déjà observé ce phénomène [37] à priori inattendu. Ils suggèrent que cette augmentation de la porosité est associée à la meilleure organisation du réseau dans les conditions spécifiques d'anodisation. Abaisser la température en milieu oxalique améliore donc la régularité du réseau poreux [35].

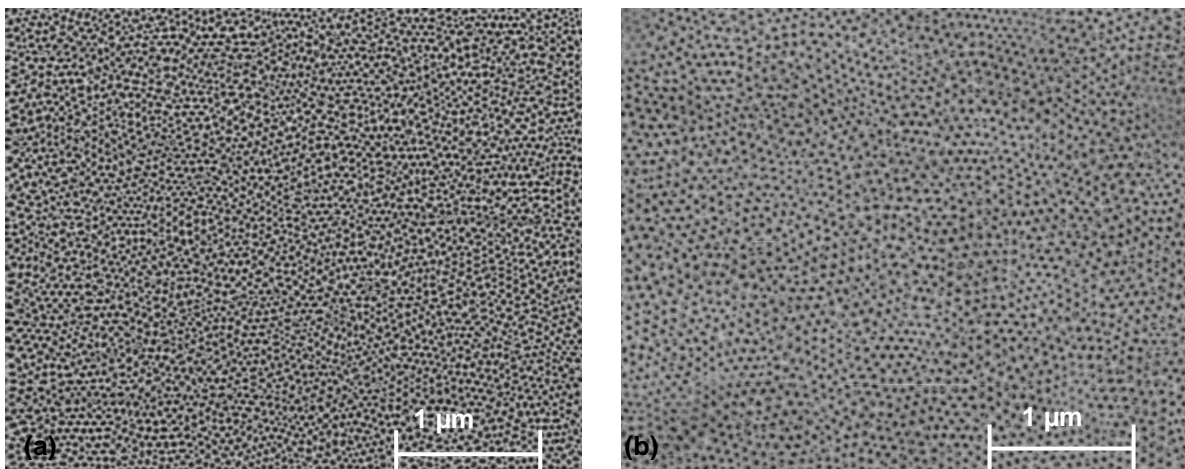


FIG. 1.3.4.3 : Images MEB des membranes présentant les meilleures organisations du réseau poreux (a) *40V_25°C_40min_C₂O₄H₂* (b) *25V_-5°C_20min_H₂SO₄*.

La meilleure organisation de réseau est obtenue pour $AAO_{25V_1^{\circ}C_{H_2SO_4}}$ (FIG. 1.3.4.3 (b)), $AAO_{40V_0^{\circ}C_{C_2O_4H_2}}$ (FIG. 1.3.4.3 (a)) et pour 195 V en milieu phosphorique [28,36]. Nielsch et al. ont suggéré que la meilleure organisation de la structure poreuse était obtenue autour de 10 % de porosité [28], mais la porosité est généralement comprise entre 10 et 25 % [36,37].

De façon générale, de nos observations nous pouvons conclure que la température n'a pas d'effet notable sur D_{int} et un léger effet sur D_p . L'effet principal de la température est en fait de contrôler l'épaisseur de la couche poreuse.

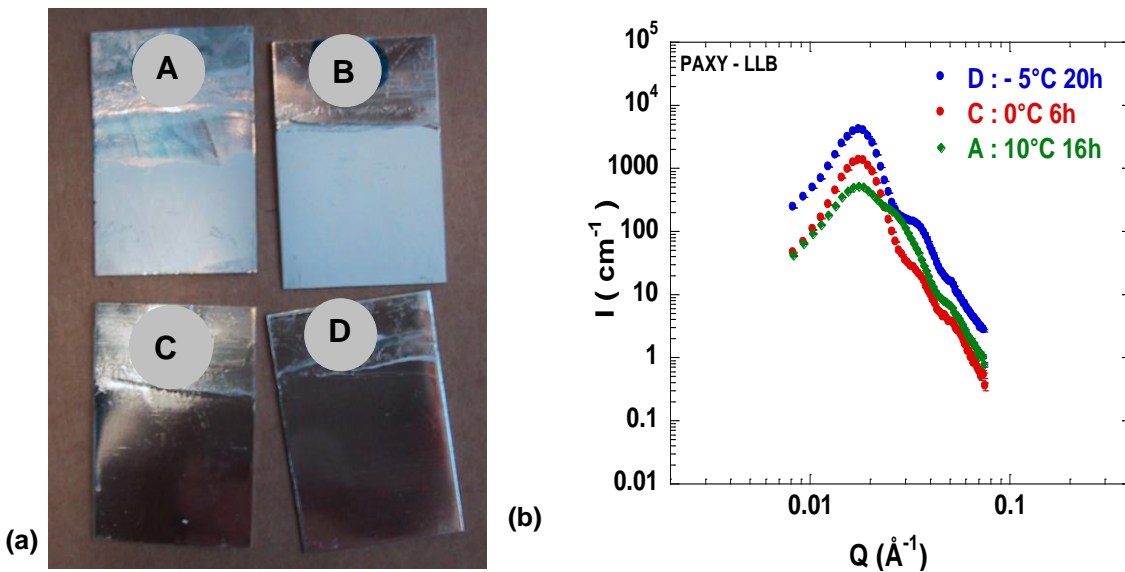


FIG. 1.3.4.4 : Influence de la température de l'électrolyte en fonction de la durée d'anodisation pour des membranes $AAO_{H_2SO_4}$. (a) Photos de quatre membranes : (A) $AAO_{15V_{10^{\circ}C_{16h}}_{H_2SO_4}}$ (B) $AAO_{15V_{0^{\circ}C_{10h}}_{H_2SO_4}}$ (C) $AAO_{15V_{0^{\circ}C_{6h}}_{H_2SO_4}}$ (D) $AAO_{15V_{-5^{\circ}C_{20h}}_{H_2SO_4}}$. Les AAO (A) et (B) ont une surface blanche et rugueuse typique des couches fragiles et peu protectrices, alors que les AAO (C) et (D) conservent un aspect métallique. (b) Spectres de DNPA des AAO (A), (B) et (C).

Pour une membrane $AAO_{15V_{10^{\circ}C_{16h}}_{H_2SO_4}}$, la surface est blanche peu dense et fragile (FIG. 1.3.4.4 (A)) et la structure poreuse est détériorée et la structure poreuse n'apparaît plus en surface (FIG. 1.3.4.5). La vitesse de dissolution du film d'oxyde est de l'ordre de $1 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ dans de l'acide sulfurique à $1^{\circ}C$ [11]. L'attaque a été trop prolongée et l'effet acide de l'électrolyte a dissous la partie extérieure de la membrane exposée à la solution. Une solution envisageable pour prolonger l'anodisation est donc d'abaisser la température.

$AAO_{15V_{0^{\circ}C_{10h}}_{H_2SO_4}}$ est également détériorée (FIG. 1.3.4.4 (B)) bien que la température et la durée d'anodisation aient été abaissées. Alors que pour une anodisation de 6h, $AAO_{15V_{0^{\circ}C_{6h}}_{H_2SO_4}}$ (FIG. 1.3.4.4 (C)), la surface est métallique. La structure poreuse observée en DNPA est typique avec les trois pics attendus pour cette morphologie (FIG. 1.3.4.4 (b)) alors que dans le cas des surfaces détériorés le premier pic est très étalé. À $0^{\circ}C$, il est impossible d'anodisation au-delà de 6 heures sans détériorer la structure poreuse.

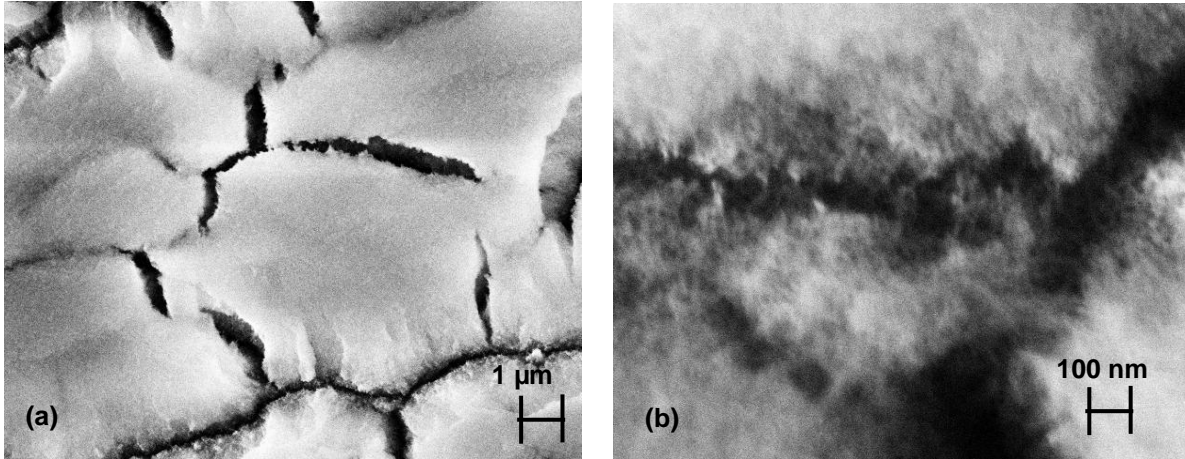


FIG. 1.3.4.5 : Image MEB d'une membrane détériorée. (a) à faible grandissement, nous observons une couche non poreuse qui recouvre l'ensemble de la surface. Cette couche est fissurée par endroit. (b) à fort grandissement, nous observons difficilement la structure poreuse au niveau des fissures de la couche non poreuse.

En abaissant encore la température (anodisation « dure »), $AAO_{15V_{-5^{\circ}C_{20h}}$ (FIG. 1.3.4.4 (D)), il est possible de prolonger l'anodisation jusqu'à 20 heures permettant d'atteindre des épaisseurs de membrane plus importantes tout en conservant la même structure poreuse (FIG. 1.3.4.6). En effet, l'intensité diffusée est supérieure à $AAO_{6h_{H_2SO_4}}$ tout en conservant les mêmes pics caractéristiques. (FIG. 1.3.4.4 (b)).

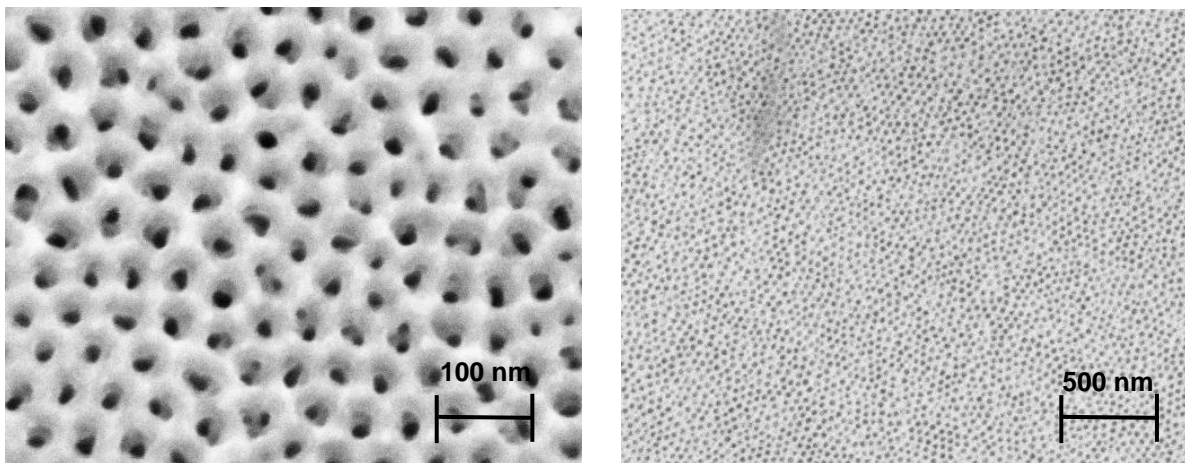


FIG. 1.3.4.6 : Images MEB de la membrane $AAO_{15V_{-5^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}}$.

3.5 Influence de la durée d'anodisation

La position du premier pic, Q^* , n'étant pas affectée par le temps d'anodisation, la durée d'anodisation n'a pas d'effet sur la distance inter-pores (FIG. 1.3.5.1 (a)). Dans les conditions expérimentales choisies ici, la variation de $I(Q^*)$ en fonction du temps suit une loi logarithmique (FIG. 1.3.5.1 (b)). L'épaisseur de la membrane varie donc linéairement avec le temps d'anodisation.

On constate néanmoins, que l'intensité augmente jusqu'à une valeur limite (de 6 heures). Au-delà de ce temps limite, prolonger l'anodisation n'augmente plus l'épaisseur de la couche poreuse. La résistance électrique du film augmente avec son épaisseur et provoque le ralentissement de sa formation sous l'action du courant. Nous aboutissons donc à un équilibre entre la formation de la couche et sa dissolution chimique par l'électrolyte.

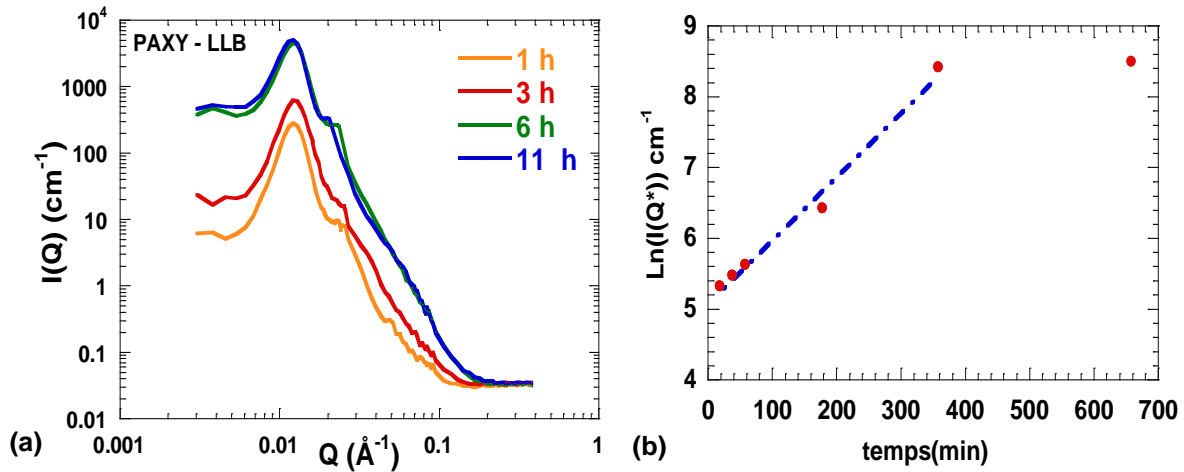


FIG. 1.3.5.1 : Influence du temps d'attaque. (a) spectres de DNPA, pour des membranes $20V_{T_{amb}}C_2O_4H_2$. L'intensité augmente avec le temps d'anodisation tout en conservant l'allure homothétique du spectre. (b) Variation du logarithme de l'intensité du premier pic en fonction du temps. À temps courts, $\text{Ln}(I(Q^*))$ varie linéairement avec le temps.

Les épaisseurs des membranes ont été estimées à partir des valeurs de $I(Q^*)$ et de l'épaisseur après 6 heures d'anodisation ($L_{c_6heures} \sim 30 \text{ \mu m}$ mesuré par MEB). Dans les conditions décrites, la vitesse d'anodisation est d'environ $3.24 \text{ \mu m.h}^{-1}$. Pour obtenir des couches de 200 \mu m , l'anodisation devrait durer théoriquement environ deux jours si la vitesse d'anodisation restait constante avec le temps. Or comme nous avons pu le constater partie 1.3.4, une anodisation prolongée peu endommager la structure poreuse des AAO. C'est en particulier le cas de la membrane anodisée 11 heures dont l'épaisseur n'a que peu augmenté alors que sa surface est endommagée.

Pour obtenir des couches épaisses et pouvoir prolonger la durée de l'anodisation, nous privilégions l'anodisation « dure » en milieu sulfurique (Fig. 1.3.5.2) qui permet d'atteindre des épaisseurs maximales de 500 \mu m au lieu de 35 \mu m pour les anodisations « douces » en milieu oxalique. Il est important de noter qu'après des temps d'anodisation longs, les conditions expérimentales sont modifiées au moins localement du fait des limitations liées à la diffusion des espèces. La concentration en acide à la base du pore est alors différente du reste de la solution modifiant les conditions de croissance. K. Nielsch et al montrent que la forme des pores évolue au cours de l'anodisation [28]. Après une anodisation prolongée, les pores ne sont plus circulaires mais tendent vers des polygones ou des triangles. C'est en particulier le cas dans une anodisation « dure » (Fig. 1.3.5.2). Néanmoins, l'utilisation de la DNPA pour étudier l'influence du temps d'anodisation sur la morphologie des AAO épaisses est limitée par la diffusion multiple (Fig. 1.3.5.3).

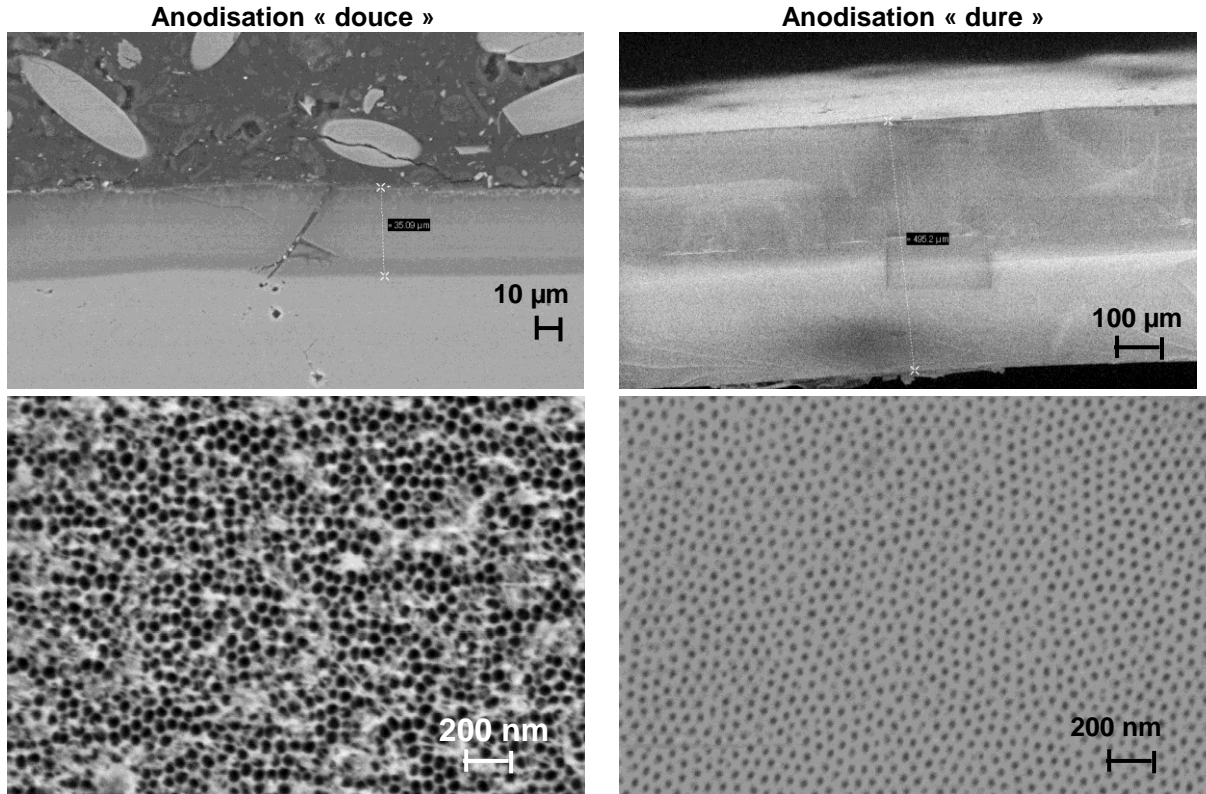


FIG. 1.3.5.2 : Comparaison des anodisations « douces » et « dures ». Dans le cas de l'anodisation « douce », $20V_{5^{\circ}C_{24h_{C_2O_4H_2}}$, $L_c \approx L_{c_{max}} \approx 35 \mu m$ et la surface apparaît légèrement endommagée. Dans le cas de l'anodisation « dure », $20V_{-10^{\circ}C_{48h_{H_2SO_4}}$, $L_c \approx L_{c_{max}} \approx 500 \mu m$ et la surface apparaît parfaitement régulière. Ici, $L_c \approx L_{c_{max}}$: la membrane est parfaitement transparente et où il n'y a plus d'aluminium résiduel.

De façon générale, nous constatons que D_p augmente légèrement en fonction de la durée d'anodisation du fait de l'effet de dissolution similaire au phénomène d'ouverture des pores (Partie 1.4.1). Pour limiter cet effet, il est donc important de diminuer la température. Toutefois, en abaissant la température, nous avons réduit la vitesse de dissolution de l'oxyde mais également sa vitesse d'élaboration.

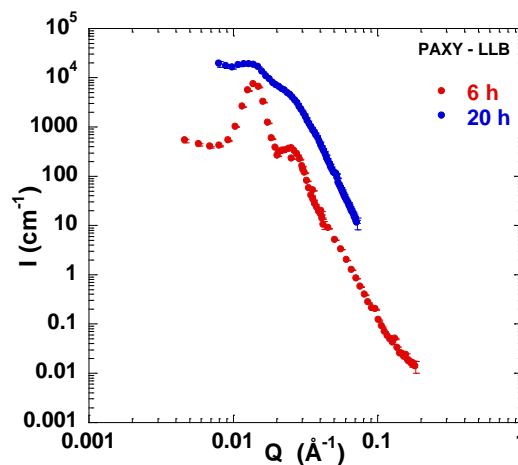


FIG. 1.3.5.3 : Spectres DNPA pour les membranes $20V_{-10^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$ et $20V_{-10^{\circ}C_{6h_{H_2SO_4}}$. Pour une anodisation prolongée, le spectre de DNPA ne présente plus les pics caractéristiques du fait de la diffusion multiple.

L'épaisseur maximale pouvant être obtenue par anodisation est donc étroitement liée à la durée d'anodisation, à la température mais aussi au choix du potentiel appliqué (FIG. 1.3.5.4). Pour un électrolyte donné, le temps d'anodisation maximal varie avec la température (courbe rouge) et sépare le régime des AAO de structures poreuses des AAO endommagées. Pour une tension d'anodisation donnée, l'épaisseur possible varie avec la température (courbe bleu) et atteint son maximum à T_{op} . Deux limitations sont possibles en fonction du choix de la température d'anodisation :

- si $T > T_{op}$, l'épaisseur est limitée par les effets d'endommagement de la couche qui ne permettent pas de prolonger l'anodisation sans détériorer la structure poreuse.
- si $T < T_{op}$, la vitesse d'élaboration est très ralentie et le temps d'anodisation nécessaire pour aboutir à une couche épaisse est supérieure à la limite d'endommagement de la couche.

La limite d'endommagement de la couche est fixée pour chaque électrolyte, alors que la limite des épaisseurs maximales pour chaque température dépend du potentiel appliqué. Plus le potentiel augmente plus l'épaisseur maximale augmente décalant T_{op} vers les basses températures. Il s'agit donc d'ajuster la température à chaque condition expérimentale et de trouver un compromis entre les distances (D_p et D_{int}) et l'épaisseur.

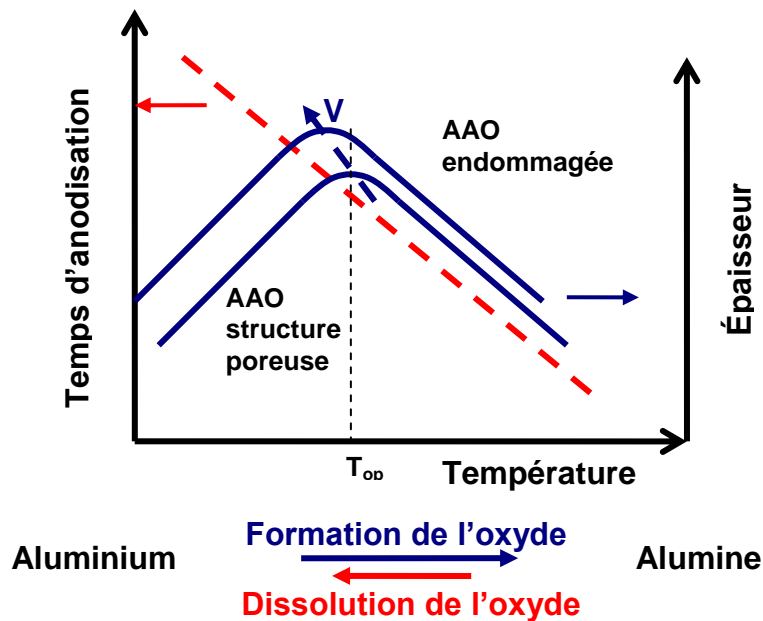


FIG. 1.3.5.4 : Schéma de l'influence de la durée d'anodisation et de la température sur l'épaisseur des AAO. La formation des AAO résulte de la compétition entre la formation de l'oxyde et sa dissolution. Pour un électrolyte donné, le temps maximum d'anodisation décroît avec la température (courbe rouge). La diminution de la température permet de diminuer la cinétique de dissolution mais également celle de formation de l'oxyde. L'épaisseur des AAO varie avec la température et atteint un maximum à T_{op} (courbe bleu). Si $T > T_{op}$, l'épaisseur de la couche est limitée par le temps limite d'endommagement. Si $T < T_{op}$, la cinétique de la couche est extrêmement ralentie et pour atteindre des épaisseurs importantes il est nécessaire de prolonger l'anodisation au-delà du temps d'endommagement. Cette courbe de variation de l'épaisseur est fonction de la tension d'anodisation. Quand le potentiel d'anodisation augmente, la vitesse d'élaboration de la couche poreuse augmente également et T_{op} est décalé vers les basses températures.

3.6 Conclusions

De l'analyse des paramètres de synthèses, nous pouvons conclure que :

- la morphologie des alumines poreuses peut être parfaitement contrôlée dans des fenêtres de paramètres bien déterminées définie par le choix de l'électrolyte (FIG. 1.3.6.1) ;
- la distance inter-pores est déterminée par le potentiel appliqué, alors que le diamètre des pores est initialement fixé par le potentiel mais peut fluctuer légèrement, pour des anodisations prolongées, avec la température.
- l'épaisseur de la membrane est contrôlée par le choix de l'électrolyte et sa température ; pour obtenir des couches épaisses il est nécessaire d'utiliser un électrolyte à base d'acide sulfurique (anodisation « dure »).

Dans le cadre de notre étude où nous nous sommes intéressés au confinement de polymères. Comme nous le montrerons au chapitre 2 (partie 2.4.2.1), accéder à la dynamique parallèle et orthogonal à l'axe des pores, nécessite l'utilisation de membranes épaisses. Nous avons cherché à minimiser le diamètre des pores tout en maximisant l'épaisseur. Nous avons donc opté principalement pour l'anodisation « dure » sans pour autant choisir la structure poreuse la plus régulière.

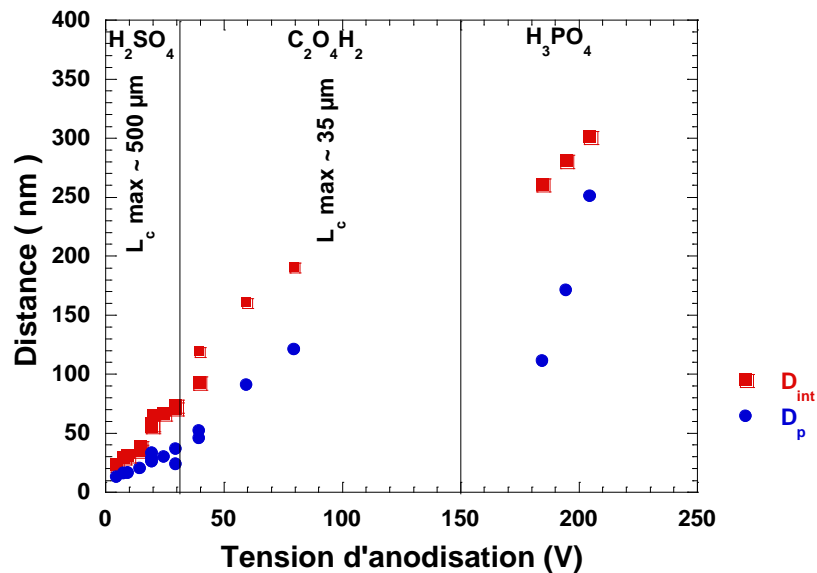


FIG. 1.3.6.1 : Variation des distances (D_p , D_{int}) et de L_c en fonction du choix de l'électrolyte et de la tension d'anodisation. Chaque électrolyte définit des fenêtres de tailles accessibles pour chacun de paramètres de la morphologie.

4. Traitement post-anodisation

Plusieurs post-traitements sont généralement utilisés en fonction de l'application souhaitée pour les AAO. Ces traitements peuvent être de nature chimique pour ajuster la taille finale des pores [53] ou pour ouvrir la membrane poreuse [43] ou de nature thermique [63] pour homogénéiser la composition chimique. Nous ne traiterons ici que le cas des traitements chimiques de l'ouverture des pores et de l'ouverture de la membrane.

4.1 Ajustement du diamètre des pores

L'ajustement du diamètre final des pores est obtenu par traitement chimique à l'aide d'une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4 5 % w) [44]. La membrane est plongée dans la solution d'acide à température ambiante pour une durée définie. L'attaque chimique dissout les parois des pores provoquant l'augmentation progressive du diamètre des pores (FIG. 1.4.1.1). Néanmoins, une attaque chimique prolongée détériore la membrane (FIG. 1.4.1.1 (b)).

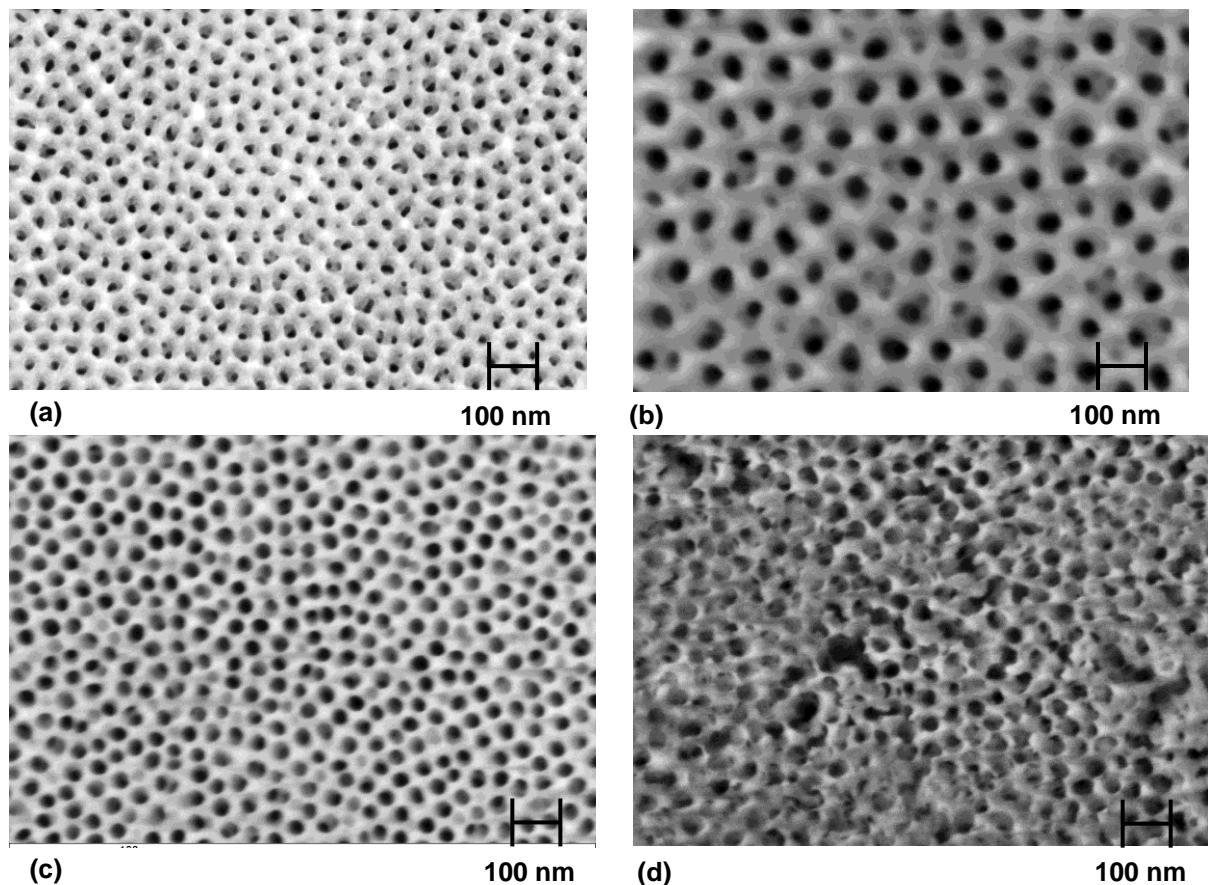


FIG. 1.4.1.1 : Ajustement du diamètre final des pores pour une membrane $15V_{-5^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$. Images MEB (a) de la membrane initiale, $D_{p-t=0} \approx 20$ nm (b) après une attaque de 10 minutes $D_{p-t=10min} \approx 23$ nm (c) après une attaque de 30 minutes $D_{p-t=30min} \approx 30$ nm (d) après une attaque de 45 minutes : la surface est détériorée.

L'intérêt de cette technique est de pouvoir ajuster le diamètre des pores en fonction du temps d'attaque. D_p varie linéairement avec le temps d'attaque alors que D_{int} reste constant (FIG. 1.4.1.2 (c)). Les mesures par DNPA, FIG. 1.4.1.2 (a), confirment les résultats MEB : le pic de structure, et donc D_{int} , est inchangé alors que l'intensité du second pic est d'autant plus importante que le temps d'attaque augmente. Le calcul analytique par le modèle décrit (partie 1.2.3.2) confirme en effet que l'intensité du second pic est d'autant plus grande que D_p augmente. Néanmoins, l'observation MEB est indispensable pour compléter la mesure par DNPA qui ne permet pas de détecter que la membrane attaquée pendant 45 minutes est détériorée en surface.

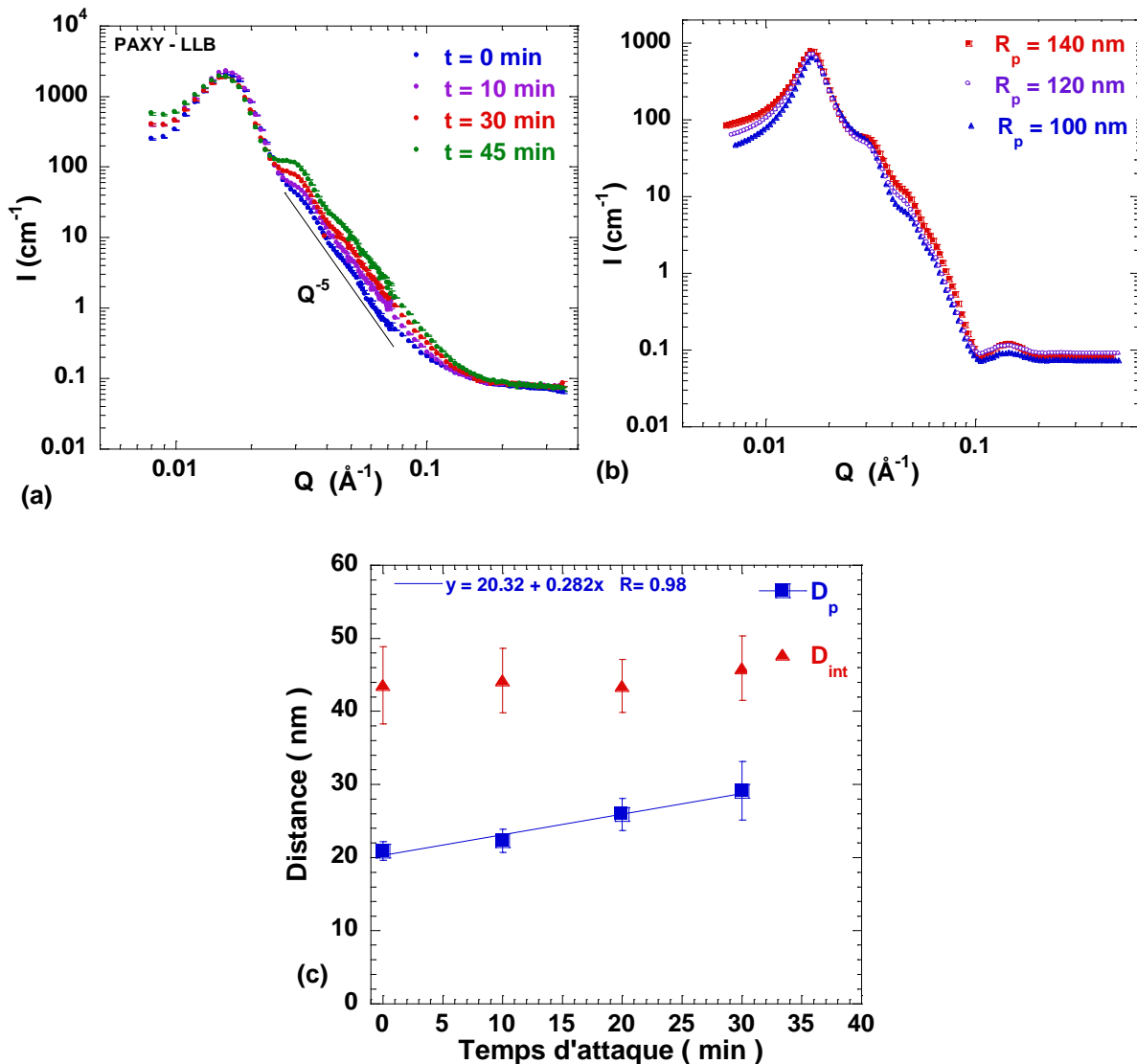


FIG. 1.4.1.2 : (a) $I(Q)$ mesuré en DNPA pour une membrane $15V_{-5^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$ soumise à différents temps d'attaque à l'acide phosphorique (5 %w). Le pic de structure, et donc D_{int} , est inchangé quelque soit le temps d'attaque alors que l'intensité du second pic est affectée. (b) Calcul analytique de la variation $I(Q)$ en fonction de D_p pour D_{int} constant à partir du modèle des cylindres orientés. (c) Variation de D_p et D_{int} en fonction du temps d'attaque : D_p varie linéairement avec le temps d'attaque alors que D_{int} reste constant.

4.2 Ouverture de la membrane poreuse

Un des intérêts majeurs des AAO est de pouvoir obtenir un système poreux ouvert des deux côtés de la membrane. Pour ouvrir la membrane poreuse, la technique usuelle est d'éliminer, dans un premier temps, l'aluminium résiduel puis d'ouvrir la couche barrière [40,43,62]. Une autre méthode a été suggérée pour simplifier l'ouverture des pores en une seule étape, le principe consiste à détacher électriquement la membrane de l'aluminium résiduel [41].

4.2.1. Suppression de l'aluminium résiduel

La première étape consiste à éliminer l'aluminium résiduel par une attaque chimique d'oxydoréduction à l'aide d'une solution saturée de dichlorure de mercure (HgCl_2) [43]. Un mélange à base de dichlorure de cuivre (CuCl_2) peut également être utilisé [40,62]. Le principe consiste à plonger la membrane dans la solution saturée et d'attendre qu'il n'y ait plus d'aluminium en contact avec la membrane (FIG. 1.4.2.1 (a)).

Dans le protocole décrit pour l'anodisation, l'aluminium initial est anodisé sur les deux faces (FIG. 1.1.4.6). En réalité, l'anodisation se produit sur les quatre faces de l'aluminium piégeant l'aluminium résiduel derrière les quatre faces d'alumines. La suppression de l'aluminium est alors difficile et la plaque se fracture en de nombreux endroits. Dans le cas où la membrane finale est quasi-transparente (FIG. 1.1.4.6 (c)) l'aluminium résiduel est inaccessible puisque piégé au cœur de la membrane. Il a donc été nécessaire d'adapter le protocole pour anodiser l'aluminium que d'un seul côté pour faciliter la suppression de l'aluminium résiduel. L'aluminium est recouvert, sur une des faces, d'une résine protectrice dès la 1^{ère} anodisation. Cette couche de protection est renouvelée avant la 2^{ème} anodisation. La résine est ensuite éliminée juste avant d'immerger la membrane dans la solution saturée en HgCl_2 .

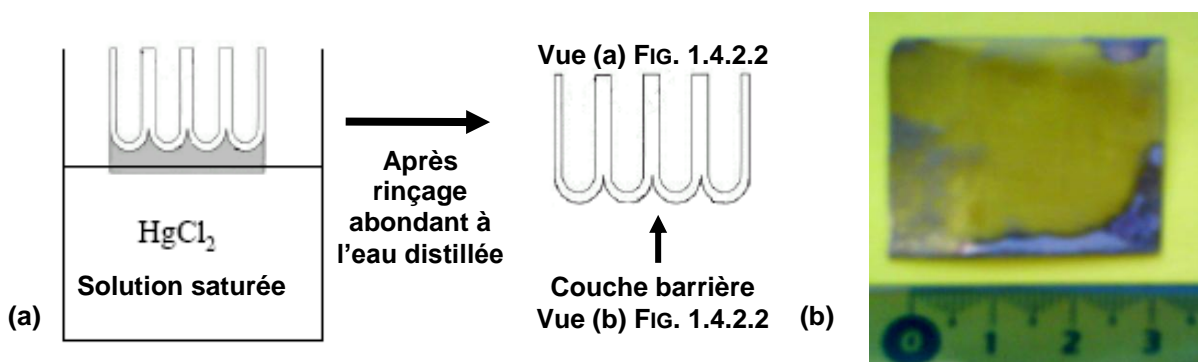


FIG. 1.4.2.1 : Principe de la suppression de l'aluminium résiduel. Nous utilisons un masque de résine pour réaliser l'anodisation initiale sur une seule des deux faces de la plaque d'aluminium. (a) La membrane est plongée dans une solution saturée de HgCl_2 , une fois l'aluminium éliminé la membrane est rincée abondamment à l'eau distillée. Le dos de la membrane révèle alors la couche barrière constituée du bas des pores. (b) La membrane est parfaitement transparente et à conserver la géométrie initiale.

[62] T. T. Xy, R. D. Piner and R. S. Ruoff, *Langmuir*, 2003, **19**, 1443-1445.

A la fin de cette étape la membrane est parfaitement transparente (FIG. 1.4.2.1 (b)). En particulier, le dos de la membrane qui se situait à l'interface alumine/aluminium révèle alors la couche barrière qui est constituée du bas des pores (FIG. 1.4.2.2).

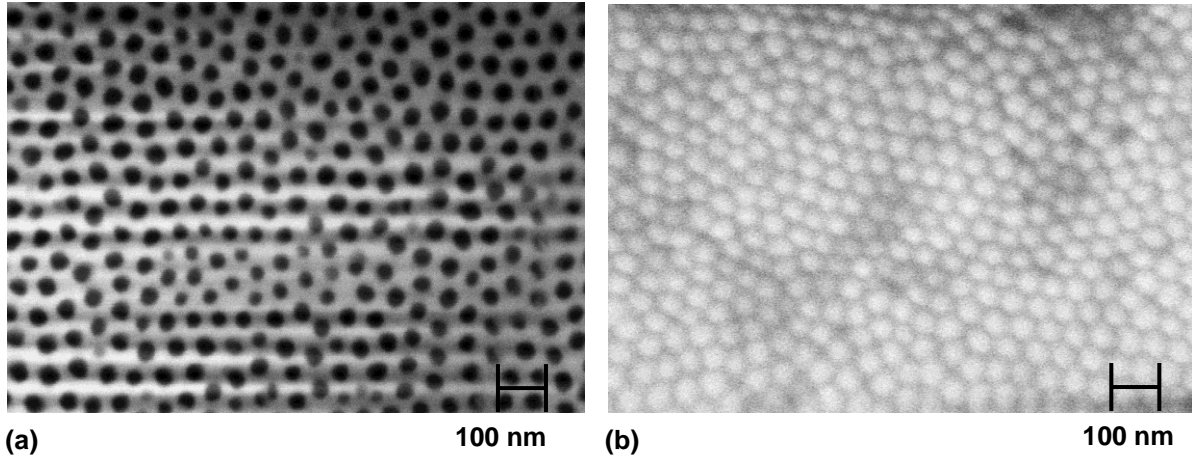


FIG. 1.4.2.2 : Images de MEB d'une membrane $20V_{-10^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$. (a) La face supérieure révèle la structure poreuse débouchant de part et d'autre. (b) La face inférieure révèle la couche barrière et plus particulièrement le dos des pores. Cette face est obstruée par une fine couche barrière (FIG. 1.4.2.1).

4.2.2. Ouverture de la couche barrière

L'étape suivante consiste à ouvrir la couche barrière en immergeant la membrane dans une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4 5 %w). Cette étape est similaire à celle de l'ajustement du diamètre des pores (FIG. 1.4.2.3). Il s'agit de contrôler la durée de l'attaque de façon à ne pas endommager la structure poreuse.

La durée du traitement doit être adaptée en fonction des conditions d'élaboration de la membrane dans la mesure où l'épaisseur de la couche barrière dépend de la tension d'élaboration. Pour les membranes $20V_{-10^{\circ}C_{20h_{H_2SO_4}}$, la durée optimum d'attaque est 30 minutes (FIG. 1.4.2.4).

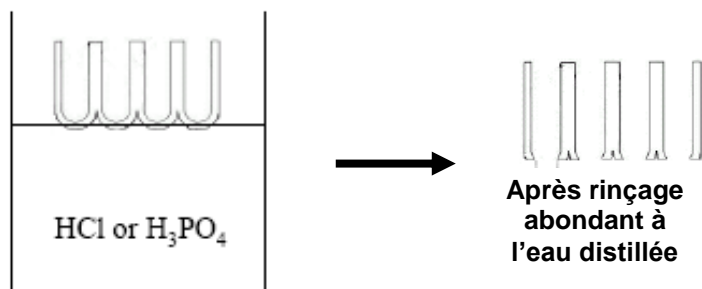


FIG. 1.4.2.3 : Principe de l'ouverture de la couche barrière : la membrane est immergée dans une solution d'acide phosphorique (5 %w) puis rincée abondamment à l'eau distillée.

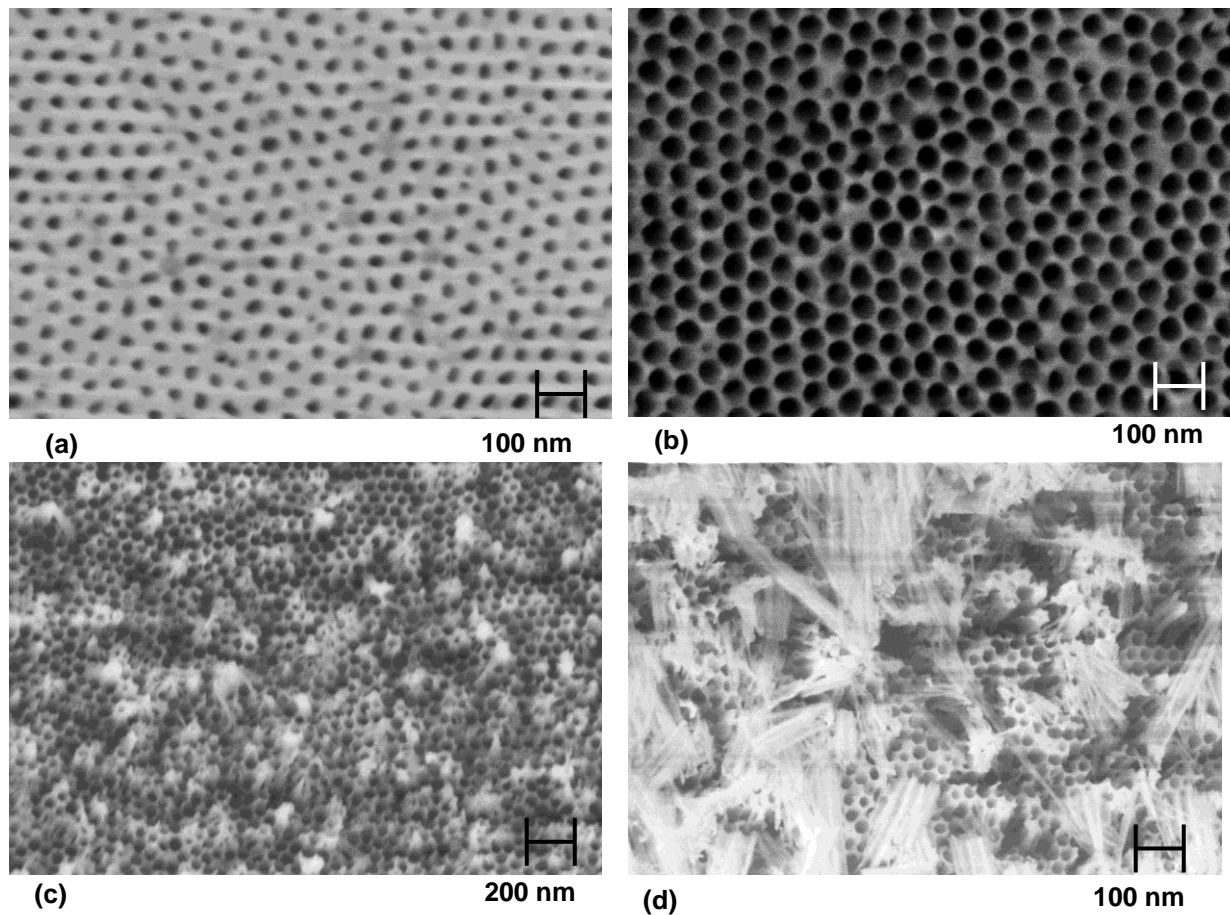


FIG. 1.4.2.4 : Ouverture de la couche barrière. Images de MEB de la face arrière d'une membrane $20V_{-}10^{\circ}C_{-}20h_{-}H_2SO_4$ immergée dans une solution d'acide phosphorique (5 %w) (a) 20 minutes et (b) 30 minutes : la couche barrière est ouverte. (c) 45 minutes et (d) 1 heure : la poreuse structure est endommagée. Un cliché de la membrane avant attaque chimique est présenté FIG. 1.4.2.2 (b).

4.3 Conclusions

Nous avons vu qu'il existait plusieurs post-traitement qui permettent :

- d'ajuster le diamètre des pores après anodisation ;
- d'obtenir un système membranaire ouvert des deux côtés ;

Pour les traitements chimiques, la durée des traitements doit être parfaitement contrôlée et adaptée à chaque membrane pour ne pas endommager la structure poreuse.

5. Composition chimique de l'alumine poreuse

Il est généralement admis que les membranes d'alumines poreuses sont constituées essentiellement d'alumine amorphe [10,22,44,63,64]. Toutefois, au cours de son élaboration, la couche poreuse peut piéger des ions O^{2-} , OH^- ou encore des anions de l'électrolyte [65]. La migration des ions [66,67] et l'influence de leur incorporation sur la composition finale des AAO [68,69] ont principalement été étudiés en milieu acide sulfurique [46,64,70,71,72]. Malgré ces nombreux travaux, la composition finale des AAO n'a pas été encore parfaitement déterminée dans la mesure où elle est étroitement liée aux mécanismes mis en jeu au cours de l'élaboration. Néanmoins, plusieurs compositions ont été suggérées telles que les mélanges d'alumine amorphe, de $\gamma-Al_2O_3$ et de boehmite [22], d'alumine amorphe et de boehmite [73], d'alumine amorphe, d'eau et d'anions [23] ou encore de $Al(OH)_3$ et de sulfate d'aluminium [74].

L'objectif de notre analyse est de déterminer la composition chimique des AAO réalisées en milieu sulfurique. Le principe est de combiner les résultats de variation de contraste par DNPA, de l'analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry EDX) aux résultats de diffraction de neutrons. Le principe de la variation de contraste par DNPA est présenté en Annexe 2.5 et celui de la diffraction de neutrons en Annexe 3.

5.1 Analyse en éléments

L'observation MEB peut être associée à une analyse dispersive en énergie. Elle permet d'estimer de façon qualitative la composition en surface des membranes. Les membranes que nous préparons se compose essentiellement d'Aluminium (~ 34 %w) d'Oxygène (~ 61.5 %w) et de Soufre (~ 4.5 %w) (Fig. 1.5.1.1). Le petit pic de Carbone détecté est dû au bruit de fond de l'appareil. L'instrument est peu sensible aux éléments légers et l'estimation de la teneur en Oxygène est donc difficile à faire avec certitude. Le Soufre provient des ions SO_4^{2-}

[63] I.W.M. Brown, M.E. Bowden, T. Kemmitt and K. MacKenzie, *Current Applied Physics*, 2006, **6**, 557-561.

[64] A. Kirchner et al., *Journal of Membrane Science*, 2007, **287**, 264-270.

[65] G. Patermarakis and K. Moussoutzanis, *Electrochimica Acta*, 1995, **40** (6), 669-708.

[66] K. Shimizu et al., *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 4379-4382.

[67] K. Shimizu et al., *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 1805-1809.

[68] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson and H. Habazaki, *Electrochimica Acta*, 2006, **52**, 681-687.

[69] K. Shimizu et al., *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 1805-1809.

[70] G. Patermarakis, J. Chandrinou and K. Moussoutzanis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **510**, 59-66.

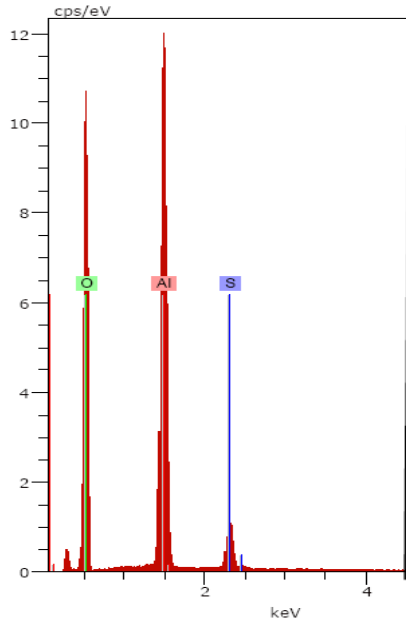
[71] G. Patermarakis and K. Moussoutzanis, *J Solid State Electrochem*, 2002, **6**, 475 - 484.

[72] R. Ozao et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, **64**, 915-922.

[73] N. M. Yakovleva et al., *Thin Solid Films*, 2002, **416**, 16-23.

[74] R. Ozao, H. Yoshida, T. Inada and M. Ochiai, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, **71**, 113.

de l'électrolyte qui ont été piégés dans la membrane au cours de son élaboration [46,64,69,72]. Ces ions sulfate se retrouvent sous forme de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [74].



Élément	Séries	[norm. %w]
Oxygène	K-séries	61.55
Soufre	K-séries	4.50
Aluminium	K-séries	33.95
		100

FIG. 1.5.1.1 : Analyse EDX pour une membrane $20V_{-10^{\circ}C_H_2SO_4}$ transparente (sans aluminium résiduel). La membrane est constituée de 62.5 % w d'Oxygène, de 4.5 % w de Soufre et de 34 % w d'Aluminium.

5.2 Diffraction de neutrons

Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées en collaboration avec Dr. Gilles André et Dr. Brigitte Beuneu sur deux diffractomètres du Laboratoire Léon Brillouin de gammes de Q et de résolutions complémentaires. Les mesures à grands Q ($[0.8 \text{ \AA}^{-1} ; 17 \text{ \AA}^{-1}]$) ont été réalisées sur 7C2 avec une résolution modérée et une longueur d'onde incidente de $\lambda = 0.715 \text{ \AA}$, les mesures à haute résolution ont été réalisées sur G4.1 dans une gamme de Q plus étroite ($[0.3 \text{ \AA}^{-1} ; 3.5 \text{ \AA}^{-1}]$) avec une longueur d'onde incidente de $\lambda = 2.4226 \text{ \AA}$.

Les mesures de diffraction ont été réalisées sur des alumines épaisses (avec peu d'aluminium résiduel) où transparente afin de minimiser la contribution de l'aluminium métallique dont les deux pics caractéristiques dans la gamme ($[0.3 \text{ \AA}^{-1} ; 3.5 \text{ \AA}^{-1}]$) se situent respectivement à 2.7 \AA^{-1} et 3.1 \AA^{-1} .

D'après l'analyse dispersive en énergie, les membranes d'alumines sont constituées d'alumine et de sulfate d'aluminium. L'alumine Al_2O_3 présente un polymorphisme important, elle peut se trouver sous la forme amorphe, cristallisée $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [75], ou partiellement cristallisée $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76]. L'alumine présente également

[75] Pearson's Crystallographic Data.

[76] R.-S. Zhou and R. L. Snyder, *Acta Cryst.*, 1991, B47, 617-630.

plusieurs phases allotropiques : AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$. La première phase AlOOH est également polymorphe sous forme de diaspore [77] ou de boehmite [78]. La seconde phase $\text{Al}(\text{OH})_3$ est polymorphe sous forme de bayerite [79], doyelite [80], gibbsite [81] et de norstrandite [82]. Le sulfate d'aluminium peut également se trouver sous forme anhydre amorphe ou cristalline [83] ou sous forme hydratée sous forme d'aluminite $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ [84].

L'absence de pics de Bragg dans le spectre de diffraction FIG. 1.5.2.1 confirme que l'échantillon est purement amorphe. Nous observons, toutefois, deux pics étalés à 1.47 et à 2.75 \AA^{-1} , et parmi toutes les structures possibles de l'alumine, la seule structure compatible est celle de la bayerite. La simulation de la structure tient compte de la résolution instrumentale et d'une longueur de corrélation (apparenté à une lorentzienne $S(Q) = \exp(-Q \cdot \xi)$). Un ajustement numérique donne des domaines de bayerite de l'ordre de $\xi = 10 \text{ \AA}$.

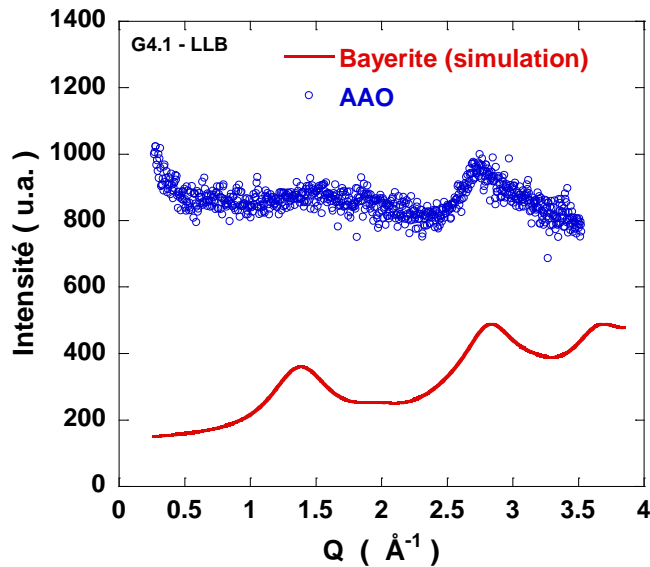


FIG. 1.5.2.1 : Spectre de diffraction à haute résolution (G4.1) de la membrane $20V_{-10^{\circ}C_{40h}}H_2SO_4$. Le spectre montre deux pics étalés à 1.47 et à 2.75 \AA^{-1} . La forme du signal expérimental est relativement bien simulée à partir de la structure de la bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ en considérant des domaines de longueur de corrélation d'environ 10 \AA .

La présence d'hydrogène dans la structure peut expliquer l'effet inélastique important détecté à grands Q dans le spectre réalisé à résolution modérée (FIG. 1.5.2.2). La chute importante d'intensité à $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ est une preuve de la présence d'éléments légers tels que l'hydrogène dans l'échantillon. Cette perte d'intensité angulaire dans le spectre de diffraction est due aux

[77] R. J. Hill, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, **5**, 179-200.

[78] C. E. Corbato, R. T. Tettenhorst and G. G. Christoph, *Clays and Clay Minerals*, 1985, **1**, 71-75.

[79] E. Balan, M. Blanchard, J.-F. Hochepeid and M. Lazzeri, *Phys. Chem. Minerals*, 2008, **35**, 279-285.

[80] G. R. Clark, K. A. Rodgers and G. S. Henderson, *Z. Kristallogr.*, 1998, **213**, 96-100.

[81] E. Balan, M. Lazzeri, G. Morin and F. Mauri, *American Mineralogist*, 2006, **91**, 15-119.

[82] H. J. Bosmans, *Acta Cryst.*, 1970, **B26**, 649-652.

[83] E. Kato and K. Daimon, *The Ceramic Society of Japan*, 1979, **87** (11), 590-595.

[84] C. Sabelli and R. T. Ferroni, *Acta Crystallographica*, 1978, **B34**, 2407-2412.

effets inélastiques entre les neutrons incidents et les noyaux diffuseurs et est habituellement prise en compte par la correction de Placzek [85,86].

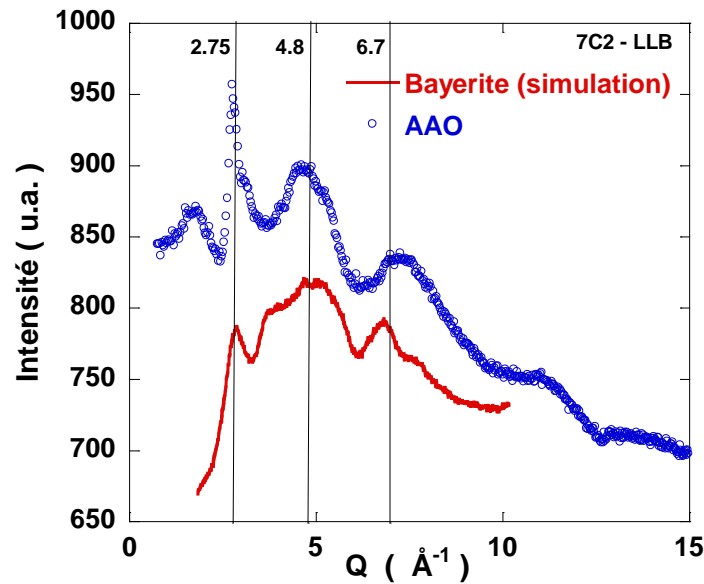


FIG. 1.5.2.2 : Spectre de diffraction à résolution modérée (7C.2) de la membrane 20V_-10°C_20h_H₂SO₄. Le spectre montre une série de pics étalés à 1.47, 2.75, 4.8 et à 6.7 Å⁻¹. La forme du signal expérimental est, là aussi, relativement bien simulé à partir de la structure de la bayerite Al(OH)₃ en considérant des domaines de longueur de corrélation d'environ 10 Å.

Un des intérêts essentiels de la diffraction de neutrons, contrairement à la diffraction des rayons-X, est d'être sensible aux éléments légers et en particulier à l'hydrogène. À partir d'une mesure précise du volume d'échantillon, du bruit de fond de l'instrument et de la mesure d'un incohérent pur (ici le vanadium), la teneur en hydrogène au sein de la membrane peut être évaluée. Pour un dosage quantitatif de l'hydrogène, le bruit de fond F_m dû au matériau mesuré se calcule en première approximation par :

$$F_m = K \left(\sum n_x \sigma_{x_inc} \right) \quad (1.5.2.1)$$

Avec K un coefficient de proportionnalité (indépendant du matériau examiné), n_x le nombre d'atomes de l'espèce x , σ_{x_inc} la section efficace incohérente de l'atome x (en barns). La valeur de F doit éventuellement prendre en compte une correction d'absorption qui dépend de la section efficace d'absorption du matériau et de sa géométrie, ainsi qu'une correction du bruit de fond de l'appareil.

On estime dans un premier temps la section efficace de diffusion incohérente du Vanadium mesurée $\sigma_{V_mesuré}$ à nombre d'atome de vanadium n_V à l'aide de la relation :

$$\sigma_{V_mesuré} = n_V \sigma_{V_inc} \quad (1.5.2.2)$$

[85] G. Placzek, *Physical Review*, 1951, **86**, 377.

[86] M.-C. Bellissent-Funel, L. Bosio and J. Teixeira, *J. Phys: Cond Matter*, 1991, **1**, 4065.

$$n_v = \frac{d_v V_v}{M_v} N_a \quad (1.5.2.3)$$

où $d_v = 5.8 \text{ g.cm}^3$ est la densité du vanadium, V_v sont volume, $M_v = 51 \text{ g.mol}^{-1}$ sa masse molaire et N_a le nombre d'Avogadro. Dans notre géométrie, nous obtenons $\sigma_{v_mesuré} \approx 1.84 \cdot 10^{23}$ barns.

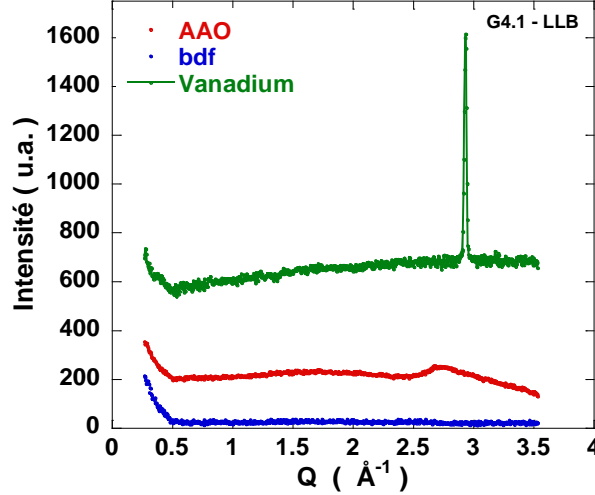


FIG. 1.5.2.3 : Spectre de diffraction de la membrane $20V_{-10^{\circ}C_H_2SO_4}$ transparente (en rouge) mesurée en EDX (FIG. 1.5.1.1) du bruit de fond de l'instrument (G4.1) et d'un vanadium.

On estime ensuite la section efficace de diffusion incohérente de la membrane. Compte tenu de la faible valeur des sections efficaces de diffusion incohérentes de l'aluminium, du soufre et de l'oxygène devant celle de l'hydrogène, nous évaluons uniquement la teneur en hydrogène dans notre système. D'après la mesure de diffraction, l'hydrogène est présente au sein de la bayerite $Al(OH)_3$, nous en déduisons :

$$\sigma_{H_mesuré} = 3n_{Al(OH)_3} \sigma_{H_inc} \quad (1.5.2.4)$$

$$n_{Al(OH)_3} = \frac{d_{Al(OH)_3} x_{Al(OH)_3} V_{AAO}}{M_{Al(OH)_3}} N_a \quad (1.5.2.5)$$

où $d_{Al(OH)_3} = 2.53 \text{ g.cm}^{-3}$, $x_{Al(OH)_3}$ est la fraction volumique de bayerite dans la membrane, V_{AAO} le volume de la membrane, $M_{Al(OH)_3} = 71 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans notre géométrie, nous obtenons $\sigma_{H_mesuré} \approx x_{Al(OH)_3} * 2.48 \cdot 10^{21}$ barns.

On évalue ensuite le bruit de fond de l'instrument $F_{bdf}(Q = 1 \text{ \AA}^{-1}) = 21 \text{ u.a}$; le bruit de fond incohérent de la mesure de AAO $F_{AAO}(Q = 1 \text{ \AA}^{-1}) = 207 \text{ u.a}$ et le bruit de fond incohérent de la mesure du vanadium $F_v(Q = 1 \text{ \AA}^{-1}) = 620 \text{ u.a}$. Finalement, nous aboutissons à :

$$\frac{F_v - F_{bdf}}{F_{AAO} - F_{bdf}} = \frac{\sigma_{v_mesuré}}{\sigma_{H_mesuré}} \quad (1.5.2.6)$$

Finalement, les membranes d'AAO telles que nous les synthétisons sont constituées de $x_{Al(OH)_3} \approx 21 \%$ en volume de bayerite.

5.3 Détermination de la densité

Pour déterminer la densité des AAO, nous utilisons la technique de variation de contraste. Cette technique consiste à tirer profit du terme de contraste $\Delta\rho$ dans l'expression (1.2.1.2) de l'intensité diffusée en DNPA. Dans un système binaire, ce terme de contraste est la différence des densités de longueurs de diffusion des deux constituants du système et s'écrit :

$$\Delta\rho = \rho_{AAO} - \rho_o \quad (1.5.3.1)$$

où ρ_{AAO} et ρ_o sont respectivement les densités de longueurs de diffusion de l'alumine et du « constituant à l'intérieur des pores ». Jusqu'à présent pour l'ensemble des mesures de DNPA, ρ_o était égale à la densité de longueur de diffusion de l'air.

Le principe de la variation de contraste, décrit FIG. 1.5.3.1, consiste à faire varier la valeur de ρ_o . Généralement, nous utilisons un mélange d'eau légère H_2O et d'eau lourde D_2O dont les densités de longueur de diffusion sont respectivement $\rho_{H_2O} = -0.56 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{D_2O} = 6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. La densité de longueur de diffusion du mélange s'exprime alors sous la forme :

$$\rho_o(x_D) = x_D \rho_{D_2O} + (1 - x_D) \rho_{H_2O} \quad (1.5.3.2)$$

avec x_D la fraction volumique d'eau lourde. La composition pour laquelle $\rho_o = \rho_{AAO}$ et donc $I(Q) = 0$ est appelé le point de matching. La densité de longueur de diffusion est :

$$\rho = \frac{1}{v} b_{coh} = \frac{N_a \cdot \rho_m}{M} b_{coh} \quad (1.5.3.3)$$

avec N_a est le nombre d'Avogadro, ρ_m la masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), M la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et b_{coh} la longueur de diffusion (cm). À partir de la masse volumique de l'alumine amorphe $\rho_m = 3.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, nous estimons $\rho_{\text{alumine_amorphe}} \approx 4.875 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. On estime alors la fraction volumique d'eau lourde du mélange au point de matching $x_D \approx 85 \%$.

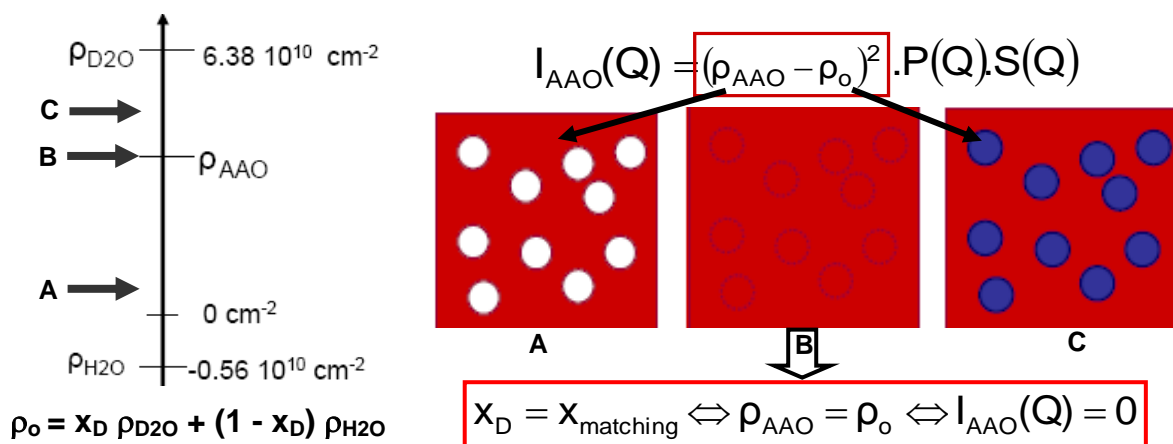


FIG. 1.5.3.1 : Principe de la variation de contraste. La fraction volumique d'eau lourde x_D , d'un mélange d'eau légère H_2O et d'eau lourde D_2O de densités de longueur de diffusion $\rho_{H_2O} = -0.56 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{D_2O} = 6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, permet de varier le terme ρ_o dans le terme de contraste. Quand ρ_o est égale à ρ_{AAO} , $I(Q) = 0$. Cette composition est appelée « matching point ».

On réalise une série de mesure en faisant varier x_D entre 0 et 100 % et nous observons en effet que l'intensité diffusée diminue selon un rapport homothétique jusqu'à environ $x_D = 70$ % puis remonte ensuite comme attendu (FIG. 1.5.3.2 (a)). À partir de la variation de $\pm I_{\max}^{1/2}$ en fonction de x_D (FIG. 1.5.3.2 (b)), nous évaluons le point de matching à $x_{\text{matching}} \approx 72.6$ %. De cette composition nous estimons la densité de longueur de diffusion de la membrane $\rho_{\text{AAO}} \approx 4.48 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Cette valeur est remarquablement proche de celle obtenue par Marchal et Demé où ils avaient mesuré $\rho_{\text{AAO}} \approx 4.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ par variation de contraste sur des membranes d'alumine industrielles (Anodisc) [50].

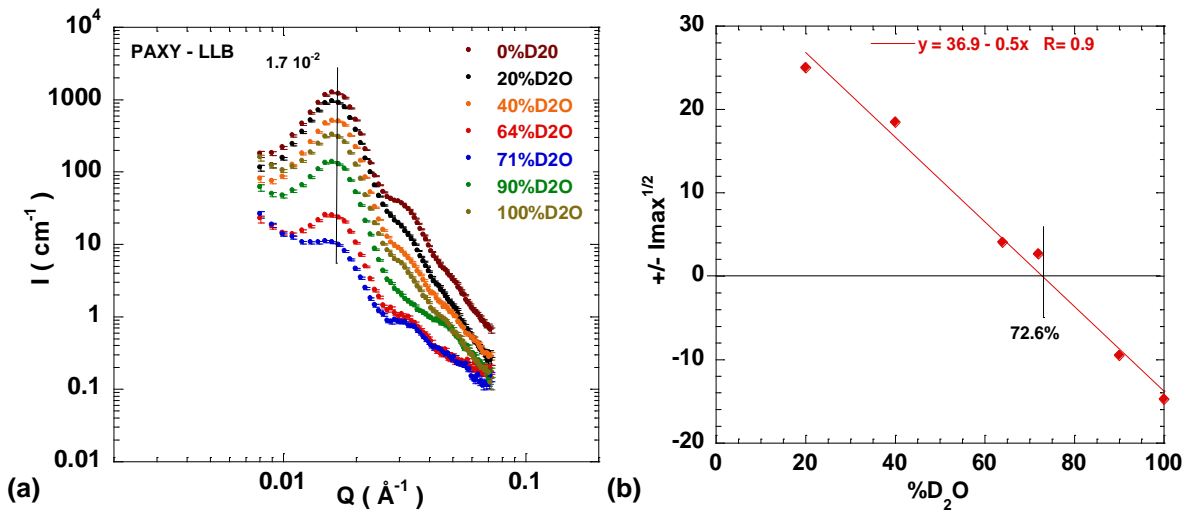


FIG. 1.5.3.2 : Variation de contraste pour une membrane $15V_{-5^{\circ}C_{30h}}H_2SO_4$. x_D varie entre 0 % D_2O et 100 % D_2O . (a) $I(Q)$ chute jusqu'à $x_D \approx 70$ % puis remonte tout en conservant un rapport homothétique entre les courbes. (b) Représentation de $\pm I_{\max}^{1/2}$ en fonction de x_D . $x_{\text{matching}} \approx 72.6$ % est obtenu à l'aide de l'ajustement linéaire. Nous en déduisons $\rho_{\text{AAO}} \approx 4.48 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Toutefois, si nous affinons les mesures entre 60 % et 80 % d'eau lourde (FIG. 1.5.3.3 (a)), nous constatons que le minimum d'intensité est obtenu pour $x_D \approx 70$ % mais que nous ne parvenons pas à éteindre parfaitement le signal (FIG. 1.5.3.3 (b)). En effet, nous ne sommes pas dans le cas idéal d'un système binaire (alumine amorphe + mélange H/D). D'après les résultats d'EDX et de diffraction, les membranes sont composées d'alumine amorphe au sein de laquelle sont piégés des ions sulfates et des domaines de bayerite de tailles nanoscopiques $\sim 10 \text{ \AA}$. L'AAO est donc un système ternaire dans lequel il n'existe pas de point de matching idéal. Néanmoins, l'abaissement significatif de l'intensité diffusée de plus de deux ordres de grandeurs atteste que l'eau est uniformément confinée à l'intérieur de la structure poreuse.

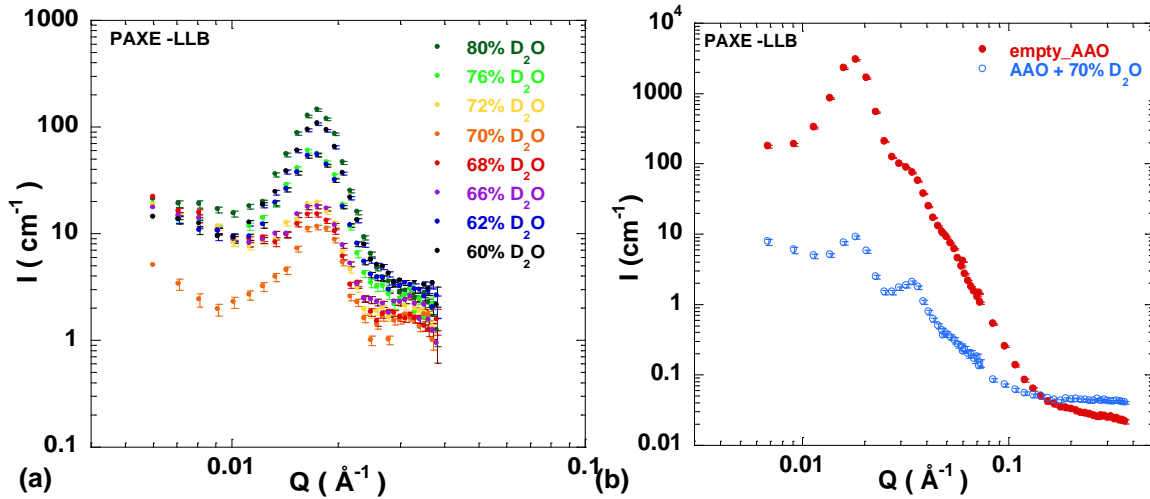


FIG. 1.5.3.3 : Variation de contraste pour une membrane $15V_{-5^\circ C_{30h}}H_2SO_4$, x_D varie entre 60 % D_2O et 80 % (a) $I(Q)$ chute jusqu'à $x_D \approx 70$ % puis remonte tout en conservant un rapport homothétique entre les courbes. (b) $I(Q)$ d'une AAO vide (en rouge) et d'une AAO + 70 % D_2O .

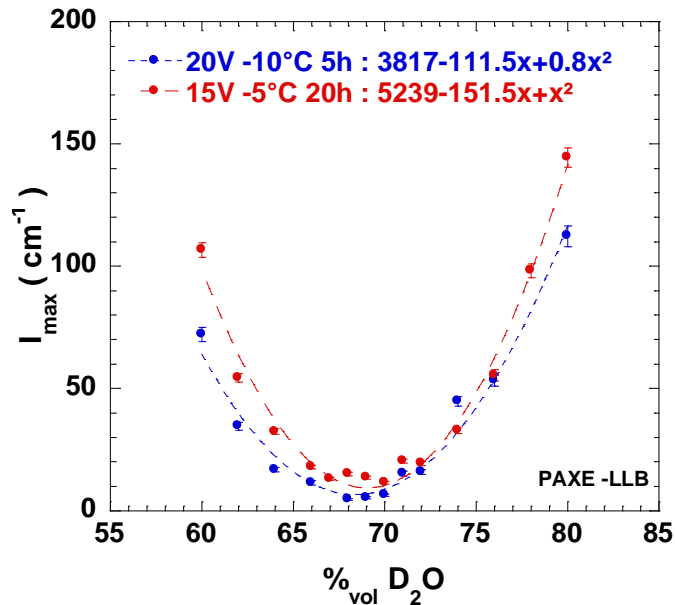


FIG. 1.5.3.4 : Variation de $I_{\max}(Q)$ en fonction de x_D pour les membranes $15V_{-5^\circ C_{30h}}H_2SO_4$ et $20V_{-10^\circ C_{6h}}H_2SO_4$.

Si nous reportons I_{\max} en fonction de x_D à partir de FIG. 1.5.3.3 (a), nous obtenons une parabole dont le minimum est situé à $x_D \approx 69$ % (FIG. 1.5.3.4). Nous retrouvons également le même résultat pour une membrane réalisée dans d'autres conditions expérimentales. Nous estimons donc $\rho_{\text{AAO}_{H_2SO_4}} \approx 4.22 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Comme attendu d'après nos résultats précédents, la valeur de la densité de longueur de diffusion des AAO est différente de celle estimée pour de l'alumine amorphe : $\rho_{\text{AAO}_{H_2SO_4}} \approx 4.22 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} < \rho_{\text{alumine}_{\text{amorphe}}} \approx 4.875 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

5.4 Estimation de la composition chimique

D'après les résultats d'analyse dispersive en énergie et de diffractions de neutrons, les AAO sont constituées d'un mélange d'alumine amorphe, de sulfate d'aluminium et de bayerite. À partir de l'estimation de la densité de longueur de diffusion des AAO, nous pouvons écrire :

$$\rho_{AAO} = x\rho_{\text{Alumine_amorphe}} + y\rho_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + z\rho_{\text{Al}(\text{OH})_3} \quad (1.5.4.1)$$

$$\text{Avec } x + y + z = 1 \quad (1.5.4.2)$$

avec x , y et z les pourcentages volumiques respectivement de l'alumine amorphe, du sulfate d'aluminium et de la bayerite, $\rho_{\text{alumine_amorphe}} = 4.875 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\rho_{\text{bayerite}} = 1.88 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 4.05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Les résultats de diffraction de neutrons ont permis d'estimer la teneur en bayerite : $\text{Al}(\text{OH})_3$ $z \approx 21 \%$. Nous en déduisons donc $x \approx 75.8 \%$ et $y \approx 3.2 \%$.

En combinant les techniques d'analyse dispersive en énergie, la diffraction de neutrons et la variation de contraste en diffusion de neutrons aux petits angles, nous sommes parvenus à estimer la composition des AAO obtenues en milieu acide phosphorique. Les membranes sont constituées d'environ 76 % d'alumine amorphe, de 21 % d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous forme de bayerite ainsi que de 3 % d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

5.5 Conclusions

De cette analyse, nous pouvons conclure que :

- les AAO ne sont pas constituées uniquement d'alumine amorphe mais que des ions de l'électrolyte sont piégés au cours de l'élaboration ;
- les mesures combinées d'EDX, de diffraction de neutrons et de variation de contraste par DNPA permettent d'estimer que les AAO (en milieu acide sulfurique) sont constituées de 76 % d'alumine amorphe, de 21 % d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous forme de bayerite et de 3 % d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- la variation de contraste nous permet de certifier que les AAO sont des matériaux de confinement qui permettent un confinement homogène et total d'un matériau organique au sein de la structure poreuse.

CHAPITRE 2

Chapitre 2 Dynamique d'un polymère sous confinement : le cas du POE	77
1. Choix d'un polymère modèle : le Poly(Oxyde d'Éthylène)	77
2. Comportement dynamique des fondus de polymères linéaires	78
2.1 Modèle d'une chaîne idéale	79
2.2 Modèle de Rouse	81
2.3 Chaînes enchevêtrées	84
2.4 Modèle de Reptation	86
2.4.1. Description et temps caractéristiques	86
2.4.2. Fonctions de corrélations	89
2.5 Lien avec le coefficient de friction monomérique	90
3. Étude dynamique du POE bulk par diffusion de neutrons	92
3.1 Partie expérimentale	94
3.1.1. Choix des instruments	94
3.1.2. Préparation des échantillons	95
3.2 Analyses préliminaires	96
3.2.1. Analyse par calorimétrie différentielle	96
3.2.2. Analyse structurale par DNPA : conformation d'une chaîne dans le fondu	97
3.2.3. Estimation des dimensions et des temps caractéristiques pour le POE	98
3.3 Modélisation et analyse	99
3.3.1. Dynamique du POE à temps longs et à grande échelle : reptation locale	99
3.3.2. Dynamique de POE à l'échelle intermédiaire : régime de Rouse	101
3.3.3. Dynamique du POE à temps courts et à échelle locale	103
3.3.3.1. Analyse de l'intensité élastique	105
3.3.3.2. Analyse en énergie et susceptibilité	106
3.3.3.3. Modélisation	108
3.4 Conclusions	112
4. Comportement dynamique du POE confiné	113
4.1 Analyses préliminaires	116
4.1.1. Protocole expérimental	116
4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	116
4.1.3. Propriétés de contraste et DNPA	117
4.1.4. Effet du confinement sur la température de fusion du polymère	119
4.2 POE confiné dans des systèmes 1D : une dynamique anisotrope ?	124
4.2.1. Partie expérimentale	124
4.2.2. Modélisation et analyse	125
4.2.2.1. Dynamique de POE confiné à l'échelle locale et à temps courts	125
4.2.2.2. Dynamique du POE confiné à l'échelle intermédiaire	129
4.2.2.3. Dynamique du POE à temps longs et à grande échelle	132
4.2.2.4. Dynamique du POE confiné par RMN à gradient de champs pulsé	136
4.2.3. Conclusions	137
4.3 Le « corset effect » sous confinement	138
4.3.1. Description du « corset effect » observé en relaxométrie RMN	138
4.3.2. Résultats de QENS	139
4.3.3. Conclusions	140

Chapitre 2

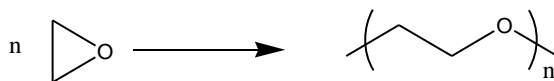
Dynamique d'un polymère sous confinement : le cas du POE

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement dynamique d'un polymère confiné dans les alumines poreuses. Nous avons choisi de nous intéresser à un polymère linéaire semi-cristallin : le Poly(Oxyde d'Éthylène), noté POE. Dans un premier temps, nous décrivons le comportement dynamique d'un fondu de POE en volume. Nous présentons ensuite les conditions de confinement du POE dans les AAO avant de nous intéresser aux effets du confinement sur la dynamique du POE. Nous étudions le comportement dynamique des polymères par des techniques de diffusion de quasi-élastiques de neutrons à temps de vol et de spin écho. Les résultats sont interprétés au regard des modèles établis (modèle de Rouse et de Reptation) et comparés aux résultats de relaxométrie RMN.

1. Choix d'un polymère modèle : le Poly(Oxyde d'Éthylène)

Nous avons choisi comme polymère modèle un homopolymère linéaire semi cristallin : le poly(oxyde d'éthylène) $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$. Le POE est non toxique, facile à produire et peu coûteux ce qui lui permet d'avoir un large éventail d'applications allant de la recherche fondamentale à l'industrie parmi lesquelles nous pouvons citer : les électrolytes pour batterie ion lithium [87,88,89], l'absorption [90] et l'encapsulation de protéines [91].

Le POE est un polyéther obtenu par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène par polymérisation anionique, anionique coordonnée ou cationique selon la réaction suivante :



[87] M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, 2nd Intern. Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, 20-22 Sep. 1978.

[88] D. Fauteux, A Massuccom, M. McLin, M.-V. Buren and J. Shi, *Electrochimica Acta*, 1995, **40**, 2185-2190.

[89] W. H. Meyer, *Advanced Materials*, 1998, **10** (6), 439-448.

[90] W. R. Gombotz et al., *Journal of Biomedical Materials Research*, 1991, **35** (11), 1547-1562.

[91] P. Quellec et al., *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, **42** (1), 45-54.

Le POE est extrêmement flexible et adopte une conformation hélicoïdale [92]. Il peut facilement former des complexes à partir des Oxygènes des ponts éther avec des métaux alcalins, alcalino-terreux ou des ions lanthanides [93]. Le POE est un polymère fortement cristallin [92]. La structure cristalline du POE est décrite par une maille élémentaire constituée de sept monomères formant une structure hélicoïdale de longueur 19.3 Å sur deux tours d'hélices [92,94] (FIG. 2.1.1). La stabilité de l'état cristallin est limitée dans la mesure où sa température de fusion (T_f) (variable selon sa masse molaire) atteint la valeur asymptotique d'environ 70°C. La transition vitreuse dépend quant à elle de la masse molaire et du taux de cristallinité ($T_{g \text{ max}} = -17 \text{ °C}$ pour $M_w = 6000 \text{ g.mol}^{-1}$).

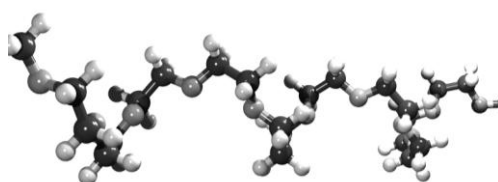


FIG. 2.1.1 : Structure du POE vue perpendiculaire à l'axe de l'hélice. La maille élémentaire est constituée de sept monomères formant une structure hélicoïdale de 19.3 Å de long sur deux tours d'hélices [95].

2. Comportement dynamique des fondus de polymères linéaires

L'étude du comportement dynamique des polymères est essentielle pour comprendre les propriétés rhéologiques telles que le comportement viscoélastique, la dépendance de la viscosité avec la masse moléculaire [96] par exemple.

De façon générale, les homopolymères sont constitués de longues chaînes flexibles dont les isomères peuvent facilement être en rotation le long de l'axe de la chaîne. Ces polymères sont sujets à des interactions intramoléculaires et intermoléculaires complexes combinées à de nombreux mouvements intramoléculaires du fait d'un degré de liberté interne élevé. À l'échelle locale, la description des propriétés statiques et dynamiques fait intervenir à la fois la structure chimique locale des monomères et l'entropie de conformation de la chaîne. Les détails de la structure chimique des monomères sont négligeables pour décrire les propriétés macroscopiques qui sont déterminées par la physique statistique de la chaîne. Une description de type « perles » pour modéliser la chaîne est la plus généralement admise et plusieurs modèles de chaînes ont été proposés [97,98], parmi lesquels le plus simple est celui de la chaîne idéale.

[92] Y. Takahashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 1973, **6**, 672.

[93] P. G. Bruce and C. A. Vincent, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1993, **89** (17), 3187-3203.

[94] T. P. Russell and H. Ito, *Macromolecules*, 1988, **21**, 1703.

[95] Thèse de Patrik Johansson, *Conformations and Vibrations in Polymer Electrolytes*, 1998.

[96] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymer*, Wiley, New-York (1980).

[97] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon, Oxford (1986).

[98] P. G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979).

2.1 Modèle d'une chaîne idéale

Dans ce modèle, un polymère flexible est représenté par une chaîne dont le squelette est constitué de $n+1$ atomes, notés A_i (Fig. 2.2.1.1). \mathbf{r}_i est le vecteur de liaison entre deux atomes voisins et θ_{ij} l'angle entre deux atomes. La statistique d'une chaîne idéale est similaire à celle d'une marche aléatoire et l'appellation de « chaîne gaussienne » est utilisée comme synonyme de chaîne idéale.

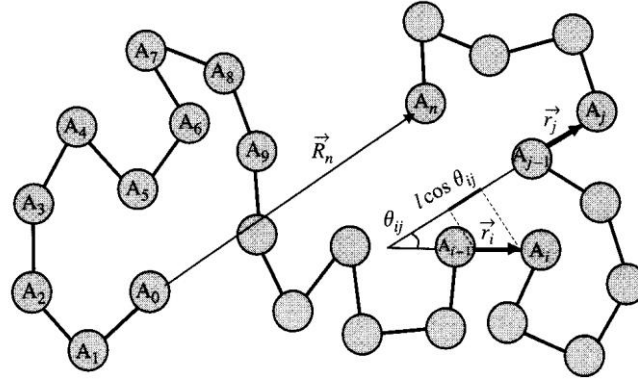


FIG. 2.2.1.1 : Schéma d'une conformation d'une chaîne de polymère flexible [99]. Le squelette de la chaîne est constituée de $n+1$ atomes A_i . \mathbf{r}_i est le vecteur de liaison entre deux atomes voisins et θ_{ij} l'angle entre deux atomes. \mathbf{R}_n est le vecteur bout à bout.

En faisant l'hypothèse qu'il n'y a aucune interaction entre les atomes A_i et A_j séparés par un nombre suffisant de liaisons tel que $|i-j| \gg 1$, nous définissons le vecteur bout à bout \mathbf{R}_n :

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (2.2.1.1)$$

Le rayon de Flory, R_o , est relié au vecteur bout à bout par la relation suivante :

$$R_o = \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} \quad (2.2.1.2)$$

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle \quad (2.2.1.3)$$

Le modèle le plus simple parmi les modèles de chaîne idéale, est celui d'une chaîne flexible à monomères sans interactions où la distance de liaison est constante $l_0 = |\mathbf{r}_i|$ et où il n'y a pas de corrélation de direction entre les vecteur de liaisons. L'expression (2.2.1.3) s'écrit alors :

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = l_0^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (2.2.1.4)$$

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = n l_0^2 \quad (2.2.1.5)$$

[99] M. Rubinstein and R. H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press (2003).

Dans le cas général, il n'y a pas de corrélations entre atomes distants mais il existe, toutefois, des corrélations entre atomes voisins. L'expression (2.2.1.3) se réécrit en introduisant le rapport caractéristique de Flory C_n :

$$C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (2.2.1.6)$$

$$\langle R^2 \rangle = C_n n l_0^2 \quad (2.2.1.7)$$

L'origine physique de ces corrélations locales entre vecteurs de liaisons provient de restrictions d'angles et des répulsions stériques. Les modèles de chaînes idéales ignorent les répulsions stériques entre monomères séparés par plusieurs liaisons, et pour un grand nombre de liaisons ($n \rightarrow \infty$) nous introduisons la valeur finie du rapport de Flory C_∞ :

$$\langle R^2 \rangle \cong C_\infty n l_0^2 \cong n l^2 \quad (2.2.1.8)$$

où l est la longueur d'un segment. La valeur numérique du rapport caractéristique de Flory dépend de la rigidité locale des chaînes de polymères et pour la plupart de polymères flexibles il est de l'ordre de 7 à 9.

Les polymères flexibles ont de nombreuses propriétés universelles indépendantes de la structure chimique locale. La description généralement utilisée est celle de chaînes équivalentes en libre rotation. La chaîne équivalente a la même distance quadratique et la même distance bout à bout maximale R_{\max} (longueur de contour) mais un nombre effectif N de liaisons réduit. La longueur de liaison b est appelée longueur de Kuhn. L'expression (2.2.1.8) s'exprime alors de la façon suivante :

$$\langle R^2 \rangle = N b^2 = b R_{\max} = C_\infty n l_0^2 \quad (2.2.1.9)$$

Le nombre de monomères par segment de Kuhn est choisi de façon à négliger toutes les restrictions stéréo-chimique sur l'orientation relative des segments de Kuhn les uns par rapport aux autres. La conformation statistique de cette chaîne équivalente composée de segments de Kuhn est équivalente à celle d'une chaîne gaussienne. Ce modèle donne une bonne description des propriétés à grande échelle des chaînes réelles pour les fondus et les solutions concentrées de polymères où les effets de volumes exclus sont négligeables.

La distance bout à bout R_0 est une grandeur qu'il est commode d'utiliser d'un point de vue théorique. Toutefois, les techniques de diffusions (diffusion de lumière, de neutrons ou de rayons X aux petits angles) permettent d'accéder au rayon de giration R_G . Le rayon de giration est la moyenne quadratique sur toutes les configurations possibles des distances entre deux atomes quelconques de la chaîne. Nous obtenons en particulier le résultat de Debye :

$$\langle R_G^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 6 \quad (2.2.1.10)$$

2.2 Modèle de Rouse

Le premier modèle moléculaire de dynamique des polymères a été développé par Rouse en 1953 [100]. À l'origine, ce modèle a été établi pour décrire le comportement des polymères en solution mais il fournit une très bonne description de la dynamique des polymères fondus ($M_w < M_c$ où M_c est la masse critique) où les interactions hydrodynamiques sont écrantées par la présence des chaînes voisines et où la conformation des chaînes est gaussienne.

Dans le modèle de Rouse, la chaîne est divisée en une série de sous molécules chacune d'entre elle obéissant à une statistique gaussienne. Schématiquement, la chaîne est représentée par N perles interagissant via un potentiel harmonique symbolisé par des ressorts (FIG. 2.2.2.1). Les perles interagissent seulement par l'intermédiaire des ressorts et chaque perle est caractérisée par son coefficient de friction ζ_0 .

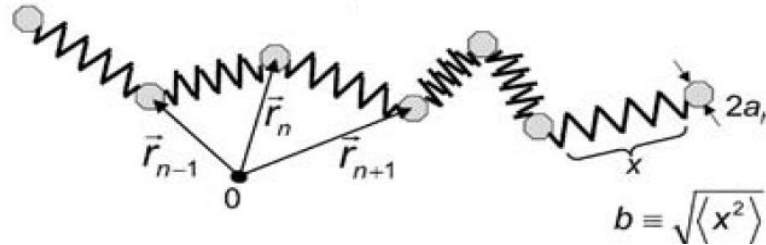


FIG. 2.2.2.1 : Représentation d'une chaîne flexible à segment de Kuhn dans le modèle de perle/ressorts. Les perles ont un rayon hydrodynamique a_h . La longueur du segment de Kuhn b est définie par la racine carrée de la longueur moyenne d'un ressort notée x [101].

Les interactions intramoléculaires entre les segments sont représentées par les interactions harmoniques de nature entropique. Les interactions intermoléculaires sont prises en comptes par les forces de friction et les forces stochastiques agissant sur les segments. La constante entropique du ressort K et le coefficient de friction ζ_0 s'expriment par les relations :

$$K = \frac{3 k_B T}{b^2} \quad (2.2.2.1)$$

$$\zeta_0 = 6\pi \eta a_h \quad (2.2.2.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du milieu et a_h est le rayon hydrodynamique. ζ_0 est également appelé coefficient de friction monomérique.

L'équation du mouvement pour le $n^{\text{ème}}$ segment suit l'équation de Langevin et s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}_n(t) = K(2\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_{n-1}) - \zeta_0 \frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial t} + \mathbf{f}_n^L(t) \quad (2.2.2.3)$$

avec $\mathbf{P}_n(t)$ le moment et $\mathbf{f}_n^L(t)$ la force stochastique de Langevin.

[100] P. R. Rouse, *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**, 1272.

[101] R. Kimmich and N. Fatkullin, *Advances in Polymer Sciences*, 2004, **170**, 1-113.

Les forces d'inerties ($\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}_n(t)$) sont négligeables dans la gamme de temps associée à l'étude de la dynamique des polymères. L'équation (2.2.2.3) se réécrit :

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial t} \approx \frac{3 k_B T}{b^2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_n}{\partial n^2} + \mathbf{f}_n^L(t) \quad (2.2.2.4)$$

Dans le modèle de Rouse, la dynamique n'est déterminée que par des interactions à longue distance et non par des interactions localisées le long de la chaîne. La solution de cette équation est développée en détails par Doi et Edward [97]. Le principe consiste à résoudre un système d'équations décrivant une série d'oscillateurs couplés. La stratégie est d'utiliser les coordonnées de modes normaux définis par la relation suivante :

$$\tilde{\mathbf{x}}(p, t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{\pi p}{N} n\right) \mathbf{r}_n(t) \quad (2.2.2.5)$$

Dans un système de coordonnées de mode normal, les modes de vibrations sont indépendants et l'équation de Langevin en coordonnées de mode normal se réécrit :

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{x}}(p, t) \approx K_p \tilde{\mathbf{x}}(p, t) + \tilde{\mathbf{f}}^L(p, t) \quad (2.2.2.6)$$

où ζ_p et K_p , respectivement le coefficient de friction et la constante du ressort du $p^{\text{ième}}$ mode :

$$\zeta_p = 2N \zeta_0 \quad (2.2.2.7)$$

$$K_p = \frac{2\pi^2 p^2}{N} K \quad (2.2.2.8)$$

La solution de l'équation (2.2.2.6) s'écrit :

$$\tilde{\mathbf{x}}(p, t) = \frac{1}{\zeta_p} \int_{-\infty}^t dt \exp\left(-\frac{t-t_2}{\tau_p}\right) \tilde{\mathbf{f}}^L(p, t_2) \quad (2.2.2.9)$$

La fonction de corrélation en coordonnée normale s'obtient à partir de l'expression (2.2.2.6) :

$$\langle \tilde{\mathbf{x}}(p, t) \tilde{\mathbf{x}}(p, 0) \rangle = \frac{Nb^2}{6\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (2.2.2.10)$$

Dans les expressions (2.2.2.9) et (2.2.2.10), τ_p , le temps de relaxation du $p^{\text{ième}}$ mode, est relié aux temps de relaxation du segment de Kuhn τ_s et de Rouse τ_R par les relations :

$$\tau_p = \tau_s \left(\frac{N}{p}\right)^2 = \frac{b^2 \zeta_0}{3\pi^2 k_B T} \left(\frac{N}{p}\right)^2 = \frac{\tau_R}{p^2} \quad (2.2.2.11)$$

$$\tau_R = \frac{N^2}{\pi^2 W} = \left(\frac{b^2 \zeta_0}{3k_B T}\right) \left(\frac{N}{\pi}\right)^2 \quad (2.2.2.12)$$

où W le taux élémentaire de Rouse.

Le déplacement carré moyen est une grandeur importante pour définir la mobilité de la chaîne et il s'exprime à partir des coordonnées normales par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle &= 3 \langle (\mathbf{r}_m(t) - \mathbf{r}_n(0))^2 \rangle \\ \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle &= 3 \left\langle \left[(\tilde{x}_0(t) - \tilde{x}_0(0)) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \left(\cos\left(\frac{\pi}{N} pm\right) \tilde{x}(p,t) - \cos\left(\frac{\pi}{N} pn\right) \tilde{x}(p,0) \right) \right]^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (2.2.2.13)$$

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6D_R t + |m-n|b^2 + \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos\left(\frac{\pi}{N} pm\right) \cos\left(\frac{\pi}{N} pn\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right) \right) \quad (2.2.2.14)$$

Le premier terme est relié au déplacement carré moyen du centre de masse :

$$\langle (\mathbf{r}_G(t) - \mathbf{r}_G(0))^2 \rangle = 6 \frac{kT}{N\zeta_0} t \quad (2.2.2.15)$$

La relation d'Einstein relie le coefficient de diffusion translationnelle au centre de masse :

$$D_R = \frac{kT}{N\zeta_0} = \frac{Wb^4}{3\langle \mathbf{R}^2 \rangle} \quad (2.2.2.16)$$

Dans le cas de la fonction d'auto-corrélation ($n = m$), nous simplifions l'équation (2.2.2.14) :

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6D_R t + \frac{4Nb^2}{\pi^2} \int_1^{\infty} \frac{1}{p^2} \frac{1}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right) \right) dp \quad (2.2.2.17)$$

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6D_R t + 2Nb^2 \left(\frac{t}{\tau_R \pi^3} \right)^{1/2} \quad (2.2.2.18)$$

La diffusion de neutrons permet d'avoir accès à deux fonctions de corrélations. En diffusion cohérente, nous mesurons la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire d'une seule chaîne. En diffusion incohérente, nous accédons à la fonction d'auto-corrélation.

Dans l'approximation gaussienne, la fonction d'auto-corrélation est directement reliée au déplacement carré moyen des segments diffusants par l'expression :

$$I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t) = \exp\left(-\frac{Q^2}{6} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle\right) \quad (2.2.2.19)$$

A partir des expressions (2.2.2.18) et (2.2.2.19) nous obtenons pour $t < \tau_R$:

$$I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t) = \exp(-Q^2 D_R t) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{\text{self}}}\right)^{1/2}\right) \quad (2.2.2.20)$$

$$\tau_{\text{self}} = \left(\frac{9\pi}{Wb^4 Q^4}\right) \quad (2.2.2.21)$$

Dans le cas de la diffusion cohérente, nous obtenons à partir de l'équation (2.2.2.14) :

$$I_{\text{chain}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \exp(-Q^2 D_R t) \sum_{n,m} \left(\frac{1}{6} |m-n| b^2 Q^2 \right) \times \exp \left[-\frac{2Nb^2 Q^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos\left(\frac{\pi}{N} pm\right) \cos\left(\frac{\pi}{N} pn\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right) \right) \right] \quad (2.2.2.22)$$

Pour $Q \langle \mathbf{R}^2 \rangle < 1$, l'expression (2.2.2.22) décrit la diffusion du centre de masse :

$$I_{\text{chain}}(\mathbf{Q}, t) = N \cdot I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t) = N \cdot \exp(-Q^2 D_R t) \quad (2.2.2.23)$$

Pour $Q \langle \mathbf{R}^2 \rangle \gg 1$ et $t < \tau_R$ les modes de relaxation interne prédominent. L'expression (2.2.2.22) de la fonction de diffusion intermédiaire se simplifie [102] :

$$I_{\text{chain}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{12}{b^2 Q^2} \int_0^{\infty} du \exp(-u - \Omega_R(t)^{1/2} h(u \Omega_R(t)^{1/2})) \quad (2.2.2.24)$$

$$h(y) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx \frac{\cos(xy)}{x^2} (1 - \exp(-x^2)) \quad (2.2.2.25)$$

Malgré la complexité de l'expression précédente, la fonction de diffusion intermédiaire ne s'exprime qu'à partir d'une seule variable, la variable de Rouse :

$$\Omega_R(t) = \frac{Q^2 b^2}{6} \sqrt{Wt} \quad (2.2.2.26)$$

Dans un polymère à l'état fondu, le modèle de Rouse ne tient pas compte du fait que deux chaînes ne peuvent physiquement pas se traverser. Les chaînes de faibles masses ($M < M_c$) relaxent comme si elles étaient en solution (dans un solvant θ). Par contre, les chaînes de longueur plus importante ne peuvent pas relaxer complètement selon le processus de Rouse. Pour une chaîne donnée, les chaînes voisines constituent autant d'obstacles topologiques à sa libre diffusion. Ces obstacles topologiques sont appelés enchevêtrements.

2.3 Chaînes enchevêtrées

La présence d'enchevêtrement dans les polymères linéaires ont des conséquences importantes sur le comportement rhéologique des polymères et de nombreuses théories sur la viscoélasticité des polymères en découlent [97,98,103,104]. Nous définissons en particulier, la masse entre enchevêtrement, noté M_e comme étant la masse moyenne d'une sous-chaîne

[102] P. G. de Gennes, *Physics*, 1967, **3**, 37.

[103] P. G. De Gennes, *The Journal of Chemical Physics*, 1971, **55**, 572.

[104] M. Doi and S. F. Edwards, *J. chem. Soc. Farad. Trans.*, 1978, **274** :1789 ; **274** :1802 ; **275**:38.

comprise entre deux enchevêtrements successifs. Cette masse représente la masse des plus longues sous-chaînes pouvant se relaxer selon le processus de Rouse. En effet, seules les sous-chaînes de masses inférieures à M_e relaxent comme si elles étaient dans du solvant. La relaxation des sous-chaînes plus longues est bloquée par les chaînes voisines.

Dans le régime des chaînes enchevêtrées, le module est caractérisé par un plateau, nommé le plateau caoutchoutique, dont la valeur détermine un paramètre très important dans la définition de la viscoélasticité d'un polymère : le module de plateau caoutchoutique, G_N :

$$G_N = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2.2.3.1)$$

où ρ est la masse volumique du polymère, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Malgré la description relativement vague de l'enchevêtrement, Edwards a montré qu'il peut être traité à l'aide d'un tube. L'effet collectif de l'ensemble des chaînes avoisinantes sur une chaîne donnée est représenté par un potentiel quadratique de contraintes agissant sur tous les monomères. Le minimum de ce potentiel de contrainte correspond au trajet primitif (primitive path) qui est représenté en pointillé FIG. 2.2.3.1.

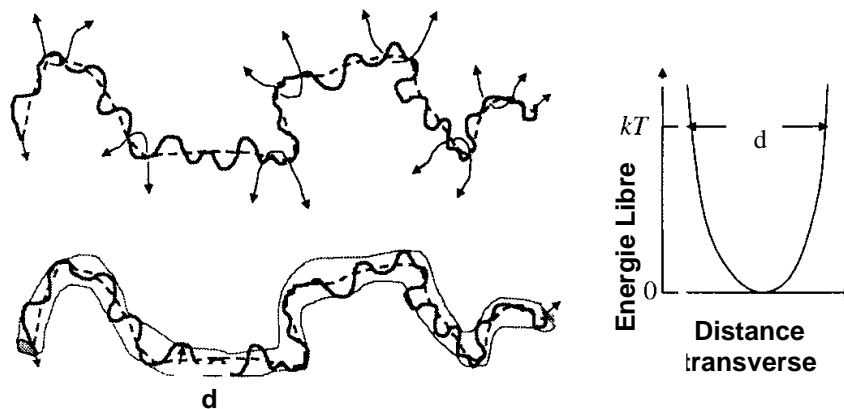


FIG. 2.2.3.1 : Si $M > M_e$: une chaîne de polymère se comporte comme un tube du fait des contraintes topologiques engendrées par des chaînes avoisinantes. Le trajet primitif est représenté en pointillé. Le potentiel quadratique définit le diamètre du tube qui correspond au maximum de l'amplitude des fluctuations [99].

Tous les monomères sont contraints de rester relativement proches du trajet primitif mais les fluctuations liées à l'énergie thermique (kT) sont permises. L'amplitude de ces fluctuations définissent le diamètre du tube de confinement noté d . Ce tube peut être interprété en terme de distance bout à bout d'un maillon de chaîne entre deux enchevêtrements de N_e monomères :

$$d \approx bN_e^{1/2} \quad (2.2.3.2)$$

avec $M_e = N_e * M_0$, M_0 étant la masse d'un monomère.

2.4 Modèle de Reptation

Parmi les différents modèles viscoélastiques des polymères de haut poids moléculaires, le plus répandu est celui établi par de Gennes [103] et développé par Doi et Edwards [104]. Ce modèle, appelé modèle de reptation, s'appuie sur le concept du tube introduit par Edwards [105]. Dans ce modèle, la présence d'enchevêtrements associée aux forces d'interactions inter-chaînes conduisent au mécanisme de reptation où le mouvement d'une chaîne est restreint à l'intérieur d'un tube formé par les chaînes voisines. Le mouvement diffusif de la chaîne n'est plus isotrope lorsque nous observons à suffisamment petite échelle : le coefficient de diffusion est nul quand on l'observe dans le sens perpendiculaire au tube et obéit au modèle de Rouse dans la direction parallèle.

2.4.1. Description et temps caractéristiques

FIG. 2.2.4.1 présente les processus dynamiques qui définissent les quatre temps caractéristiques du modèle de reptation dans un tube : le temps de fluctuation du segment τ_s , le temps d'étranglement τ_e , le (plus long) temps de relaxation de Rouse τ_R et le temps de désenchevêtrement ou temps de reptation τ_D .

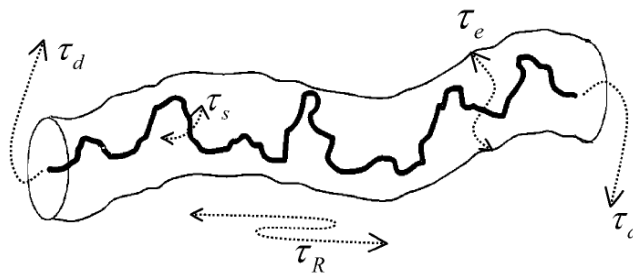


FIG. 2.2.4.1 : Schéma d'une chaîne de polymère confinée dans un tube fictif de diamètre d formé par les chaînes avoisinantes [101]. Le contour du tube est appelé le trajet primitif et est soumis à une conformation de marche aléatoire. Les quatre processus dynamique intervenant dans le modèle de reptation ainsi que leur temps caractéristiques sont également représentés.

A partir de ces quatre constantes de temps, Doi et Edwards ont établi quatre régimes de comportements dynamiques. Le déplacement carré moyen en fonction du temps est représenté FIG. 2.2.4.2 et nous observons successivement les domaines suivants :

1) le domaine défini par $\tau_s \ll t \ll \tau_e$ est associé la dynamique de Rouse. Les interactions dues aux enchevêtrements ne sont pas encore effectives. Le déplacement des segments est isotrope. Dans cette gamme de temps, les segments de la chaîne se comportent selon le modèle de Rouse. L'échelle d'espace associée aux modes de Rouse est, toutefois, limitée au diamètre du tube fictif formé par les chaînes voisines. Le temps d'enchevêtrement τ_e est défini comme le temps de Rouse correspondant à un maillon de chaîne entre deux

[105] S. F. Edwards, *Proceedings of the Physical Society*, 1967, **91**, 513-519.

enchevêtrements contenant N_e monomères. À partir de l'expression (2.2.2.12), nous obtenons :

$$\tau_e = \frac{N_e^2}{\pi^2 W} = \left(\frac{b^2 \zeta_0}{3k_B T} \right) \left(\frac{N_e}{\pi} \right)^2 = \frac{1}{3\pi^2} \frac{d^4 \zeta_0}{k_B b^2 T} = \frac{d^4}{\pi^2 W l^4} \quad (2.2.4.1)$$

Le déplacement carré moyen varie de façon similaire à l'expression (2.2.2.18) :

$$\langle r^2(t) \rangle \approx t^{1/2} \quad (2.2.4.2)$$

En résumé, dans ce domaine, la chaîne suit le comportement décrit par le modèle de Rouse jusqu'à ce que le déplacement carré moyen atteigne le diamètre caractéristique du tube en initiant le régime de reptation pour les temps longs.

2) le domaine défini par $\tau_e \ll t \ll \tau_R$ est celui pour lequel les contraintes topologiques du tube deviennent importantes. Ce domaine est appelé reptation locale. La distribution des temps de relaxations se déclinent jusqu'au temps le plus long du temps de relaxation de Rouse (expression (2.2.2.12)). Le mouvement des segments est anisotrope dans cette gamme de temps et nous devons considérer le mouvement curviligne de la chaîne en une dimension le long du tube. $s(t)$ sont les coordonnées curvilignes dépendantes en temps du segment le long du contour du tube. Le déplacement carré moyen en trois dimensions d'une portion de tube s'exprime alors :

$$\langle s^2(t) \rangle \approx d^2 \left(\frac{t}{\tau_e} \right)^{1/2} \quad (2.2.4.3)$$

Le déplacement carré moyen d'un segment en 3D s'écrit sous la forme suivante :

$$\langle r^2(t) \rangle = d \sqrt{\langle s^2(t) \rangle} \approx d^2 \left(\frac{t}{\tau_e} \right)^{1/4} \approx b^2 N_e^{1/2} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/4} \quad (2.2.4.4)$$

La dépendance en temps est plus lente que celle prédite dans le cas du modèle de Rouse où $\langle r^2(t) \rangle \approx b^2 (t/\tau_s)^{1/2}$ car le déplacement le long du contour du tube conduit à de plus petits déplacements dans l'espace (équation (2.2.4.4)). Au temps τ_R , tous les monomères sont associés de façon cohérente au mouvement de Rouse de toute la chaîne le long du tube :

$$\tau_R \approx \tau_s N^2 \approx \tau_e \left(\frac{N}{N_e} \right)^2 \quad (2.2.4.5)$$

3) le domaine défini par $\tau_R \ll t \ll \tau_D$ est le domaine de reptation. Le temps de reptation τ_D , correspond au temps nécessaire à la chaîne pour sortir de son tube :

$$\tau_D \approx \frac{\langle L \rangle^2}{D_c} \approx 3 \frac{N^3 \zeta_0 b^2}{N_e k_B T} \quad (2.2.4.6)$$

où $\langle L \rangle$ est la longueur de contour moyenne du tube, et D_C le coefficient de diffusion de Rouse le long de la chaîne. Le temps de reptation est défini par :

$$\tau_D = 3\tau_s \frac{N^3}{N_e} = \frac{3}{\pi^2 W} \frac{N^3}{N_e} = \frac{3\langle R^2 \rangle^3}{\pi^2 W b^4 d^2} \quad (2.2.4.7)$$

Le coefficient de diffusion de reptation est obtenu par la relation :

$$D_{\text{rep}} = \frac{\langle R^2 \rangle}{\tau_D} = \frac{N_e k_B T}{N^2 3\zeta_0} \quad (2.2.4.8)$$

Dans ce domaine le mouvement des segments est toujours anisotrope, la chaîne diffuse le long du contour du tube et le déplacement carré moyen est défini par :

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \approx b^2 \left(\frac{N_e}{N} \right)^{1/2} \left(\frac{t}{3\tau_s} \right)^{1/2} \quad (2.2.4.9)$$

4) au temps plus long que celui de reptation $t \gg \tau_D$, le déplacement carré moyen d'un segment est approximativement le même que celui du centre de masse de la chaîne et diffuse de façon isotrope avec un coefficient de diffusion D_{rep} (équation (2.2.4.8)) :

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6D_{\text{rep}} t \quad (2.2.4.10)$$

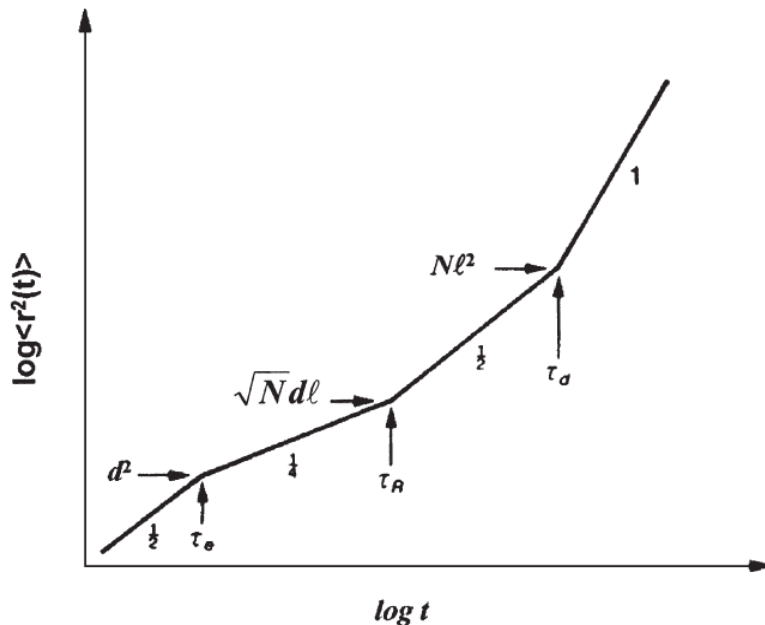


FIG. 2.2.4.2 : Déplacement carré moyen d'un segment de chaîne dans le modèle de reptation. L'exposant des différentes lois de puissance est indiqué le long des pentes, ainsi que les limites de chaque domaine. Le segment de chaîne passe successivement du domaine de Rouse, au domaine de reptation locale, au domaine de reptation à celui de la libre diffusion [106].

[106] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe and J. Colmenero, *Advances in Polymer Science*, 2005, **174**, 1–221.

2.4.2. Fonctions de corrélations

Dans l'approximation Gaussienne, pour des temps $t \ll \tau_e$ la fonction d'autocorrélation associée à la reptation de la chaîne est directement reliée au calcul du déplacement carré moyen à partir de la relation (2.2.2.19). Alors que pour $t \gg \tau_e$, l'approximation gaussienne n'est plus valide et la fonction intermédiaire de diffusion s'exprime par [107] :

$$I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t) = \exp\left(\frac{\mathbf{Q}^2 d^2}{36} \left(\frac{t}{\tau_{\text{self}}}\right)^{1/2}\right) \cdot \text{erfc}\left(\frac{\mathbf{Q}d}{6} \left(\frac{t}{\tau_{\text{self}}}\right)^{1/4}\right) \quad (2.2.4.11)$$

De façon similaire, la fonction de diffusion intermédiaire d'une chaîne est fortement affectée par les contraintes topologiques du tube. En fonction des différents régimes, nous obtenons :

- aux temps courts $t \ll \tau_e$, la chaîne suit le comportement de Rouse et la fonction de diffusion intermédiaire correspond aux relations (2.2.2.22) et (2.2.2.24) ;
- dans le régime de reptation locale, la chaîne explore le tube latéralement et la relaxation de Rouse a lieu uniquement le long du tube. En première approximation, la fonction intermédiaire de diffusion reflète le facteur de forme du tube. Dans ce régime, une expérience (par écho de spin) permet d'accéder à la taille du tube de confinement ;
- dans le régime de reptation, la fonction intermédiaire de diffusion révèle la fraction de polymère confiné le tube ;
- enfin, dans le régime de diffusion à très petits Q , la fonction intermédiaire de diffusion est similaire à la relation (2.2.2.23) et nous pouvons mesurer le coefficient de diffusion de reptation.

En résumé, la fonction intermédiaire de diffusion établie par De Gennes [108] et Doi et Edwards [97] n'est valable que pour $t \gg \tau_e$ et se compose de deux contributions qui correspondent à la reptation locale $I^{\text{loc}}(\mathbf{Q}, t)$ et à la chaîne sortant du tube $I^{\text{esc}}(\mathbf{Q}, t)$:

$$\frac{I_{\text{chain}}(\mathbf{Q}, t)}{I_{\text{chain}}(\mathbf{Q})} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{Q}^2 d^2}{36}\right)\right] I^{\text{loc}}(\mathbf{Q}, t) + \exp\left(-\frac{\mathbf{Q}^2 d^2}{36}\right) I^{\text{esc}}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.2.4.12)$$

La reptation locale est calculée à partir de :

$$I^{\text{loc}}(\mathbf{Q}, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \text{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (2.2.4.13)$$

$$\tau_0 = 36 / (\mathbf{W} b^4 Q^4) \quad (2.2.4.14)$$

erfc est la fonction d'erreur complémentaire définie par :

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (2.2.4.15)$$

[107] N. Fatkullin and R. Kimmich, *Physical Review E*, 1995, **52** (3), 3273 – 3276.

[108] P. G. de Gennes, *Journal de Physique*, 1981, **42**, 735-739.

L'expression de $I^{\text{esc}}(\mathbf{Q}, t)$ a été établie par Doi et Edwards et pour $Q \langle R^2 \rangle \gg 1$ nous obtenons :

$$I^{\text{esc}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Q^2 d^2}{36}\right) \sum_{n \text{ pair}} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 t}{\tau_D}\right) \quad (2.2.4.16)$$

où τ_D est le temps de reptation (relation (2.2.4.7)).

Aux temps courts, $I_{\text{chain}}(\mathbf{Q}, t)$ dépend essentiellement de la reptation locale alors qu'aux temps long et à petits Q , c'est le second terme qui domine l'équation (2.2.4.12). Le ratio des deux temps caractéristiques τ_0 et τ_D est proportionnel à N^3 , il en résulte un plateau pour les temps intermédiaire. Des mesures de spin-écho permettent de mettre en évidence le confinement de la chaîne dans le tube de reptation. Cette localisation de la chaîne se manifeste par un plateau dans la représentation de la fonction intermédiaire de diffusion en fonction de la variable de Rouse $u = Q^2 b^2 (Wt)^{1/2}$.

2.5 Lien avec le coefficient de friction monomérique

Un des paramètres essentiel pour décrire le comportement viscoélastique des polymères est la viscosité. La variation de la viscosité pour différents polymères linéaires en fonction de leurs masses, dans une échelle logarithmique est décrite FIG. 2.2.5.1. Dans les trois cas, le graphe obtenu se divise en deux parties. La première où la viscosité varie proportionnellement à la masse, décrit la viscosité des molécules de faibles masses. Ces molécules sont en effet trop courtes pour être enchevêtrées ($M < M_c$, la masse critique d'enchevêtrement). Elles relaxent donc selon le processus de Rouse. Dans la deuxième partie, pour $M > M_c$, la viscosité varie expérimentalement selon $M^{3.4}$:

$$\eta \approx \zeta M \left(1 + \left(\frac{M}{M_c} \right)^{3.4} \right) \quad (2.2.5.1)$$

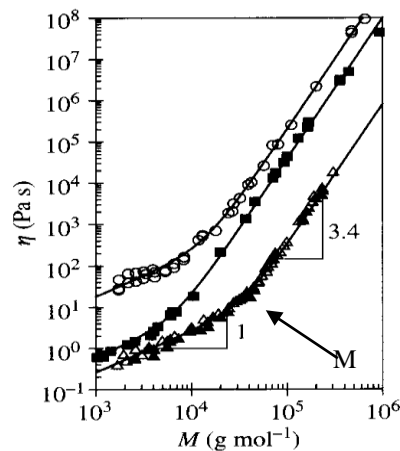


FIG. 2.2.5.1 : Variation de la viscosité pour différents polymères linéaires en fonction de leurs masses. Les cercles correspondent au polyisobutylène ($T=50^\circ\text{C}$) $M_c = 14 \text{ kg.mol}^{-1}$; les carrés correspondent au polybutadiène ($T=25^\circ\text{C}$) $M_c = 6700 \text{ g.mol}^{-1}$ et les triangles correspondent au polystyrène ($T=217^\circ\text{C}$) $M_c = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ [99].

Le rapport M_c/M_e a longtemps été estimé ≈ 2 [109] et ce n'est que récemment que la relation empirique suivante a été proposée [110] :

$$\frac{M_c}{M_e} = 3.42 p^{-0.534} \quad (2.2.5.2)$$

où p est défini comme le rapport du volume occupé par la chaîne sur la moyenne du carré du vecteur bout-à-bout [111] :

$$p = \frac{M}{\langle R^2 \rangle \rho N_A} \quad (2.2.5.3)$$

D'après la relation (2.2.5.1), la viscosité dépend d'une part de la masse du polymère mais également du coefficient de friction. Ce coefficient de friction est directement relié au coefficient de friction monomérique par la relation :

$$\zeta = \zeta_0 N \quad (2.2.5.4)$$

En particulier, dans le régime de Rouse, la viscosité s'exprime par :

$$\eta = \frac{N_A \rho \zeta_0}{36 M_0} l_{\text{mono}}^2 N_{\text{mono}} \quad (2.2.5.5)$$

où M_0 est la masse d'un monomère, $\sqrt{\langle l_{\text{mono}}^2 \rangle} = \sqrt{n C_\infty l_o^2}$ est la taille d'un monomère, n le nombre de liaisons par monomère, N_A le nombre d'Avogadro, $N_{\text{mono}} = N/n$.

Une mesure par NSE dans le régime de Rouse fournit une mesure microscopique directe du coefficient de friction monomérique à partir de la relation (2.2.2.12) :

$$\zeta_0 = \left(\frac{3k_B T}{W l^4} \right) l_{\text{mono}}^2 \quad (2.2.5.6)$$

l_{mono}^2 est obtenu par une mesure de la distance bout à bout de la chaîne à partir de la relation :

$$l_{\text{mono}}^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{M} M_0 \quad (2.2.5.7)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, dans la description du modèle de Rouse et du modèle de reptation, le coefficient de friction monomérique joue un rôle essentiel et sa détermination permet d'accéder aux grandeurs dynamiques (coefficients de diffusion et des temps de relaxations) et rhéologiques (viscosité) du système.

[109] G. C. Berry and T. G. Fox, *Advances in Polymer Sciences*, 1968, **5**, 261-357.

[110] L. J. Fetters, D. J. Lohse, S. T. Milner and W. W. Graessley, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6847-6851.

[111] L. J. Fetters, D. J. Lohsey and R. H. Colby, *Physical Properties of Polymers Handbook - 2nd ed* (2007).

3. Étude dynamique du POE bulk par diffusion de neutrons

Parmi les techniques expérimentales usuelles pour étudier la dynamique des polymères, nous pouvons citer les techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé et de relaxométrie [101] ainsi que les techniques de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) par temps de vol et écho de spin [106,112]. Ces techniques complémentaires permettent de couvrir une gamme de temps très étendue, typiquement de l'ordre de la picoseconde à la seconde (Tableau 2.3.1).

Tableau 2.3.1 : récapitulatif des techniques envisageables pour l'étude du comportement dynamique des polymères et de leur complémentarité.

Echelle moléculaire	Echelle intermédiaire	Echelle microscopique
<p>Diffusion quasi-élastique de neutrons (temps de vol, rétrodiffusion)</p> <p>Étude de la dynamique moléculaire des polymères (rotations / translations)</p> <p>1 ps – 1 ns</p>	<p>Diffusion quasi-élastique de neutrons (spin-écho)</p> <p>Relaxométrie RMN</p> <p>Étude de la dynamique lente des polymères (Reptation locale / reptation)</p> <p>1 ns – 1 μs</p>	<p>RMN à gradient de champ pulsé</p> <p>Mesure du coefficient de diffusion du centre de masse des polymères</p> <p>1 μs – 1 ms</p>

La dynamique du POE ($M_w > M_c$) à l'état fondu a largement été étudiée d'un point de vue théorique avec le modèle de reptation pour les polymères linéaires à l'état fondu [103,104] et d'un point de vue expérimental par de nombreux travaux de RMN [113,114,115,116,117,118] et de diffusion de neutrons [119,120,121,122,123,124,125] souvent associée à de la modélisation par dynamique moléculaire [126,127]. Ces travaux montrent que la dynamique est complexe en particulier dans les régimes intermédiaires (entre

[112] D. Richter, *Physica B*, 2000, **276-278**, 22-29.

[113] M. Appel and G. Fleischer, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5520-5525.

[114] C. Lartigue, A. Guillermo and J.-P. Cohen-Addad, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 1997, **35**, 1095-1105.

[115] J.-P. Cohen-Addad and A. Guillermo, *Physical Review Letters*, 2000, **85** (16), 3432-3435.

[116] N. Fatkullin and R. Kimmich, *The Journal of Chemical Physics*, 1994, **101** (1), 822-832.

[117] E. Fischer, R. Kimmich, N. Fatkullin and G. Yatsenko, *Physical Review E*, 2000, **62** (1), 775-782.

[118] M. Kehr, N. Fatkullin and R. Kimmich, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, **126**, 094903 : 1-8.

[119] M. Tyagi et al., *Macromolecules*, 2006, **39**, 3007-3018.

[120] V. G. Sakai et al., *Journal of polymer science Part B : Polymer physics*, 2005, **43** (20), 2914-2923.

[121] A. Triolo et al., *Physica B*, 2001, **301**, 163-167.

[122] M.-L. Saboungi et al., *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 225-236.

[123] J. J. de Jonge, A. Van Zon and S. W. de Leeuw, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 349-359.

[124] G. Mao et al., *Macromolecules*, 2002, **35**, 415-419.

[125] K. Niedzwiedz et al., *Macromolecules*, 2008, **41**, 4866-4872.

[126] B. Mos et al., *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113** (1), 4-7.

[127] A.-C. Genix et al., *Physical Review E*, 2005, **75**, 031808 : 1-20.

le régime de Rouse et la reptation locale, ou entre la reptation locale et la reptation) avec notamment plusieurs temps caractéristiques associés aux différentes échelles d'espace sondés. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités à l'étude du comportement dynamique du POE par diffusion quasi-élastique de neutrons (temps de vol et spin-écho).

Le modèle de Rouse est le modèle standard en dynamique des polymères pour une échelle d'espace (20 à 100 Å) et de temps (nanosecondes) donnée. La fonction (2.2.4.12) établie par de Gennes pour de longues chaînes de polymères relaxant suivant le processus de Rouse donne une très bonne description des données expérimentales pour une fenêtre d'observation bien définie [128,129]. Toutefois, lorsque nous nous intéressons au comportement dynamique d'une chaîne à l'échelle locale, les temps de relaxations observés expérimentalement sont inférieurs à ceux établis par le modèle de Rouse. De récents résultats de QENS (Quasi Elastic Neutron Scattering) montrent qu'à temps courts et à échelle locale ($Q > 0.2-0.3 \text{ \AA}^{-1}$), le modèle de Rouse ne parvient pas à décrire le comportement local des polymères du fait soit de la rigidité locale du polymère [130] soit de la friction intra-chaîne due aux changements conformationnels locaux [131]. À plus grands Q , la fonction intermédiaire de diffusion $I(\mathbf{Q},t)$ est bien ajustée par une exponentielle étirée (description de Kohlrausch–Williams–Watts) [128,122,121] :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}(\mathbf{Q})}\right)^{\beta(\mathbf{Q})}\right) \quad (2.2.3.1)$$

où $\beta(\mathbf{Q})$ est le paramètre de forme qui caractérise la déviations par rapport à une simple exponentielle, et $\tau_{\text{KWW}}(\mathbf{Q})$ est le temps de relaxation. Malgré l'écart par rapport à la forme idéale du modèle de Rouse (où $\beta(\mathbf{Q}) = 1/2$) et l'absence de signification physique claire, cette approche a néanmoins permis d'établir un lien utile entre le régime de dynamique locale (temps courts et grands Q) et celui de dynamique intermédiaire (temps longs et petits Q).

De récents travaux ont, toutefois, cherché à développer un modèle physique du comportement dynamique local (temps courts ~ 10 ps, échelle locale ~ 0.1 nm) des fondus de polymères linéaires pour faire un lien entre ce régime local et le régime de Rouse [132]. Ce modèle prend en compte la diffusion le long de la chaîne de polymère, les changements de conformations locaux et une diffusion à longue distance associée au régime de Rouse. Il permet entre autre d'extraire les temps de relaxations et les composantes spatiales des mouvements locaux mais surtout le coefficient de friction monomérique du polymère. Il s'agit d'une méthode originale pour estimer le coefficient de friction monomérique que nous

[128] D. Richter, B. Ewen, B. Farago and T. Wagner, *Physical Review Letters*, 1989, **62** (18), 2140-2143.

[129] A. Wischnewski et al., *Physical Review Letter*, 2003, **90** (3), 058302 : 1-4.

[130] L. Harnau, R. G. Winkler and P. Reineker, *The Journal of Chemical Physics*, 1997, **106**, 2469-2476.

[131] D. Richter et al, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **111**, 6107-6120.

[132] J.-M. Zanotti, L. J. Smith, D. L. Price and M.-L. Saboungi, *J. Phys.: Cond. Matter*, 2006, **18**, S2391-S2402

pourrions étendre aux cas où sa détermination par des mesures théologiques est impossible, en particulier dans le cas de systèmes confinés.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'un fondu de POE de masse moléculaire supérieure à la masse critique. La compréhension fine des différents modes dynamiques intervenant dans le polymère est nécessaire avant de procéder à l'étude du POE confiné dans les alumines poreuses.

3.1 Partie expérimentale

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

En particulier, la diffusion quasi-élastique des neutrons est adaptée à l'étude de la dynamique des polymères en volume ou confiné à l'échelle moléculaire. Elle permet notamment d'identifier les mécanismes de diffusion translationnelle, et d'extraire les paramètres associés : temps caractéristiques (dans la gamme de la picoseconde à la nanoseconde), taille de confinement, coefficient de diffusion.

Dans la mesure où la dynamique du POE à l'échelle locale est complexe avec notamment plusieurs temps caractéristique, nous avons adopté un protocole de mesures incluant différentes résolutions instrumentales et gammes de vecteurs de diffusion ainsi que l'utilisation conjointe de plusieurs spectromètres.

3.1.1. *Choix des instruments*

L'échelle de temps des mouvements moléculaires observés par QENS est définie par la résolution en énergie ΔE du spectromètre utilisé. Il existe plusieurs types de spectromètres de diffusion quasi-élastique, fournissant des résolutions dans la gamme $1 \text{ } \mu\text{eV} < \Delta E < 100 \text{ } \mu\text{eV}$: spectromètres à écho de spin et à rétrodiffusion pour les meilleures résolutions, temps de vol pour les moins bonnes. Dans le cas du spectromètre à temps de vol, la résolution peut être modulée en variant la longueur d'onde des neutrons incidents. L'ajustement de ΔE constitue une stratégie qui permet de sonder la dynamique du polymère sur des échelles de temps différentes. Ainsi, les processus les plus rapides en temps (signaux les plus larges en énergie) se situent au niveau du bruit de fond plat dans une expérience bien résolue, alors

qu'ils sont observables en diminuant la résolution. De façon similaire, un signal étroit en énergie associé à un mouvement lent est observable avec une bonne résolution, alors qu'il est masqué par la fonction de résolution instrumentale pour les plus grandes valeurs de ΔE .

Nous nous intéressons à la dynamique du fondu de POE sur une gamme dynamique large : dynamique locale (temps courts, grands Q) et intermédiaire (temps longs, petits Q), nous avons choisi d'utiliser deux types de spectromètres : le spin-écho (NSE) pour le régime intermédiaire et le temps de vol (TDV) pour le régime local. Plusieurs résolutions ont été utilisées dans le cas du spectromètre à temps de vol de façon à couvrir une gamme d'échelle d'espace et de temps la plus large possible. Les expériences de temps de vol ont été réalisées en partie sur Mibémol au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) (pour les moins bonnes résolutions : 100 meV) et sur IN5 de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble (pour la très bonne résolution : 15 μ eV). Les expériences de spin-échos ont été réalisées sur IN11 et IN15 de l'ILL. La description des techniques de diffusion quasi-élastique est fournie en Annexe 6.

3.1.2. Préparation des échantillons

Pour toutes les expériences de QENS, l'échantillon est placé dans une cellule en aluminium. L'aluminium absorbe peu les neutrons et ne les diffuse que de manière élastique. Nous avons utilisé plusieurs géométries de cellule : cylindrique, carrée et rectangulaire. De façon générale, nous avons privilégié les mesures avec des cellules cylindriques pour prévenir tout effet d'auto-écranage.

Notre polymère de référence pour l'étude dynamique est le POE $M_w = 35000 \text{ g.mol}^{-1}$. Pour les expériences de TDV (IN5 et MIBEMOL), nous avons utilisé du ^hPOE (Fluka). Le polymère étant hydrogéné, il diffuse essentiellement de façon incohérente et nous échantillonons donc la dynamique du polymère par l'intermédiaire de la dynamique individuelle moyenne de ses atomes d'hydrogène : $S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega)$. Pour l'expérience de spin écho sur IN11, nous avons utilisé également du ^hPOE (Fluka) et nous mesurons directement $I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t)$.

Pour la mesure sur IN15, nous avons réalisé un mélange ^hPOE (Polymer source : $M_n = 35000 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w = 37800 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w/M_n=1.08$) et ^dPOE (Polymer source : $M_n = 36500 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w = 38000 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w/M_n=1.04$) à 56 % en volume de ^dPOE . Cette mesure nous donne accès à $I_{\text{chain}}(\mathbf{Q}, t)$. Le mélange est réalisé en dissolvant les quantités souhaitées de ^hPOE et ^dPOE dans de l'acétonitrile anhydre. L'ensemble (polymères + solvant) est mis sous agitation pendant une dizaine d'heures, avant d'être porté à 80°C afin d'évaporer le solvant. Le mélange est ensuite pompé sous vide à 80°C pendant 24 heures pour s'assurer qu'il ne reste plus de solvant. Enfin, le mélange est conservé sous vide.

3.2 Analyses préliminaires

Avant de procéder à l'étude dynamique du fondu de POE, nous avons procédé à sa caractérisation par calorimétrie différentielle pour déterminer précisément les températures de transitions du polymère et à sa caractérisation structurale par DNPA afin d'extraire les informations sur la conformation de la chaîne.

3.2.1. Analyse par calorimétrie différentielle

Les mesures de calorimétrie différentielle (TA instruments DSC Q100) ont été réalisées à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de -100°C à 100°C . Le principe de la calorimétrie différentielle (DSC) est présenté en Annexe 7.1.

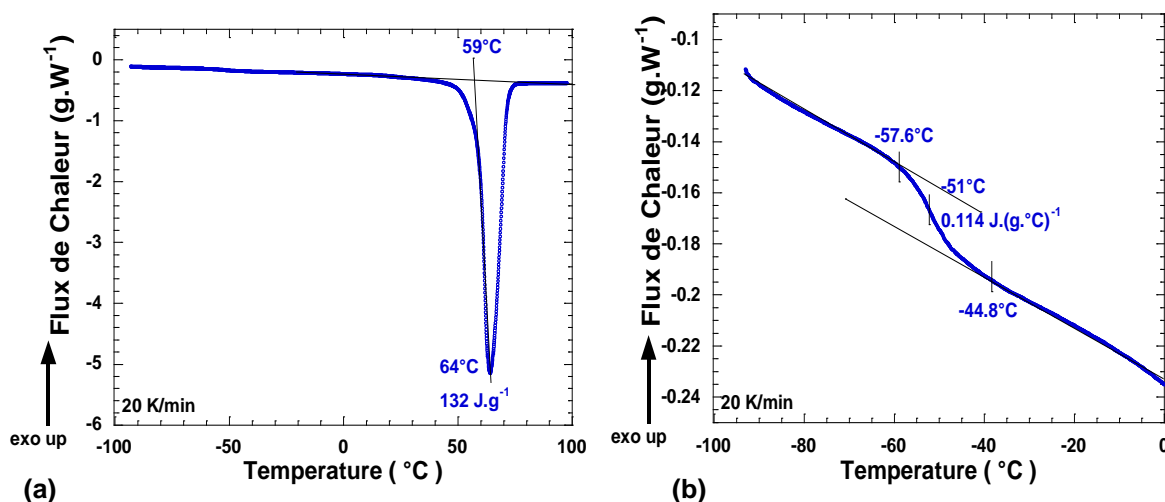


FIG. 2.3.2.1 : Courbe de DSC du ^hPOE $M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ mesuré à $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. (a) Le signal du POE présente un pic endothermique associé à la fusion de la fraction cristalline. La température de fusion est $T_F \approx 59^{\circ}\text{C}$ et la variation d'enthalpie vaut $\Delta H_f \approx 132 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. (b) Zoom à basse température : la température de transition vitreuse est à $T_G \approx -51^{\circ}\text{C}$ et la variation de capacité calorifique vaut de $\Delta C_p \approx 0.1141 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

La mesure de DSC du ^hPOE $M_w = 35\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fluka) nous permet d'extraire directement du pic endothermique (FIG. 2.3.2.1 (a)) la température de fusion $T_F \approx 59^{\circ}\text{C}$ et la variation d'enthalpie $\Delta H_f \approx 132 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce pic endothermique est associé à la fusion des cristallites. À partir de l'enthalpie de fusion du POE 100 % cristallin $\Delta H_{f,100\%} \approx 205 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [133] nous évaluons le taux de cristallinité à environ 65 %. Le zoom aux basses températures (FIG. 2.3.2.1 (b)) permet de mettre en évidence la température de transition vitreuse $T_G \approx -51^{\circ}\text{C}$ et la variation de capacité calorifique $\Delta C_p \approx 0.114 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Cette mesure est essentielle pour définir les températures de mesures pour les expériences de QENS. Nous nous intéressons à la dynamique du POE à l'état fondu, nous avons privilégié $T_{\text{exp}} = 373 \text{ K} > T_F \approx 332 \text{ K}$.

[133] S. Zheng, K. Nie and Q. Guo, *Thermochimica Acta*, 2004, 419, 267–274.

3.2.2. Analyse structurale par DNPA : conformation d'une chaîne dans le fondu

La DNPA associée à la technique de marquage sélectif est la seule technique qui permet de déterminer le facteur de forme de polymères à l'état fondu. Le principe du marquage isotopique est détaillé Annexe 2.5.2. Il s'agit de substituer des protons par des deutériums d'une fraction des chaînes en effectuant un mélange de polymère hydrogéné et deutéré. En pratique, quelque soit la fraction en chaîne marquée, l'intensité diffusée ne mesure que le facteur de forme d'une seule chaîne :

$$I(\mathbf{Q}) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{M \cdot N_a \cdot \rho_m}{m^2} (b_h - b_d)^2 \cdot x_d \cdot (1 - x_d) \cdot P(\mathbf{Q}) + \sigma_{inc} \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad (2.3.2.1)$$

où M est la masse molaire moyenne du polymère, N_a le nombre d'Avogadro, ρ_m la masse volumique du polymère, m la masse du monomère, b_h et b_d respectivement les longueurs de diffusion du polymère hydrogéné et deutéré, et x_d la fraction volumique du polymère deutéré.

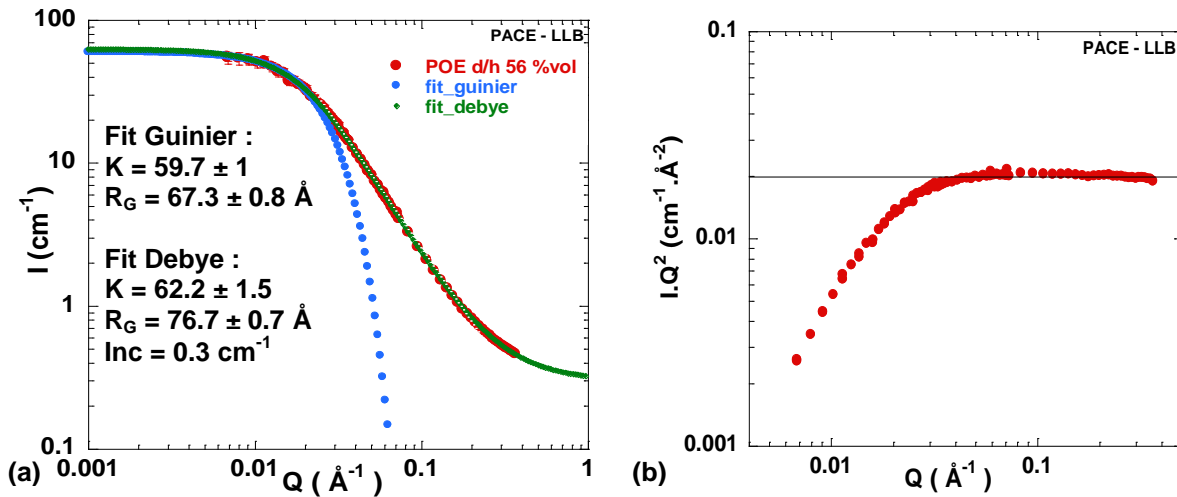


FIG. 2.3.2.2 : (a) Signal d'un fondu de POE (mélange de $^d\text{POE} + ^h\text{POE}$) $x^d_{\text{POE}} = 56 \text{ \% vol}$ $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ $T = 90 \text{ }^\circ\text{C} > T_F = 59 \text{ }^\circ\text{C}$). Les fits de Debye et de Guinier sont représentés. Le POE fondu suit un comportement de chaîne gaussienne avec $R_G \approx 6.8 \text{ nm}$. (b) La représentation de Krakty, $I \cdot Q^2$ en fonction de Q , fait apparaître un plateau attestant que la chaîne à un comportement de chaîne gaussienne.

La valeur du rayon de giration du POE est extraite du signal du fondu de POE mesuré à 363 K (FIG. 2.3.2.2) (Annexe 2.4). Le signal est relativement bien ajusté par une fonction de Debye et permet d'extraire $R_G \approx 76.7 \text{ \AA}$ (fit en rouge). Le POE se comporte donc comme une chaîne gaussienne. Le fit du signal expérimentale dans le domaine de Guinier, permet quand à lui d'aboutir à un $R_G \approx 67.3 \text{ \AA}$ (fit en bleu). Cette valeur de rayons de giration est proche de celle estimée à l'aide de la relation :

$$\langle R_G^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{\langle R^2 \rangle}{M}} \quad (2.3.2.2)$$

où $R_G \approx 68.5 \text{ \AA}$ avec $\langle R^2 \rangle / M$ à 357 K ≈ 0.805 [110,111].

L'intensité à l'origine permet de retrouver la masse molaire moyenne du polymère. À l'aide de la relation (2.3.2.1), nous évaluons $I(0) \approx 54 \text{ cm}^{-1}$ pour une masse molaire moyenne d'environ 38000 g.mol^{-1} avec une fraction volumique de 56 %. Ce résultat est parfaitement en accord avec la valeur extraite du fit de Guinier, dont l'intensité à l'origine correspond à une masse apparente de 40000 g.mol^{-1} .

3.2.3. Estimation des dimensions et des temps caractéristiques pour le POE

La mesure de la conformation du polymère est essentielle pour extraire les dimensions de la chaîne [134,135] et permet d'estimer les longueurs caractéristiques d'un segment et d'un monomère et ainsi que la longueur de Kuhn à 373 K (Tableau 2.3.2.1). La masse entre enchevêtrements est évaluée à partir de la relation (2.2.2.5), le coefficient de friction monomérique à l'aide de la relation (2.2.5.6) et de la valeur de $W.l_{\text{seg}}^4$ évaluée par rétrodiffusion [127], et coefficient de diffusion du monomère à l'aide de la relation (2.2.2.16).

Tableau 2.3.2.1 : Estimation des grandeurs caractéristiques d'un fondu de POE ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K) déduites de la mesure de la conformation de la chaîne. Les valeurs en rouge sont extraites de la littérature.

Polymère T = 373 K		Segment		Monomère		Kuhn	
M (g.mol ⁻¹)	35000	M _{seg} (g.mol ⁻¹)	14.67	M _{mono} (g.mol ⁻¹)	44.00	M _{kuhn} [136]	85.30
$\langle R^2 \rangle / M$ (Å ² g mol ⁻¹) [135]	0.822	N _{seg}	2386	N _{mono}	796	N _{kuhn}	410
$\langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	6.9	l ₀ (Å)	1.48	l _{mono} (Å)	6.01	b _{kuhn} (Å)	8.37
C _∞ [135]	5.6	l _{seg} (Å)	3.47	n _{backbone/mono}	3		
M _c (g.mol ⁻¹) [96,111]	5870	Ne _{seg}	167	Ne _{mono}	56	Ne _{kuhn}	29
p (Å) [111]	1.95	ζ _{seg} (N.s.m ⁻¹)	2.33 10⁻¹²	ζ ₀ (N.s.m ⁻¹)	6.98 10⁻¹²	ζ _{kuhn} (N.s.m ⁻¹)	1.35 10⁻¹¹
M _e (g.mol ⁻¹)	2450						
W.l _{seg} ⁴ (Å ⁴ .ns ⁻¹) [127]	8000	D _{seg} (m ² .s ⁻¹)	2.21 10⁻⁹	D _{mono} (m ² .s ⁻¹)	7.37 10⁻¹⁰	D _{kuhn} (m ² .s ⁻¹)	3.8 10⁻¹⁰

Avant de procéder à l'étude dynamique, nous estimons, à l'aide du Tableau 2.3.2.1, les différents temps caractéristiques pour un fondu de POE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K :

- le temps de relaxation du segment $\tau_S \approx 1.8 \text{ ps}$ (relation (2.2.2.12)) ;
- le temps d'enchevêtrement $\tau_e \approx 51 \text{ ns}$ (relation (2.2.4.1)) avec $d \approx 45 \text{ Å}$;
- le temps de Rouse $\tau_R \approx 10.8 \text{ μs}$ (relation (2.2.2.12)) ;
- et le temps de Reptation $\tau_D \approx 0.45 \text{ ms}$ (relation (2.2.4.7)).

[134] J. Kugler, E. W. Fischer, M. Peuscher and C. D. Eisenbach, *Makromol. Chem.*, 1983, **184**, 2325-2334.

[135] G. D. Smith et al., *Macromolecules*, 1996, **29**, 3462-3469.

[136] N. Fatkullin et al., *ChemPhysChem*, 2004, **5**, 884-894.

3.3 Modélisation et analyse

La diffusion des neutrons est une méthode dite indirecte où nous mesurons la transformé de Fourier des fonctions de corrélation de position des atomes ($G(\mathbf{r},t)$). Un modèle pour la distribution et/ou le déplacement des atomes est toujours nécessaire pour interpréter les données. Le modèle détermine la fonction de diffusion théorique ($S(\mathbf{Q},\omega)$ ou $I(\mathbf{Q},t)$) qui est comparée au spectre expérimental. C'est cette démarche qui est présentée ici pour les différentes échelles d'espaces et de temps sondées.

3.3.1. Dynamique du POE à temps longs et à grande échelle : reptation locale

Le mélange de ^dPOE et ^hPOE à 56 % en volume a été mesuré à $T = 373$ K sur IN15 avec une longueur d'onde incidente $\lambda = 15.7$ Å permettant de sonder jusqu'à des temps $\tau_{\text{Fourier_max}} = 200$ ns. La gamme de Q sondée est comprise entre $7.78 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.08 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Dans cette gamme de temps et d'espace, le polymère est dans son régime de reptation locale où $t > \tau_e \approx 51$ ns où $I_{\text{chain}}(\mathbf{Q},t)$ s'exprime à partir de la relation (2.2.4.12) [108] :

$$\frac{I_{\text{chain}}(\mathbf{Q},t)}{I_{\text{chain}}(\mathbf{Q})} = \left[1 - \exp\left(-\frac{Q^2 d^2}{36}\right) \right] \exp\left(-\frac{u^2}{36}\right) \text{erfc}\left(-\frac{u}{6}\right) + \exp\left(-\frac{Q^2 d^2}{36}\right) I^{\text{esc}}(\mathbf{Q},t) \quad (2.3.3.1)$$

avec u la variable de Rouse telle que $u = Q^2 l_{\text{seg}}^2 (Wt)^{1/2}$. Dans la mesure où $\tau_D \approx 0.45$ ms est bien au-delà de la fenêtre de la mesure du spin-écho, $I^{\text{esc}}(\mathbf{Q},t) = 1$.

À temps longs et à grande échelle, le fit par le modèle de reptation locale ajuste bien les données expérimentales (FIG. 2.3.3.1) et permet d'extraire la valeur du diamètre du tube de reptation $d \approx 53.4$ Å. Nous avons utilisé le taux caractéristique de Rouse extrait des meures à l'échelle intermédiaire dans le régime de Rouse (partie 2.3.3.2) : $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$.

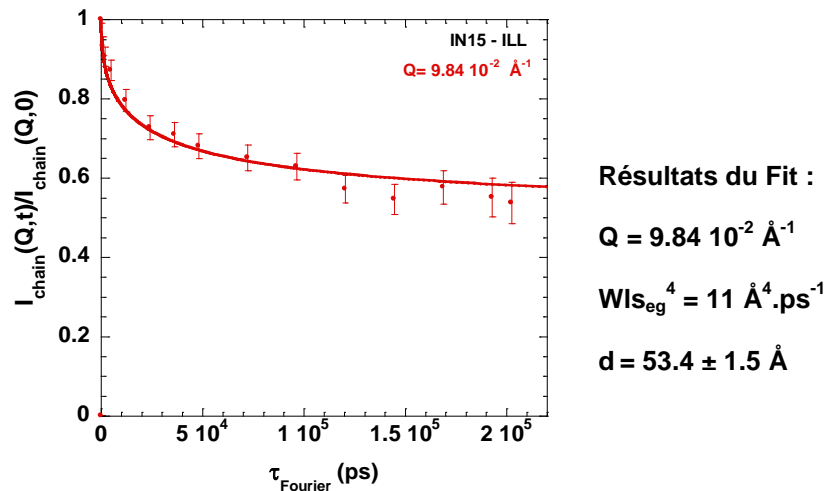


FIG. 2.3.3.1 : Fonction de diffusion intermédiaire de la chaîne pour le mélange ^hPOE ^dPOE 56 %_{vd} $M_w = 35$ kg.mol⁻¹ à 373 K mesurée en spin-écho (IN15) à $Q = 9.84 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Le fit obtenu par le modèle de reptation locale permet d'extraire le diamètre du tube de reptation $d = 53.4$ Å. Le taux caractéristique de Rouse utilisé, $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$, a été obtenu sur IN11 (cf. partie 2.3.3.2).

La fonction de diffusion intermédiaire décrit un plateau caractéristique de la dynamique de reptation (FIG. 2.3.3.2 (a)). Les données de spin-écho à temps longs permettent d'observer le mouvement de la chaîne confinée dans un tube. L'ajustement par le modèle de reptation locale décrit bien les données expérimentales de NSE aux différents Q .

Le diamètre de tube $d \approx 53.4 \text{ \AA}$ extrait de l'ajustement est supérieur à celui estimé de $d \approx 45 \text{ \AA}$ à partir de $M_e = 2450 \text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 2.3.2.1). Nous estimons alors à partir des données de NSE : le temps d'enchevêtrement $\tau_e \approx 80 \text{ ns}$ et $M_e \approx 3600 \text{ g.mol}^{-1}$, ainsi que le temps de Reptation $\tau_D \approx 0.22 \text{ ms}$. Le temps de relaxation du segment $\tau_S \approx 1.34 \text{ ps}$ et le temps de Rouse $\tau_R \approx 7.6 \text{ \mu s}$ sont inchangés. Notre valeur de $d \approx 53.4 \text{ \AA}$ est en accord avec celle obtenue pour du POE 81 kg.mol^{-1} à 400 K de $d \approx 52.6 \text{ \AA}$ [125] alors que notre $\tau_e \approx 110 \text{ ns}$ est le double de celle du POE 81 kg.mol^{-1} .

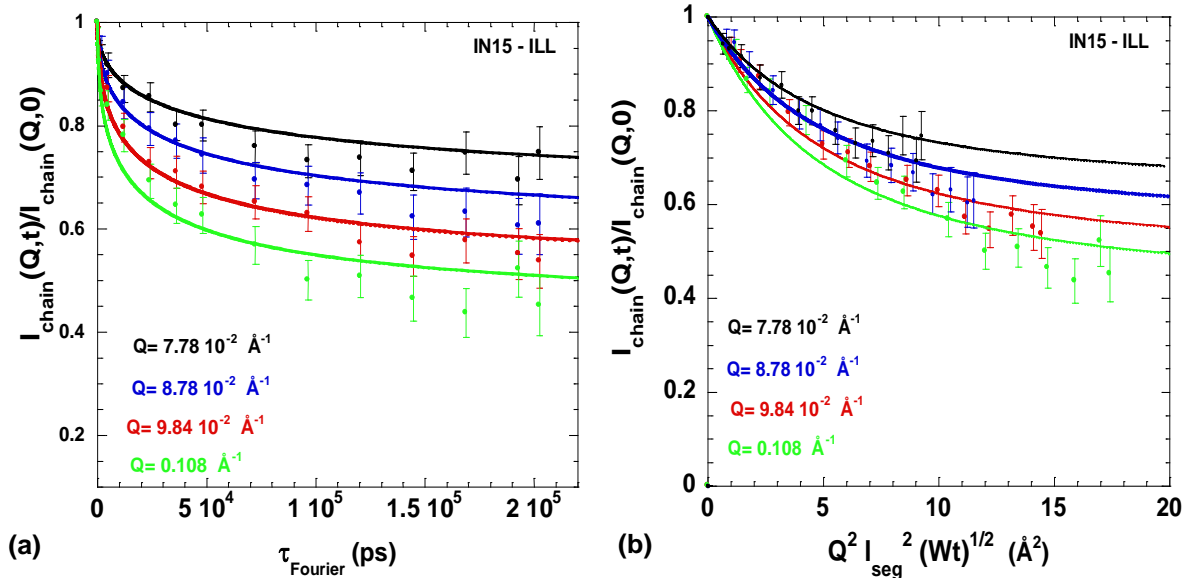


FIG. 2.3.3.2 : Fonction de diffusion intermédiaire de la chaîne en fonction du temps de Fourier pour le mélange $^h\text{POE } ^d\text{POE } 56 \text{ \%}_{\text{vd}}$ $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN15) à différents transferts de moments. (a) Représentation à différents transferts de moments. (b) Représentation en fonction de la variable de Rouse. Les points correspondent aux données expérimentales, les lignes solides représentent l'ajustement selon le modèle de reptation locale avec un diamètre de tube avec $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$ et $d = 53.4 \text{ \AA}$.

Dans ce régime de reptation locale, l'existence du tube de diamètre d entraîne une déviation caractéristique de la loi d'échelle du modèle de Rouse : $I(Q,t) = I(Q^2, t^{1/2})$. En particulier, nous représentons la fonction de diffusion intermédiaire en fonction de la variable de Rouse (FIG. 2.3.3.2 (b)). À chaque Q , nous observons une déviation marquée au comportement de Rouse pour lequel cette courbe est supposée former une seule courbe maîtresse. La présence des différents plateaux est la signature d'une taille caractéristique dans le système : le diamètre du tube de reptation.

3.3.2. Dynamique de POE à l'échelle intermédiaire : régime de Rouse

Le ^hPOE a été mesuré à $T = 373 \text{ K}$ sur IN11 avec une longueur d'onde incidente $\lambda = 5.5 \text{ \AA}$ permettant de sonder jusqu'à des temps $\tau_{\text{Fourier_max}} = 1.33 \text{ ns}$. La gamme de Q sondée est comprise entre $0.15 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.62 \text{ \AA}^{-1}$. Dans cette gamme de temps et d'espace, nous sondons le polymère dans son régime de Rouse où $t < \tau_e \approx 80 \text{ ns}$ (d'après IN15). Dans ce régime, $I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t)$ s'exprime à partir de la relation (2.2.2.20) :

$$I_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t) = \exp(-Q^2 D_R t) \exp\left(-\frac{u}{3\sqrt{\pi}}\right) \quad (2.3.3.2)$$

En première analyse, il est important de suivre l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion (FIG. 2.3.3.3). L'intensité diffusée ou la polarisation, ici notée P , décroît quand le vecteur de diffusion augmente et P s'annule à $Q = 0.19 \text{ \AA}^{-1}$. Comme attendu pour du POE hydrogéné diffusant essentiellement de façon incohérente, la polarisation est principalement négative sur l'ensemble des vecteurs de diffusion. Nous pouvons également séparer les contributions des intensités cohérentes et incohérentes à partir de la polarisation mesurée $P_{\text{mesuré}}$. Dans un premier temps, $P_{\text{mesuré}}$ est normalisé à l'aide d'un échantillon de TiZr dont la diffusion est à 100 % cohérente. Cette normalisation permet de prendre en compte l'efficacité des flippers et du polariseur. Les fractions d'intensité cohérente $\% \sigma_{\text{coh}}$ et incohérente $\% \sigma_{\text{inc}}$ sont ensuite estimées par les relations suivantes :

$$\% \sigma_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{\sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}} = \frac{3 \cdot P + 1}{4} \quad (2.3.3.3)$$

$$\% \sigma_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{\sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}} = \frac{3 - 3 \cdot P}{4} \quad (2.3.3.4)$$

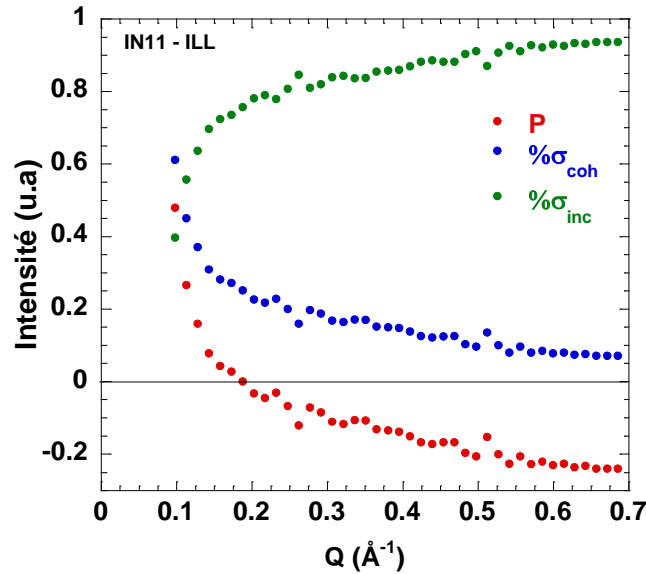


FIG. 2.3.3.3 : Variation de l'intensité diffusée (rouge) en fonction du vecteur de diffusion pour le ^hPOE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K . Sont également représentées les fractions des intensités cohérentes (bleu) et incohérentes (verte).

À l'échelle d'espace et de temps intermédiaire, le fit par le modèle de Rouse ajuste bien les données expérimentales (FIG. 2.3.3.4) et permet d'extraire un taux caractéristique de Rouse $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue par Genix et al. pour POE de $M_w \approx 24 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ où $Wl_{\text{seg}}^4 = 8000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$ [127]. À partir du taux caractéristique de Rouse et de la valeur de $\langle R^2 \rangle$ (Tableau 2.3.2.1), le coefficient de diffusion translationnelle est estimé en appliquant la relation (2.2.2.16) : $D_R \approx 1.27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'estimation de Wl_{seg}^4 permet également d'évaluer le coefficient de friction monomérique $\xi_0 = 5.08 \cdot 10^{-12} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$.

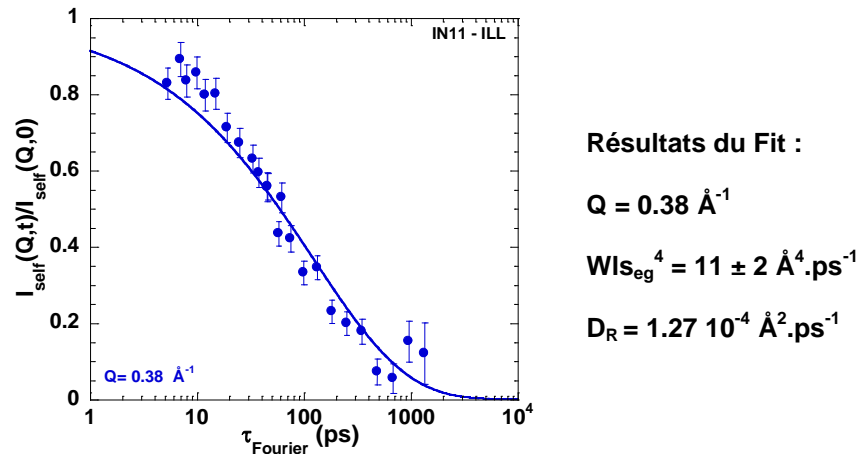


FIG. 2.3.3.4 : Fonction de diffusion intermédiaire incohérente du ^hPOE $M_w = 35 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN11) à $Q = 0.38 \text{ \AA}^{-1}$. Le fit obtenu par le modèle de Rouse permet d'extraire le taux caractéristique de Rouse $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$, à partir duquel nous estimons le coefficient de friction monomérique $\xi_0 = 5.08 \cdot 10^{-12} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ ainsi que le coefficient de diffusion de diffusion translationnelle $D_R = 1.27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le modèle de Rouse avec $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$ décrit bien les courbes de spin-échos (FIG. 2.3.3.5 (a)). La mauvaise statistique aux faibles Q s'explique par le fait que la polarisation est quasiment nulle à ces vecteurs de diffusion (FIG. 2.3.3.3) bien qu'il y ait physiquement de la dynamique dans le système. Nous constatons, toutefois, qu'à grands Q les données ne sont bien représentées par le modèle de Rouse qu'aux temps longs alors qu'aux temps courts, nous ne pouvons plus négliger la dynamique locale de la chaîne (changement de conformations...) qui n'est pas prise en compte dans le modèle de Rouse.

Néanmoins comme attendu, la représentation de la fonction de diffusion intermédiaire en fonction de la variable de Rouse permet de mettre en évidence la loi d'échelle caractéristique du régime de Rouse (courbe maitresse FIG. 2.3.3.5 (b)).

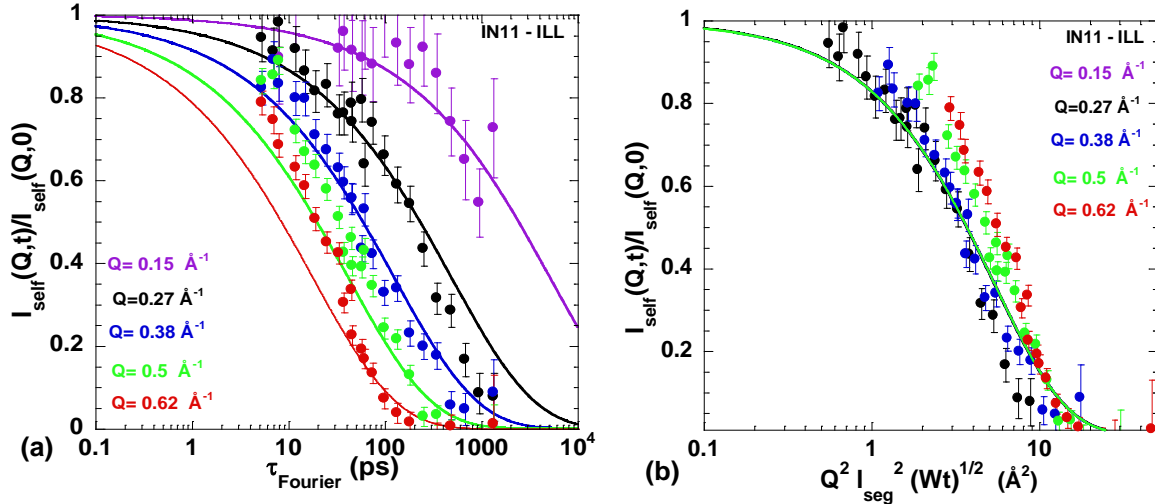


FIG. 2.3.3.5 : Fonction de diffusion intermédiaire incohérente du ${}^h\text{POE}$ $M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN11). (a) Représentation à différents transferts de moments. (b) Représentation en fonction de la variable de Rouse. Les points correspondent aux données expérimentales, les lignes solides représentent l'ajustement selon le modèle de Rouse avec $Wl_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \text{ ns}^{-1}$.

3.3.3. Dynamique du POE à temps courts et à échelle locale

Pour faire la transition entre le domaine de Rouse et la dynamique locale du polymère, le ${}^h\text{POE}$ $M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été mesuré à $T = 373 \text{ K}$ en temps de vol. Plusieurs résolutions ont été utilisées dans le cas du spectromètre à temps de vol de façon à couvrir une gamme d'échelle d'espace et de temps la plus large possible. Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le Tableau 2.3.3.1.

Tableau 2.3.3.1 : Conditions expérimentales choisies pour les mesures de QENS. La résolution instrumentale assimilée à une gaussienne d'écart type σ_ω et de $\text{FWHM} = 2 \cdot (2 \cdot \ln(2))^{1/2}$, la gamme de transfert de moment Q et le temps d'observations sont indiqués pour chaque configuration. σ_t (ps) = $658/\sigma_\omega$ (μeV) avec $\sigma_\omega = 3 \cdot R_{\text{FVHM}} / (2 \cdot (2 \cdot \ln(2))^{1/2})$.

Instrument	λ_{inc} (\AA)	R_{FVHM} (μeV)	Temps max (ps)	Q_{min} (\AA^{-1})	Q_{max} (\AA^{-1})
Mibémol	4	150	~ 12	0.69	2.96
Mibémol	6	110	~ 21	0.47	1.96
IN5	8	30	~ 66	0.40	1.37
IN5	10	15	~ 138	0.23	1.10

Pour mettre en évidence les différents domaines temporels de résolution, nous représentons le facteur de structure dynamique incohérent du ${}^h\text{POE}$ $M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour chaque condition expérimentale (Fig. 2.3.3.6). Pour passer du facteur de structure dynamique $S(Q,\omega)$ à une approximation de la fonction intermédiaire de diffusion $I(Q,t)$, nous effectuons dans un premier temps les transformées de Fourier inverse en temps de la résolution expérimentale et du signal mesuré, la TF^{-1} du signal est ensuite normalisée par celle de la résolution (relation (2.3.3.7)).

$$S^{\text{exp}}(Q,\omega) = S^{\text{theo}}(Q,\omega) \otimes R(Q,\omega) \quad (2.3.3.5)$$

$$I^{\text{exp}}(\mathbf{Q}, t) = I^{\text{theo}}(\mathbf{Q}, t) \cdot R(\mathbf{Q}, t) \quad (2.3.3.6)$$

$$I^{\text{theo}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{I^{\text{th}}(\mathbf{Q}, t)}{R(\mathbf{Q}, t)} \quad (2.3.3.7)$$

Les $I(\mathbf{Q}, t)$ mesurés à différentes résolutions forment une courbe maîtresse qui peut alors être directement comparée aux données de NSE mesurées sur IN11 (FIG. 2.3.3.7). En particulier, nous pouvons représenter sur la même courbe les données de spin-échos et celles de temps de vol à $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ (FIG. 2.3.3.7). Les données de temps de vol et NSE suivent la même courbe maîtresse définie par le modèle de Rouse. Toutefois, nous constatons que les données de NSE sont légèrement supérieures à celles estimées pour le temps de vol. Cet effet est réduit en introduisant un facteur du type Debye-Waller dans le cas du spin-échos.

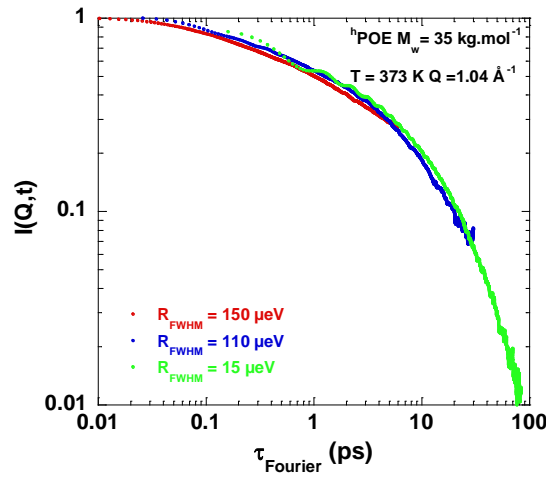


FIG. 2.3.3.6 : Effets de résolution pour les données de temps de vols (Mibémol, IN5). Représentation du facteur de structure dynamique incohérent pour du ${}^h\text{POE } M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K à $Q = 1.04 \text{ \AA}^{-1}$ (Mibémol) et à $Q = 1.03 \text{ \AA}^{-1}$ (IN5). Les $I(\mathbf{Q}, t)$ mesurés à différentes résolutions forment une courbe maîtresse. Le léger décalage de $I(\mathbf{Q}, t)$ mesuré sur IN5 s'explique par le fait que le vecteur de diffusion ne soit pas strictement identique.

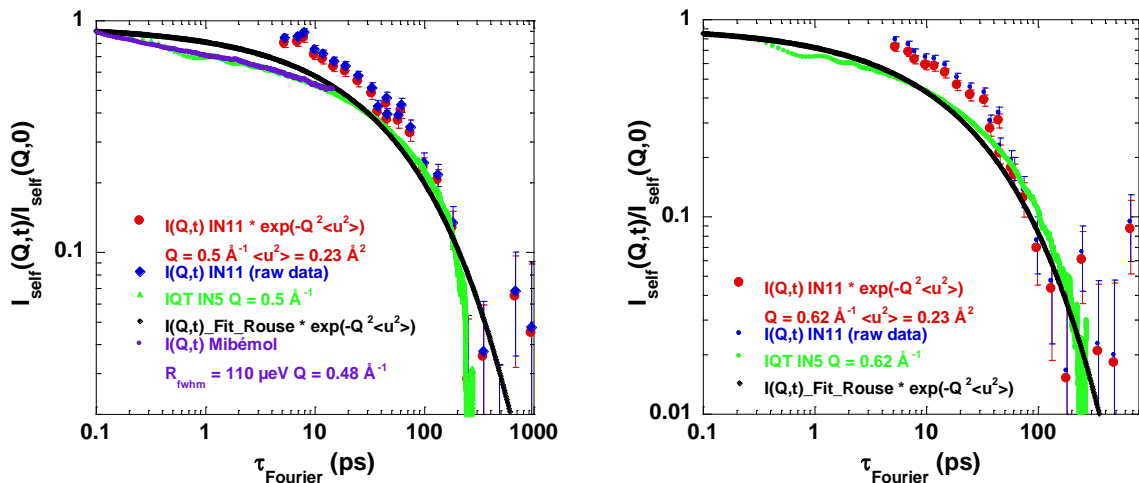


FIG. 2.3.3.7 : Mise en évidence des différents domaines en temps sondés pour les données de temps de vols (Mibémol, IN5) et de spin-échos (IN11). Représentation du facteur de structure dynamique incohérent pour du ${}^h\text{POE } M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K à (a) $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ et (b) à $Q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$.

Le déplacement carré moyen (mean square displacement MSD), $\langle u^2 \rangle$, associé au facteur de Debye-Waller ($K_{DBW} = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$) est estimé à partir de la chute de l'intensité intégrée en énergie en fonction de Q^2 (FIG. 2.3.3.8). Nous obtenons, en particulier, pour $Q > 1.34 \text{ \AA}^{-1}$: $\langle u^2 \rangle \approx 0.075 \text{ \AA}^2$ et pour $Q < 1.34 \text{ \AA}^{-1}$: $\langle u^2 \rangle \approx 0.23 \text{ \AA}^2$.

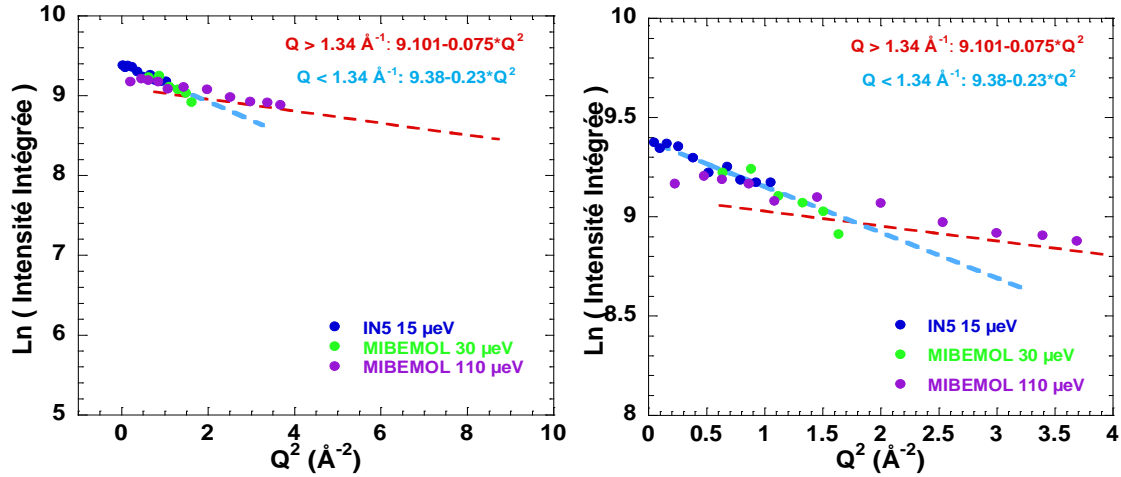


FIG. 2.3.3.8 : Estimation du facteur de Debye-Waller du ^hPOE 35 kg.mol^{-1} à 373 K . Variation du logarithme de l'intensité intégrée en énergie en fonction de Q^2 pour différentes résolutions. La chute d'intensité à grands Q permet d'estimer pour $Q > 1.34 \text{ \AA}^{-1}$: $\langle u^2 \rangle \approx 0.075 \text{ \AA}^2$ et pour $Q < 1.34 \text{ \AA}^{-1}$: $\langle u^2 \rangle \approx 0.23 \text{ \AA}^2$.

3.3.3.1. Analyse de l'intensité élastique

Dans un premier temps, nous avons réalisé un scan élastique du ^hPOE 35 kg.mol^{-1} . Un scan élastique consiste à enregistrer pendant quelques minutes la dépendance en Q de l'intensité élastique. De façon similaire à l'effet Debye-Waller, nous analysons, à chaque température, la variation du déplacement carré moyen qui est directement reliée à l'extension spatiale des mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre.

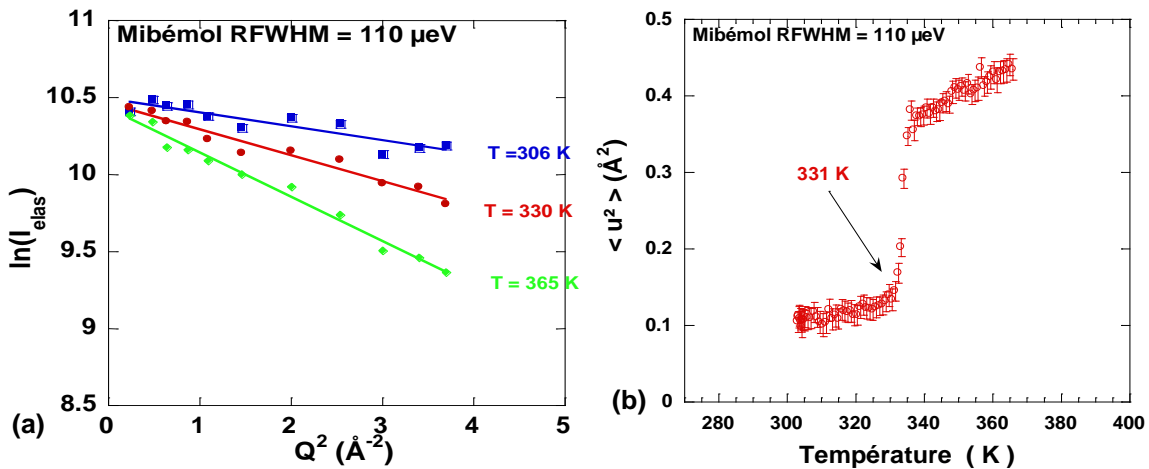


FIG. 2.3.3.9 : Analyse de l'intensité élastique du ^hPOE 35 kg.mol^{-1} . (a) Ajustement linéaire de $\ln(I_{\text{élas}})$ en fonction de Q^2 à $T = 306 \text{ K}$, $T = 330 \text{ K}$ et $T = 365 \text{ K}$. (b) Déplacement carré moyen, $\langle u^2 \rangle$, en fonction de la température. L'augmentation significative du $\langle u^2 \rangle$ à 331 K est associée à la fusion des cristallites.

Dans un premier temps, nous représentons la variation de $\ln(I_{\text{élas}})$ en fonction de Q^2 (FIG. 2.3.3.9 (a)). La pente de l'ajustement linéaire de la variation, permet d'accéder au déplacement carré moyen $\langle u^2 \rangle$ des atomes d'hydrogène de l'échantillon. Cette analyse n'est valable que pour des échantillons parfaitement incohérents. Nous avons donc supprimé de l'analyse les détecteurs correspondant au pic de Bragg pour les températures inférieures à T_F . Nous analysons ensuite la variation du déplacement carré moyen en fonction de la température (FIG. 2.3.3.9 (b)).

De 300 à environ 330 K, $\langle u^2 \rangle$ dépend linéairement de la température, comme attendu pour un solide harmonique. À $T = 331$ K, un accroissement significatif de $\langle u^2 \rangle$ traduit une transition importante associée à la fusion de la fraction cristalline du polymère, en accord avec les résultats aux données de DSC (FIG. 2.3.2.1).

3.3.3.2. Analyse en énergie et susceptibilité

L'analyse de l'intensité élastique $S(Q, \omega=0)$ ne donne qu'une information indirecte de la dynamique à partir du déplacement carré moyen. L'analyse de la totalité de l'intensité (en Q et ω) permet seule d'accéder à de véritables informations dynamiques (FIG. 2.3.3.10).

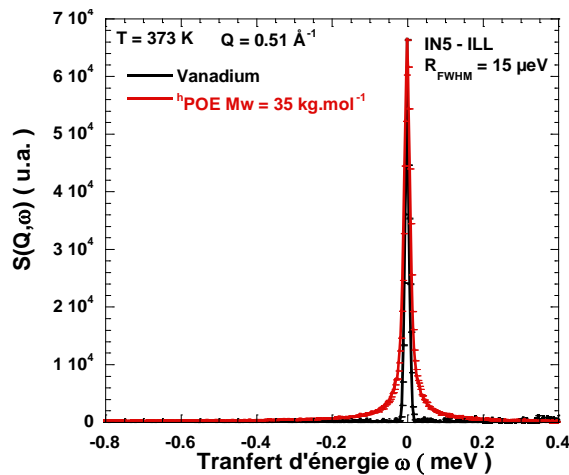


FIG. 2.3.3.10 : Facteur de structure dynamique incohérent $S(Q=0.51 \text{ \AA}^{-1}, \omega)$ obtenu à partir des données de temps de vol pour du $^h\text{POE } 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 368 K (rouge). La résolution (Vanadium) est également représentée. Le spectre est normalisé à l'intensité du vanadium à $\omega=0$. Le signal du polymère présente un élargissement quasi-élastique significatif qui se compose de deux contributions : une contribution dispersive étroite et une contribution non dispersive à $E_{\text{HWHM}} \approx 5 \text{ meV}$ (FIG. 2.3.3.11).

Pour mettre en évidence ces différents processus dynamiques, nous analysons la dépendance en Q de la fonction de susceptibilité dynamique [137] :

$$\chi''(Q, \omega) = \frac{S(Q, \omega)}{n_B(\omega, T)} \text{ où } n_B(\omega, T) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega / (k_B T))} \quad (2.3.3.8)$$

$n_B(\omega, T)$ étant le facteur de population de Bose.

[137] A. P. Sokolov, H. Grimm, A. Kisliuk and A. J. Dianoux, *J. Biol. Phys.*, 2001, **27**, 313.

Il est important de noter que nous considérons la perte d'énergie du neutron en tant que transfert d'énergie positif $\omega > 0$. Un mécanisme de relaxation au temps caractéristique τ se traduit en $S(\mathbf{Q}, \omega)$ par un pic quasi-élastique de largeur à mi hauteur $E_{\text{HWHM}} \approx \hbar/\tau$ et en susceptibilité comme une bande centrée sur $E \approx \hbar/\tau$.

Deux contributions dynamiques peuvent facilement être identifiées dans le polymère fondu à 373 K (FIG. 2.3.3.11) : une bande dispersive à basse énergie ($E \approx 0.07$ meV et $Q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$) qui rejoint à grands Q une bande non dispersive ($E_{\text{HWHM}} \approx 5$ meV i.e. un temps de corrélation associé de l'ordre de $\tau \approx 0.13$ ps) pour former une bande composite large à partir de $Q_0 \approx 1.20 \text{ \AA}^{-1}$, Q_0 étant le vecteur de diffusion élastique.

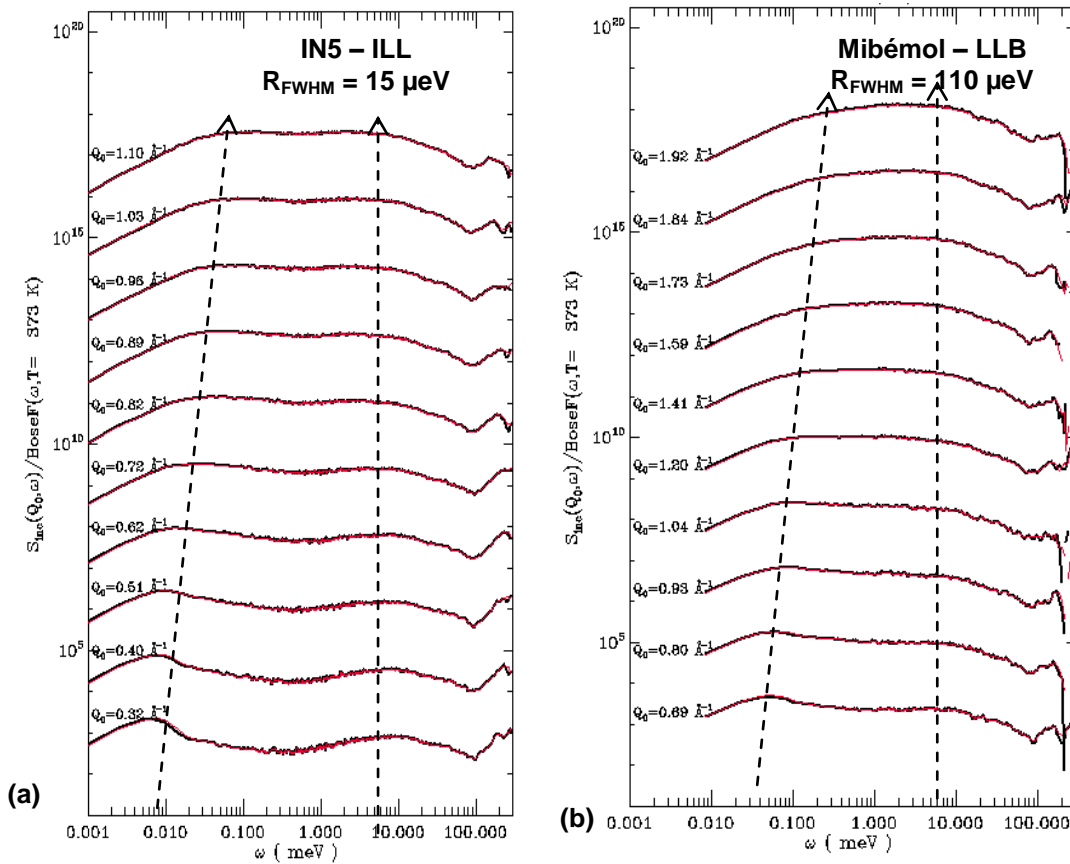


FIG. 2.3.3.11 : Représentation de la dépendance en Q de la susceptibilité dynamique $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ en fonction de ω , données de QENS (a) IN5 et (b) Mibémol pour du $^{\text{h}}\text{POE}$ $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 368 K. Les spectres sont décalés pour plus de clarté et les valeurs de Q_0 , le vecteur de diffusion élastique, sont mentionnées. Cette représentation fait apparaître deux contributions dynamiques : une contribution dispersive étroite et une contribution non dispersive à $E_{\text{HWHM}} \approx 5$ meV. Ces deux contributions se rejoignent à grands Q , $Q > 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ pour former une seule bande.

La première contribution, non dispersive et de haute fréquence mais dont l'intensité augmente nettement à grands Q , peut être attribuée à une *dynamique réorientationnelle localisée* associée à des changements conformationnels. La seconde à faible transfert d'énergie, très dispersive et d'intensité relativement indépendante de Q , traduit une *dynamique translationnelle à longue distance*.

3.3.3.3. Modélisation

Pour modéliser les résultats de QENS et faire le lien avec la dynamique du ^hPOE, il est nécessaire d'introduire un formalisme décrit en Annexe 1 dans la partie diffusion incohérente de neutrons. Il est important de rappeler que, dans le cas d'un polymère hydrogéné, les expériences de QENS mesurent le facteur de structure dynamique incohérent $S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega)$ qui est la transformé de Fourier sur le temps et l'espace de la fonction d'auto-corrélation $G_s(\mathbf{r}, t)$ des diffuseurs incohérents du système, essentiellement l'Hydrogène. Dans le cas où la particule n'a pas une dynamique parfaitement ergodique $G_s(\mathbf{r}, t = \infty)$ n'est pas nulle. $S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega)$ contient alors une composante élastique et s'exprime sous la forme générale [138] :

$$S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega) = A(\mathbf{Q})\delta(\omega) + (1 - A(\mathbf{Q}))D(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.3.3.9)$$

où $D(\mathbf{Q}, \omega)$ est relié à la fonction d'autocorrélation dépendante en temps de la particule. Cette fonction est généralement décrite par une lorentzienne de largeur à mi hauteur $\tau(\mathbf{Q})^{-1}$:

$$D(\mathbf{Q}, \omega) \approx L(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau(\mathbf{Q})^{-1}}{\tau(\mathbf{Q})^{-2} + \omega^2} \quad (2.3.3.10)$$

Le facteur élastique incohérent (EISF) $A(\mathbf{Q})$ est la transformé de Fourier de $G_s(\mathbf{r}, t = \infty)$. Dans le cas d'une particule diffusant à l'intérieur d'un volume de confinement, $A(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme de ce volume. Ce formalisme permet de décrire des mouvements tels que les changements conformationnels pour les polymères. En particulier, pour une particule avec une dynamique de réorientation entre deux sites distincts séparés d'une distance d_j , et après une moyenne de poudre, $A(\mathbf{Q})$ prend la forme :

$$A_0(\mathbf{Q}) = \frac{1 + j_0(\mathbf{Q}d_j)}{2} \quad (2.3.3.11)$$

avec j_0 la fonction de Bessel sphérique de première espèce à l'ordre zero.

Dans ce contexte, pour des mouvements de conformations d'un monomère caractérisés par un seul temps caractéristique τ_0 , la fonction de diffusion associée à la *dynamique réorientationnelle localisée* se met sous la forme :

$$S_{\text{self}}^{\text{Conf}}(\mathbf{Q}, \omega) = A_0(\mathbf{Q})\delta(\omega) + (1 - A_0(\mathbf{Q}))L^{\text{conf}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.3.3.12)$$

$L^{\text{conf}}(\mathbf{Q}, \omega)$ est une fonction lorentzienne de largeur à mi hauteur $\tau_0(\mathbf{Q})^{-1}$.

Dans les mesures de temps de vol se concentrent sur la dynamique locale $Q > 0.32 \text{ \AA}^{-1}$, la dynamique de Rouse associée à la *dynamique translationnelle à longue distance* s'écrit sous la forme simplifiée :

[138] M. Bée, Quasi-elastic neutron scattering ; Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1988).

$$S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \int \exp[-(t/\tau_1)^\beta] \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t] dt \quad \text{avec } \beta = 0.5 \quad (2.3.3.13)$$

où $\tau_1 = \tau_{\text{self}}$ défini par la relation (2.2.2.21).

En supposant que ces deux dynamiques ne sont pas corrélées, la fonction de diffusion $S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega)$ totale est la convolution des deux mécanismes :

$$S_{\text{self}}^{\text{hPOE}}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{self}}^{\text{Conf}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.3.3.14)$$

$$S_{\text{self}}^{\text{hPOE}}(\mathbf{Q}, \omega) = A_0(\mathbf{Q}) S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(\mathbf{Q}, \omega) + (1 - A_0(\mathbf{Q})) L^{\text{conf}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.3.3.15)$$

Finalement, la section de diffusion est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_i}{k_f} \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle / 3} [A_0(\mathbf{Q}) S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(\mathbf{Q}, \omega) + (1 - A_0(\mathbf{Q})) L^{\text{conf}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.3.3.16)$$

Nous confrontons ce modèle aux mesures de temps de vols du ^hPOE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 368 K. L'expression théorique (2.3.3.16) a été convoluée à la résolution instrumentale du spectromètre. Les ajustements des données expérimentales à l'aide de l'expression (2.3.3.16) ont été réalisés pour chaque \mathbf{Q} séparément et ajustent relativement bien les données de temps de vols pour les trois résolutions (FIG. 2.3.3.12).

Le temps de relaxation associé aux changements de conformations τ_0 , correspondant à la bande non dispersive (FIG. 2.3.3.11), a été fixé à 0.13 ps. Un temps de corrélation court a déjà été mentionné précédemment pour le POE [121]. Du fait des changements rapides de conformations de la chaîne de POE évalués, par simulations de dynamique moléculaire, en moyenne à 363 K de 7 ps pour la liaison C-C et 8.4 ps pour la liaison C-O [139], un atome d'hydrogène subit un saut entre deux sites séparés d'une distance de l'ordre de 2 Å (FIG. 2.3.3.14 (b)). Plus précisément, $A_0(\mathbf{Q})$ extrait des fits permet de déterminer ces informations géométriques sur les changements de conformation. En particulier, $A_0(\mathbf{Q})$ est bien ajusté jusqu'à $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ par un saut entre deux sites distants de $d_j \approx 2.1 \text{ \AA}$ (FIG. 2.3.3.14 (a)).

Dans la gamme de Q étudiée, les temps de corrélations déduits des fits sont séparés d'un ordre de grandeur validant à posteriori l'hypothèse faite sur l'indépendance des contributions dynamiques (FIG. 2.3.3.13). Le temps de relaxation τ_1 suit une dépendance en Q^{-4} proche de celle estimée à l'aide du modèle de Rouse jusqu'à $Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. τ_{self} a été évalué à partir de la relation (2.2.2.21) et de $Wl_{\text{seg}}^4(368 \text{ K})$ estimé à partir de $Wl_{\text{seg}}^4(373 \text{ K})$ mesuré en NSE. En effet, d'après les résultats de Genix et al. où $Wl_{\text{seg}}^4 \approx \exp(-3650/T)$ [127], nous estimons $Wl_{\text{seg}}^4(368 \text{ K}) \approx 9500 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$. Nous notons néanmoins qu'au-delà de $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$, l'écart au comportement de Rouse se fait de plus en plus fort à mesure que nous sondons la dynamique du polymère de plus en plus localement avec une dépendance en Q^{-3} .

[139] O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, 2000, **33** (6), 2273-2283.

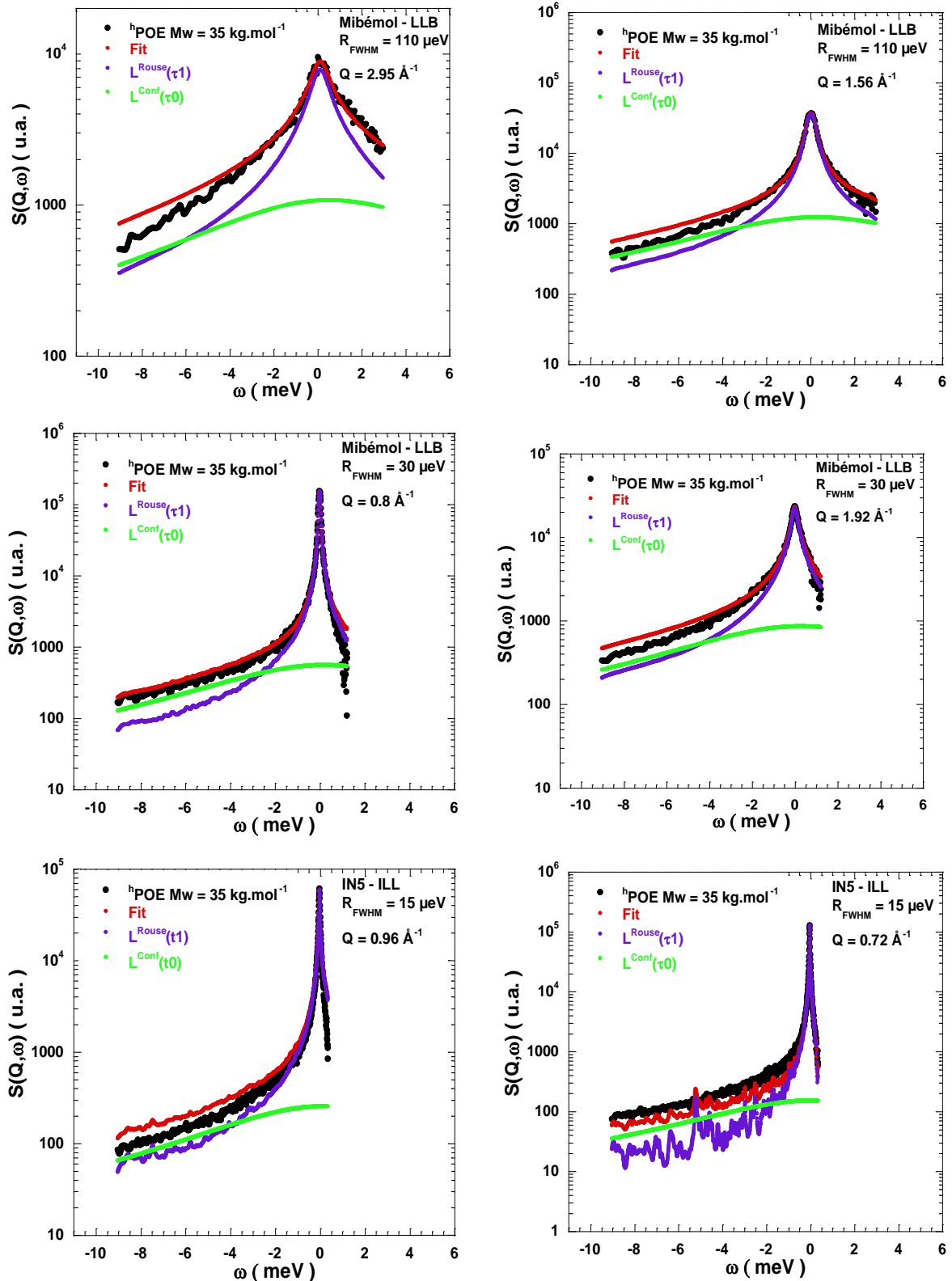


FIG. 2.3.3.12 : Représentation semi-logarithmique du signal quasi-élastique du ${}^h\text{POE}$ $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 368 K pour les 3 résolutions utilisées. Le fit (rouge) et les deux composantes : en violet la composante étroite $L^{\text{Rouse}}(Q, \omega)$ et en vert la composante large $L^{\text{Conf}}(Q, \omega)$.

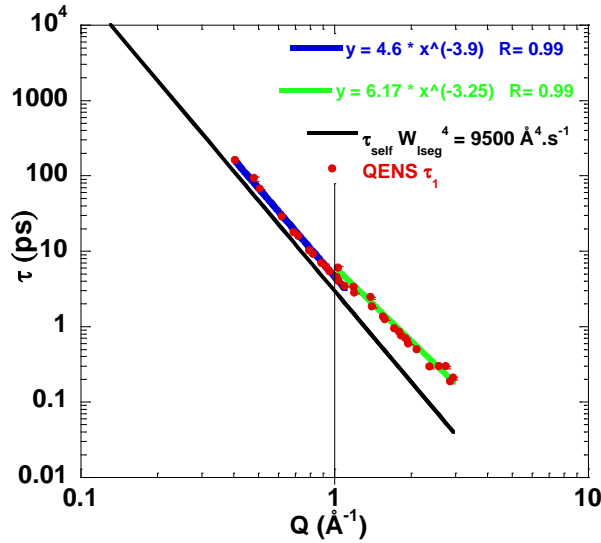


FIG. 2.3.3.13 : Dépendance en Q des temps de corrélations τ_1 extraits des ajustements des données de temps de vol par l'équation (2.3.3.16). τ_{self} a été évalué à partir de la relation (2.2.2.21) et du taux caractéristique de Rouse mesuré en NSE. Jusqu'à $Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$, τ_1 suit une dépendance en Q^{-4} proche de celle prédite par le modèle de Rouse. Pour $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$, l'écart au modèle de Rouse est d'autant plus marqué à mesure que nous sondons localement la dynamique du POE.

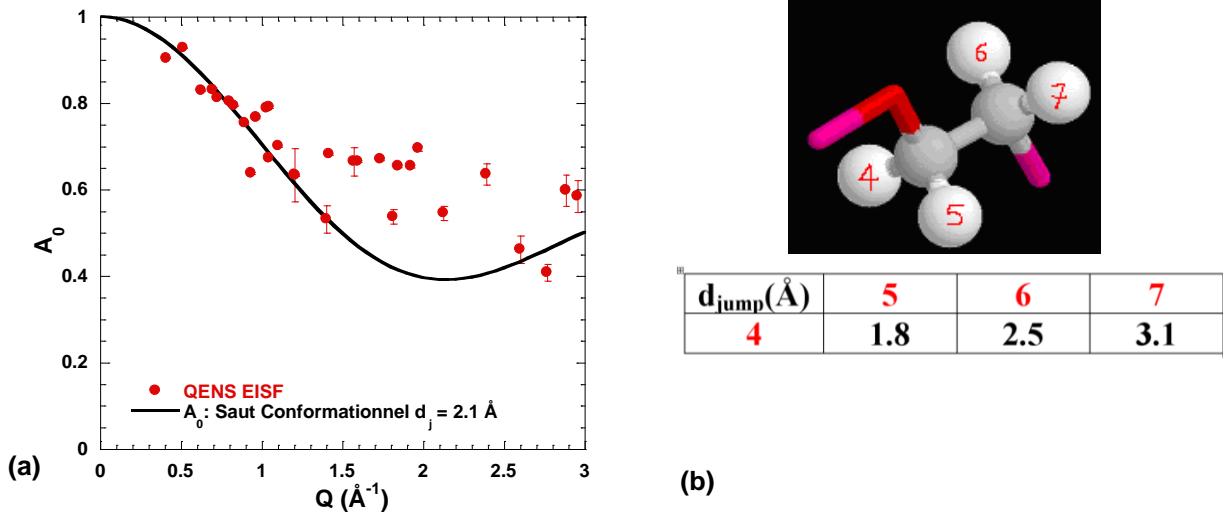


FIG. 2.3.3.14 : (a) Facteur de forme (EISF) $A_0(Q)$ pour les changements conformationnels extrait du modèle (équation (2.3.3.16)). Les points en noir correspondent au calcul analytique d'un saut entre deux sites distants de $d_j = 2.1 \text{ \AA}$. (b) Représentations des changements conformationnels possibles pour un atome d'hydrogène et des distances de sauts associées.

Les mesures à $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ montre que l'ajustement par le modèle décrit est insuffisant. En particulier de l'estimation de $A_0(Q)$, il semble manquer une contribution dynamique large à grands Q .

Un autre modèle a récemment été proposé pour modéliser la dynamique du POE de haut poids moléculaire à l'échelle locale [132]. Ce modèle prend en compte en plus des changements de conformations locaux (τ_0) et de la diffusion à longue distance associée au régime de Rouse (τ_{self}), une diffusion le long de la chaîne de polymère (τ_{diff}). Il permet également d'extraire, par l'intermédiaire des EISF, les composantes spatiales des

mouvements de diffusion locale et de changements de conformations. Ce modèle s'exprime sous la forme suivante :

$$S_{\text{self}}^{\text{hPOE}}(Q, \omega) = (1 - A_0(Q))\delta(\omega) + A_0(Q)A_{\text{diff}}(Q)S_{\text{self}}^{\text{Rouse}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{self}}^{\text{HJ}}(Q, \omega) + A_0(Q)(1 - A_{\text{diff}}(Q))L^{\text{conf}}(Q, \omega) \quad (2.3.3.17)$$

Jusqu'à présent, ce modèle a été appliqué à des résultats de QENS pour un fondu de POE ($M_w = 10^5 \text{ g.mol}^{-1} > M_c \approx 5870 \text{ g.mol}^{-1}$ à 353 K [111]) à 373 K et a permis d'extraire les trois temps caractéristiques τ_0 indépendant de Q , τ_1 avec une dépendance en Q^{-2} et τ_2 avec une dépendance en Q^{-4} . De façon similaire à notre modèle, les changements de conformations sont associés à un saut entre deux sites distants de $d_j = 2.1 \text{ \AA}$ alors que la diffusion locale est associée à une diffusion hélicoïdale à l'intérieur d'un tube long d'environ 26 \AA et de rayon 2.1 \AA . La limite de ce modèle vient du fait que les deux diffusions (diffusion le long de la chaîne et diffusion à longue distance) ont été définies comme parfaitement indépendantes. En réalité, nous nous attendons à ce que ces deux mouvements soient liés du fait que la diffusion à longue distance selon le processus de Rouse est directement reliée à la diffusion de la chaîne le long de son contour à l'échelle locale. Etendre ce modèle au cas du $^{\text{h}}\text{POE}$ $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ nous permettrait d'avoir une meilleure compréhension de la dynamique du polymère à l'échelle locale, dans un domaine de vecteurs d'onde où le modèle de Rouse n'est plus applicable. Néanmoins, le perfectionnement de ce modèle sort du cadre de notre étude.

3.4 Conclusions

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'un fondu de POE de $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ par diffusion quasi-élastique de neutrons. Nous montrons que le polymère suit différents comportements en fonction de la gamme de temps et d'espace sondée :

- à temps longs $t < 200 \text{ ns}$ et à grande échelle $7.78 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.08 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$: les mesures NSE sondent le POE dans son régime de reptation locale avec un diamètre de tube de reptation $d \approx 53 \text{ \AA}$;
- à $t < 1.33 \text{ ns}$ et à l'échelle intermédiaire entre $0.15 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.62 \text{ \AA}^{-1}$: les mesures QENS sondent le POE dans son régime de Rouse ;
- à temps courts $t < 140 \text{ ps}$ et à l'échelle locale $0.23 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2.96 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$: les mesures QENS sondent le POE dans son régime local où il est nécessaire prendre en compte les changements de conformations.

A partir des mesures de QENS, nous avons évalué les grandeurs caractéristiques du POE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K, en particulier $W.l_{\text{seg}}^4 = 11000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$ et $\zeta_0 = 5.08 \cdot 10^{-12} \text{ N.s.m}^{-1}$. à partir desquelles nous avons estimé les quatre temps caractéristiques : le temps de relaxation du segment $\tau_s \approx 1.34 \text{ ps}$, le temps d'enchevêtrement $\tau_e \approx 80 \text{ ns}$, le temps de Rouse $\tau_R \approx 7.6 \text{ \mu s}$ et le temps de Reptation $\tau_D \approx 0.22 \text{ ms}$.

4. Comportement dynamique du POE confiné

Les fondus de polymères confinés dans des espaces d'échelles nanométriques montrent des propriétés rhéologiques différentes de celles de l'état bulk et la compréhension du comportement de ces systèmes confinés est essentielles pour de nombreuses applications [140,141] telles que les nanocomposites, les lubrifiants, les adhésifs, le renforcement ou encore les couches minces pour la microélectronique. Ces nouvelles applications s'appuient en effet, sur les propriétés spécifiques des polymères aux interfaces et sous confinement. Toutefois, l'extension des théories existantes des polymères en volume au cas de polymères dans des géométries confinées est un sujet qui soulève encore de nombreuses questions d'un point de vue théorique.

Les premiers travaux réalisés sur les systèmes confinés se sont principalement intéressés au comportement d'un fondu de polymère entre deux plaques parallèles. En particulier, les mesures de forces de surface ont indiquée que les forces agissant sur un polymère linéaire fondu entre deux plaques rigides sont répulsives sur des distances pouvant dépasser jusqu'à 5 à 10 fois le rayons de giration du polymère [142]. Des mesures de viscosité dynamique ont montré que les chaînes de polymères sont absorbées à la surface du solide et que l'épaisseur de la couche immobile absorbée est $\sim 2R_G$ [143,144]. Des mesures de spectroscopie diélectrique ont également montré que la distribution des temps de relaxation dans le cas confiné était plus large qu'en bulk [145].

Différentes géométries de confinement (pores, tubes ou lamelles) ont été utilisées parmi lesquelles nous pouvons citer des nanocomposites à base d'argiles [146], de verres poreux [147,148], de membranes [149,150] ou encore des nanotubes [151]. Ces nanomatériaux, formés à partir d'une matrice poreuse, sont généralement obtenus par infiltration, fusion du matériau, déposition en phase vapeur ou déposition électrochimique. Parmi cette large variété de matériaux poreux, les AAO sont devenus des systèmes de confinement 1D particulièrement intéressants dans la mesure où leur géométrie est parfaitement définie. Ces membranes sont en effet constituées de canaux cylindriques orientés macroscopiquement et dont la morphologie peut être parfaitement contrôlée (Chapitre 1).

[140] S. Granick et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, **41**, 2755–2793.

[141] H. R. Brown, *Science*, 1994, **263**, 1411–1413.

[142] J. P. Montford and G. Hadziioannou, *The Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 7187.

[143] R. G. Horn and J. N. Israelachvili, *Macromolecules*, 1988, **21**, 2836-2841.

[144] R. G. Horn et al., *The Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 6767-6774.

[145] Y-K. Cho, H. Watanabe, and S. Granick, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, 9688-9696.

[146] E. P. Giannelis, R. K. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, 1998, **138**, 107.

[147] S. Stapf and R. Kimmich, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1638-1641.

[148] J.-M. Zanotti L. J. Smith, D. L. Price and M. L. Saboungi, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2004, **30** (4), 353-364.

[149] H. Xiang et al., *Macromolecules*, 2004, **37**, 5660-5664.

[150] H. Xiang et al., *Macromolecules*, 2005, **38**, 1055-1056.

[151] T. E. Girardeau, J. Leisen, H. W. Beckham, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 998–1005.

A ce jour, peu de travaux se sont intéressés au comportement de polymère confiné dans des alumines poreuses. Xiang et al. ont montré que lorsque des copolymères en block sont confinés dans des AAO, les copolymères forment des multicouches concentriques alors qu'ils présentent une morphologie de type lamellaire en bulk [149,150,152]. Plusieurs études se sont également intéressées aux effets du confinement sur la cristallisation et ont montré que lorsqu'un polymère semi-cristallin est confiné dans ces systèmes unidirectionnels, les cristallites se forment préférentiellement dans l'axe du tube de confinement [149,153]. Bien que la mobilité diminue lorsque le polymère est confiné entre deux plaques parallèles [154,155], Shin et al. ont, récemment, montré que le confinement de polyéthylène dans des AAO favorisait la mobilité par rapport au polymère en bulk [156].

Les techniques généralement utilisées pour étudier l'influence du confinement sur la dynamique du polymère sont identiques à celles employées pour du polymère en volume : la RMN (gradient de champ pulsé et relaxométrie) [157,158,159,160], la spectroscopie diélectrique [161], la diffusion de neutrons et de rayons X [148,161] ainsi que la simulation dynamique [158,162,163].

Parmi différents effets observés sur le comportement d'un polymère confiné, l'effet sur les températures de fusion et de transition vitreuse soulève encore de nombreuses questions dues à la réduction de dimensionnalité, aux effets de tailles finis et d'interactions de surfaces. Bien qu'il y ait un modèle généralement admis pour expliquer le décalage de la température de fusion dans les systèmes confinés (l'équation de Gibbs-Thompson), l'abaissement de T_F n'est toujours pas pleinement comprise [164]. Depuis la première observation de l'abaissement de T_G lié aux effets de tailles finis [165], les travaux consacrés à l'étude du comportement sous confinement nanométrique se sont intensifiés. Différents comportements ont été observés : la T_G diminue, augmente, reste constante ou encore disparaît en fonction des conditions expérimentales. A ce jour, le phénomène de transition vitreuse n'est pas totalement compris et les théories existantes ne parviennent pas à expliquer les différences observées [166].

-
- [152] Y. Sun et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 369-375.
[153] M. Steinhart et al., *Physical Review Letters*, 2006, **97**, 027801 : 1-4.
[154] B. Frank, et al., *Macromolecules*, 1996, **29**, 6531-6534.
[155] X. Zheng et al., *Physical Review Letters*, 1995, **74** (3), 407-410.
[156] K. Shin et al., *Nature Materials*, 2007, **6**, 961-965.
[157] R. Kimmich et al., *Chemical Physics Letters*, 1999, **307**, 147-152.
[158] A. Denissov et al., *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **116** (12), 5217-5230.
[159] E. Fischer et al., *Physical Review E*, 1999, **59** (4), 4082-4079.
[160] S. Ayalur-Karunakaran, B. Blümich and S. Stapf, *The European physical Journals E*, 2008, **26**, 43-53.
[161] A. Schönhals et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**, 2668-2677.
[162] S. B. Chen, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, **123**, 074702-1-7.
[163] J. Baschangel and F. Varnik, *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, **17**, R851-953.
[164] C. Alba-Simionesco et al., *Journal of Physics : condensed Matter*, 2006, **18**, R15-R68.
[165] C. L. Jackson and G. B. McKenna, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **221**, 131-133.
[166] M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, *Journal of Physics : condensed Matter*, 2005, **17**, R461-R524.

L'étude du comportement d'un fondu de polymère par simulation de dynamique moléculaire (MD) est un complément indispensable à la compréhension des phénomènes observés expérimentalement [167,168]. Toutefois, les études par simulation se heurtent à des difficultés majeures, parmi lesquelles nous pouvons citer le manque de géométrie bien définie pour la plupart des matériaux nano-poreux utilisés pour le confinement ou encore la combinaison de nombreux effets (surface, taille finie, effet des parois,...) qui complique les interprétations. Néanmoins de nombreux travaux de simulation dynamique se sont intéressés aux effets de confinement sur la dynamique du polymère au voisinage de sa température de transition vitreuse. En particulier, les travaux de Varnik et al. ont montré que confiner un polymère superfondus entre deux plaques parallèles accélère la relaxation de la dynamique locale [169] mais également la relaxation des modes de Rouse [170].

De nombreux travaux de relaxométrie RMN ont été consacré à la dynamique de polymère sous confinement nano et mésoscopique. En particulier, Kimmich et al. ont étudié la dynamique du POE confiné dans une matrice quasi-solide de méthacrylate [4,136,171,172]. Ils observent un changement remarquable de la dynamique de la chaîne confinée : le diamètre du tube de reptation diminue ainsi d'un ordre de grandeur par rapport au bulk pour atteindre $d \approx 0.6$ nm. Ce phénomène appelé *corset effect* est observé au dessus et en dessous de la masse critique d'enchevêtrement et pour des diamètres de confinement tel que $D_p < 10R_0$, R_0 étant le rayon de Flory [4]. En particulier, lorsque le POE est confiné dans des couches minces de l'ordre de micromètre, les différences de dynamique observées entre le polymère confiné et le bulk sont interprétées comme des conséquences directes du *corset effect* [173,174].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la dynamique du POE confiné dans des AAO. Nous avons choisi les AAO comme matrices de confinement : ces membranes combinent les avantages des nanomatériaux, leur morphologie peut être contrôlée et elles présentent une forte anisotropie. L'alignement macroscopique des canaux est un atout majeur puisqu'il permet de sonder, en plus des effets de confinements sur la température de fusion et sur la dynamique du polymère, une possible anisotropie de dynamique du polymère confiné selon l'axe parallèle ou celui perpendiculaire aux canaux. Les données du POE confiné sont interprétées au regard des modèles établis pour le POE en bulk et comparées aux résultats de l'effet « corset » obtenu en relaxométrie RMN.

[167] I. Bitsanis and G. Hadziioannou, *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **92**, 3827-3846.

[168] T. Aoyagi, J.-I. Takimoto and M. Doi, *The journal of Chemical Physics*, 2001, **115**, 552-559.

[169] F. Varnik, J. Baschnagel and K. Binder, *The European Physical Journal E*, 2002, **8**, 174.

[170] F. Varnik, J. Baschnagel, K. Binder and M. Marechal, *Eur. Phys. J. E.*, 2003, **12**, 167-171.

[171] R. Kimmich, N. Fatkullin, C. Mattea and E. Fischer, *Magnetic Resonance Imaging*, 2005, **23**, 191-196.

[172] C. Mattea et al., *Applied Magnetic Resonance*, 2004, **27**, 371-381.

[173] R. Kausik, C. Mattea, N. Fatkullin and R. Kimmich, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 114903 :1-5.

[174] R. Kausik, C. Mattea, R. Kimmich and N. Fatkullin, *The European Physical Journal*, 2007, **141**, 235-241.

4.1 Analyses préliminaires

Avant de procéder à l'étude de l'influence du confinement sur la dynamique du POE, il est important de vérifier que le POE est confiné à l'intérieur de la matrice poreuse. La masse du POE confiné est estimée par analyse thermogravimétrique. En parallèle les propriétés de contraste en DNPA ont été mises à profit pour s'assurer que le polymère est uniformément confiné à l'intérieur des pores.

4.1.1. Protocole expérimental

Les AAO sont initialement séchées sous vide pendant 24 heures à 100°C. Les membranes sur lesquelles a été ajouté un excès de POE bulk sont ensuite chauffées sous vide à 80°C de façon à se placer au-delà du point de fusion du polymère. Dans la mesure où le POE et l'alumine sont des matériaux hydrophiles, le POE pénètre facilement au sein de la matrice poreuse par capillarité dans la matrice [156]. Après plusieurs semaines, le surplus en surface est retiré à l'aide d'un scalpel. Plusieurs morphologies d'AAO ont été utilisées pour des masses molaires de POE différentes allant de 10 kg.mol⁻¹ à 100 kg.mol⁻¹ (Tableau 2.4.1.1).

Tableau 2.4.1.1 : Récapitulatif des morphologies et des POE utilisés.

AAO	D _{int} (nm)	D _p (nm)	L _c (μm)	POE M _w (kg.mol ⁻¹)
20V_Tamb_6h_C ₂ O ₄ H ₂	55	35	28	100
15V_-5°C_20h_H ₂ SO ₄	38	24	80	100
20V_-10°C_20h_H ₂ SO ₄	56	25	494	35
20V_-10°C_20h_H ₂ SO ₄	56	25	494	10

4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures de thermogravimétrie (TA instruments TGA Q50) ont été réalisées à 10°C.min⁻¹ de la température ambiante à 800°C avec un isotherme de 30 minutes à 100°C. Le principe de l'analyse thermogravimétrique (TGA) est présenté en Annexe 7.2.

La comparaison des pertes de masses d'une membrane de POE confiné et d'une AAO vide (Fig. 2.4.1.1) permet d'estimer directement le pourcentage massique du POE confiné par :

$$w\%_{\text{POE}} = w\%_{\text{AAO+POE}} - w\%_{\text{AAO}} \quad (2.4.1.1)$$

La masse de POE confiné est directement relié à la masse totale m_{AAO+POE} obtenue par pesée :

$$m_{\text{POE}} = w\%_{\text{POE}} \cdot m_{\text{AAO+POE}} \quad (2.4.1.2)$$

Cette valeur de m_{POE}, mesurée par TGA, est directement comparée à celle estimée à partir de la morphologie de la membrane utilisée qui s'exprime sous la forme :

$$m_{\text{POE}} = d_{\text{POE}} \cdot S \cdot P \cdot L_c \quad (2.4.1.3)$$

avec d_{POE} la masse volumique du POE utilisé ($1.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), S la surface de la membrane, P sa porosité et L_c la profondeur des canaux.

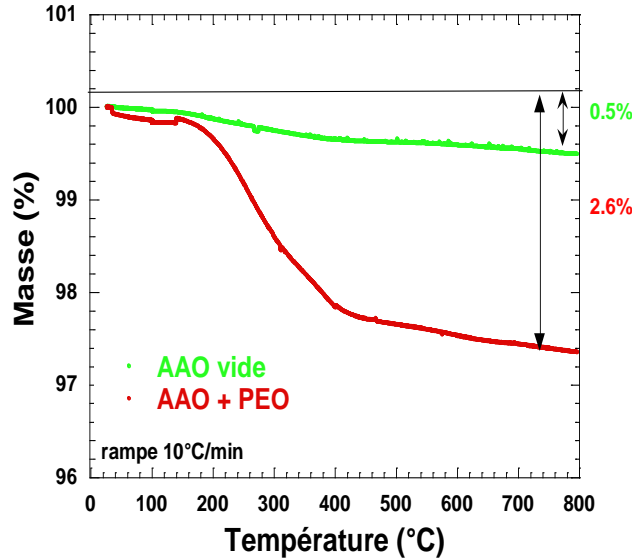


FIG. 2.4.1.1 : Courbes de TGA : variations du pourcentage de perte de masse en fonction de la température pour le POE $M_w = 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ confiné dans des $\text{AAO}_{15\text{V}-5^\circ\text{C}_{20\text{h}}\text{H}_2\text{SO}_4}$ (rouge) et des $\text{AAO}_{15\text{V}-5^\circ\text{C}_{20\text{h}}\text{H}_2\text{SO}_4}$ vides (vert). Nous estimons à 2.1 % la masse de POE confiné.

Pour chaque combinaison AAO+POE étudiée, nous avons utilisé les deux méthodes pour estimer la masse de POE confiné. Les résultats sont regroupés Tableau 2.4.1.2.

Tableau 2.4.1.2 : Masses de POE confiné pour les différentes morphologies utilisées.

AAO	POE M_w ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	% w_{POE}	$m_{\text{POE/cellule}}$ (mg)
20V_Tamb_6h_C ₂ O ₄ H ₂	100	1.58	16.6
15V_-5°C_20h_H ₂ SO ₄	100	2.1	139
20V_-10°C_20h_H ₂ SO ₄	35	10.72	413
20V_-10°C_20h_H ₂ SO ₄	10	11.1	143

L'analyse thermogravimétrique permet d'avoir une bonne estimation de la masse de POE confiné mais ne permet pas de distinguer une situation où le polymère est uniformément confiné dans la structure poreuse et une situation où la membrane n'est que partiellement remplie mais présente un film résiduel de polymère en surface.

4.1.3. Propriétés de contraste et DNPA

La DNPA, et plus particulièrement le terme de contraste, permet de s'assurer que le polymère est parfaitement confiné à l'intérieur de la structure poreuse. Comme mentionné dans le cas de la variation de contraste et suivant la relation (1.2.1.2), l'intensité diffusée est contrôlée

par le facteur de contraste $\Delta\rho$. Dans le cas d'un remplissage total et uniforme, les spectres des AAO « vide » et AAO « plein » sont parfaitement homothétiques d'un facteur K tel que :

$$K = \left(\frac{\rho_{\text{AAO}} - \rho_{\text{POE}}}{\rho_{\text{AAO}} - \rho_0} \right)^2 = \frac{I_{\text{AAO+POE}}(Q^*)}{I_{\text{AAO}}(Q^*)} \quad (2.4.1.4)$$

où la densité de longueur de diffusion cohérente de l'air (ou du vide) $\rho_0 \approx 0$.

La densité de longueur de diffusion cohérente des AAO, obtenue par variation de contraste est : $\rho_{\text{AAO}} \approx 4.22 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (partie 1.5.3). La densité de longueur de diffusion cohérente du ^hPOE $\rho_{^h\text{POE}} \approx 6.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Donc si le ^hPOE est uniformément confiné à l'intérieur de la structure poreuse des AAO, le facteur d'échelle K est $K_{\text{théorique}} \approx 0.72$. Expérimentalement, nous mesurons $K_{\text{exp}}(Q^*) \approx 0.77$. Cette valeur est en accord avec la valeur attendue (FIG. 2.4.1.2).

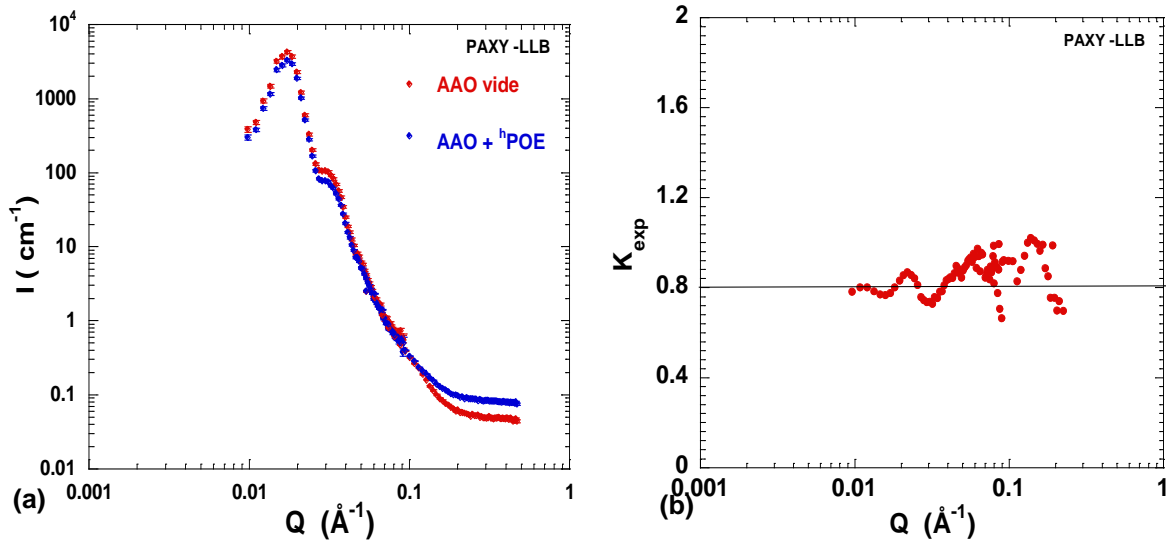


FIG. 2.4.1.2 : (a) Spectres de DNPA pour une membrane 15V-5C_H₂SO₄ vide (rouge) et une membrane 15V-5C_H₂SO₄ + ^hPOE $M_w = 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bleu). La membrane initiale a été coupée en deux morceaux. Le premier morceau est concerné vide en tant que référence (AAO vide). Le second est utilisé pour confiner le ^hPOE (AAO + ^hPOE). Pour $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, en raison de la diffusion incohérente des protons, l'intensité diffusée à grands Q est significativement plus grande que celle de la membrane vide. Pour $Q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, les deux spectres sont quasiment similaires, à savoir qu'il n'y a pas de contributions supplémentaires dus au polymère : il n'y a donc pas d'absorption préférentielle du polymère dans la structure poreuse des AAO. Les intensités de l'AAO vide et de l'AAO + POE à $Q^* = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ sont respectivement 4259 cm^{-2} et 3278 cm^{-2} aboutissant à $K_{\text{exp}} \approx 0.77$. (b) Représentation du facteur d'échelle K_{exp} en fonction de Q . K_{exp} oscille autour de 0.8.

Les spectres de DNPA, mesurés pour une AAO vide et une AAO + POE (FIG. 2.4.1.2 (a)), montrent, qu'à $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, l'intensité diffusée par le polymère confiné est significativement plus grande que celle de la membrane vide en raison de la diffusion incohérente des protons. À $Q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, les deux spectres sont similaires et nous n'observons pas de contributions supplémentaires dues au polymère. Ces observations montrent que le ^hPOE est relativement bien confiné au sein du réseau poreux des AAO.

La variation de K_{exp} en fonction du vecteur de diffusion montre que le rapport varie légèrement autour de 0.8 (FIG. 2.4.1.2 (b)). Il est important de noter que ce rapport expérimental est fortement dépendant de l'orientation de la membrane. Si les deux AAO ne sont pas mesurées avec strictement la même orientation, le rapport K_{exp} obtenu n'est pas parfaitement plat comme attendu dans un rapport homothétique.

4.1.4. Effet du confinement sur la température de fusion du polymère

Parmi les travaux consacrés au comportement physique des polymères sous confinement nanométrique, de nombreuses études se sont intéressées à l'influence du confinement sur la cristallisation. Bien que les systèmes les plus étudiés soient généralement des couches fines de polymères semi-cristallins [175,176] ou les mini-émulsions [177], les copolymères di-block amorphe-cristallin ont reçu un intérêt croissant depuis quelques années [178,179]. Des matériaux inorganiques ont également été utilisés en tant que système de confinement tel que les argiles [180], la silice poreuse [181] ou encore plus récemment les AAO [182,183]. De façon générale, le confinement provoque un abaissement significatif de la température de fusion et du taux de cristallinité.

Les mesures de calorimétrie différentielle réalisées sur les échantillons de POE confiné dans les alumines poreuses ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour le POE bulk. Le polymère étudié étant semi-cristallin, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la T_F . La température de fusion est nettement affectée par le confinement. Nous observons, en particulier, un abaissement significatif de $\Delta T_F \approx 15$ °C pour le système *AAO_20V_10°C_20h_H2SO4 + POE_Mw=35_kg.mol⁻¹* (FIG. 2.4.1.3). L'enthalpie de fusion, et donc le taux de cristallinité, est également affectée par le confinement avec $\Delta H_{f_AAO+POE} \approx 128$ J.g⁻¹ soit un taux de cristallinité de 80 %. À partir de la mesure de DSC, nous pouvons évaluer la quantité de polymère en surface à ~1.25 %.

[175] C. W. Frank et al., *Science*, 1996, **273**, 912-915.

[176] M. M. Despotopoulou, C. W. Franck, R. D. Miller and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5797.

[177] A. Taden and K. Landfester, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4037-4041.

[178] P. Huang et al., *Macromolecules*, 2001, **34**, 6649-6657.

[179] P. Huang et al., *Macromolecules*, 2004, **37**, 3689-3698.

[180] N Ogata, S. Kawakage and T. Ogihara, *Polymer*, 1997, **38**, 5115-5118.

[181] S. Jiang, D. Yu, X. Ji, L. An and B. Jiang, *Polymer*, 2000, **41**, 2041-2046.

[182] K. Shin et al., *Macromolecules*, 2007, **40**, 6617-6623.

[183] E. Woo, J. Huh, Y. G. Jeong and K. Shin, *Physical Review Letter*, 2007, **98**, 136103 : 1-4.

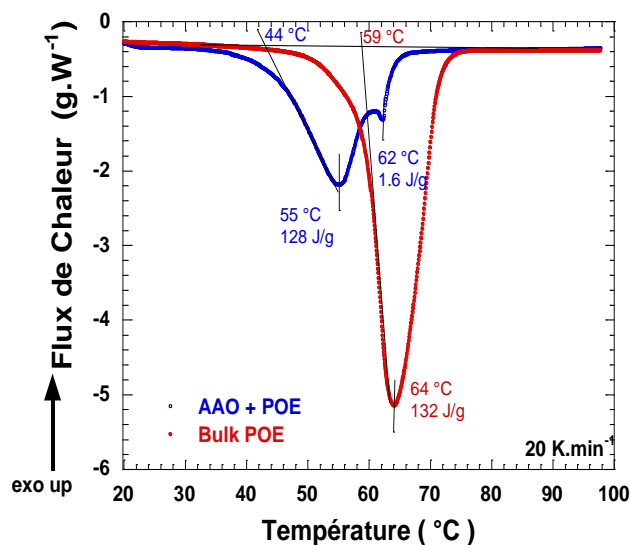


FIG. 2.4.1.3 : Courbes de DSC du ^hPOE $M_W = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ mesurées à 20 K.min^{-1} pour le POE bulk (rouge) et pour le POE confiné dans des AAO_20V_-10°C_20h_H₂SO₄ (bleu). Le signal a été normalisé à la masse de POE confiné dans les AAO. Le signal POE confiné présente un pic endothermique de fusion à $T_{F_AAO+POE} \approx 44 \text{ °C}$ avec une variation d'enthalpie de $\Delta H_{f_AAO+POE} \approx 128 \text{ J.g}^{-1}$. La température de fusion est fortement affectée par le confinement avec un abaissement significatif de $\Delta T_F \approx 15 \text{ °C}$. Le signal du POE confiné présente un second pic à 62 °C associé au POE bulk situé à la surface des AAO. À partir des enthalpies de fusion, nous estimons à 1.25 % la masse de polymère en surface.

Pour l'ensemble des systèmes AAO+POE étudiés, nous observons également un abaissement de la température de fusion et du taux de cristallinité (Tableau 2.4.1.3). Nous constatons que ΔT_F est relativement constant et de l'ordre de 15 °C pour les diamètres de pores utilisés.

Tableau 2.4.1.3 : Variation de la température de fusion et du taux de cristallinité pour le POE confiné dans les AAO de différentes morphologies.

AAO	D_p (nm)	POE M_W (kg.mol ⁻¹)	R_G (nm)	ΔT_F	Cristallinité (%)
20V_Tamb_6h_C ₂ O ₄ H ₂	35	100	12.6	17	58
15V_-5°C_20h_H ₂ SO ₄	24	100	12.6	∞	0
20V_-10°C_20h_H ₂ SO ₄	25	35	6.9	15	62
20V_-10°C_20h_H ₂ SO ₄	25	10	3.7	16	51

L'abaissement de la température de fusion, dû à deux effets d'une part la réduction de la taille des cristallites et d'autre part l'augmentation de l'aire des interfaces, est généralement bien décrit à l'aide de l'équation de Gibbs-Thompson [184,185] :

$$\Delta T_F = T_{F_bulk} \frac{2\sigma}{R_p \Delta H_F \rho} \quad (2.4.1.5)$$

où σ est l'énergie libre de l'interface cristallite-bulk et ρ la densité des cristallites.

[184] H. K. Christenson, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**, R95–R133.

[185] G. W. H. Höhne, *Polymer*, 2002, **43**, 4689–4698.

On représente généralement la variation de la température de fusion en fonction de l'inverse du rayon des pores pour illustrer l'effet Gibbs-Thompson (FIG. 2.4.1.4). Les résultats obtenus pour du Polyéthylène (PE) confiné dans des AAO révèle un plateau pour $1/R_p > 0.3 \text{ nm}^{-1}$ [182]. Nous observons le même comportement pour le POE confiné. Cet écart à la relation en $1/R_p$ attendue par l'équation (2.4.1.5) ne semble plus être valable pour les petits rayons de pores. Nous pouvons attribuer cette déviation à deux effets : la densité du polymère confiné est différente de celle du bulk et l'interaction entre la surface des pores et le polymère ne peut plus être négligée [164].

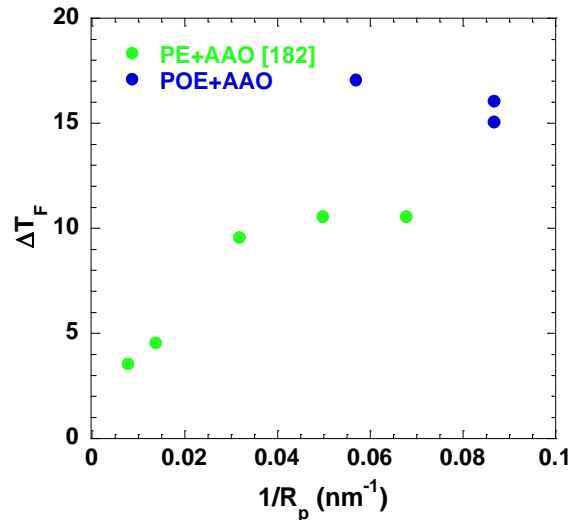


FIG. 2.4.1.4 : Représentation de l'écart à la température de fusion en fonction de l'inverse du rayon des pores pour les différentes morphologies de confinements pour le POE, et pour le PE [182]. Dans le cas du PE : jusqu'à $1/R_p < 0.3$, ΔT_F augmente linéairement alors qu'à partir de $1/R_p > 0.3$, ΔT_F est relativement constant. Ce plateau décrit pour le PE est également observé pour le POE.

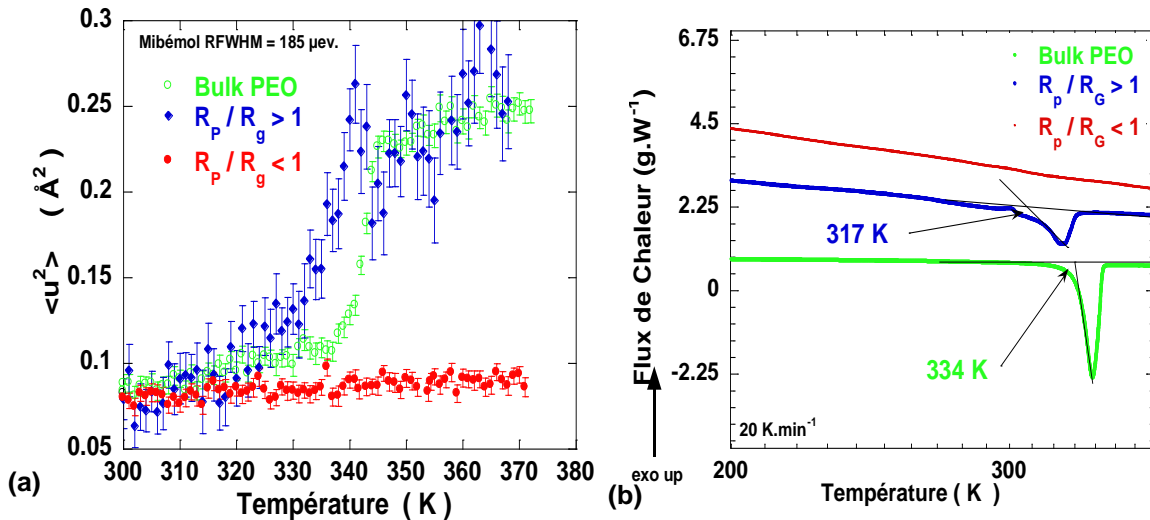


FIG. 2.4.1.5 : (a) Influence du confinement sur le déplacement carré moyen du POE $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ $R_G \approx 12.6 \text{ nm}$ en bulk et confiné ($20V_Tamb_6h_C_2O_4H_2$ $R_p \approx 17 \text{ nm}$ (bleu), $15V_5^\circ C_20h_H_2SO_4$ $R_p \approx 12 \text{ nm}$ (rouge)) mesuré par QENS (Mibémol LLB). (b) Courbes de DSC du POE bulk et confiné à 20 K.min^{-1} . Pour $R_p > R_G$ la fusion se produit à $T_F \approx 317 \text{ K} \ll T_F \approx 334 \text{ K}$ alors que pour $R_p < R_G$, le polymère est amorphe. La mobilité du POE confiné avec $R_p > R_G$ est comparable à celle du bulk à haute température, alors que si $R_p < R_G$ elle est fortement réduite.

Le déplacement carré moyen du POE confiné a été mesuré par diffusion quasi-élastique incohérente de neutrons sur le spectromètre Mibémol (LLB) avec $\lambda = 5 \text{ \AA}$ et une résolution élastique $R_{\text{FWHM}} = 185 \text{ \mu eV}$ (FIG. 2.4.1.5 (a)). Les variations du $\langle u^2 \rangle$ en fonction de la température sont en accord avec les résultats de DSC (FIG. 2.4.1.5 (b)). Néanmoins, la variation de $\langle u^2 \rangle$ révèle que même si R_p a un effet notable sur la dynamique du polymère, le rayon de giration du polymère confiné a également un rôle essentiel. En particulier, pour $R_p > R_G$ la mobilité du polymère confiné est comparable à celle du bulk à haute température, alors que pour $R_p < R_G$ la mobilité est fortement réduite.

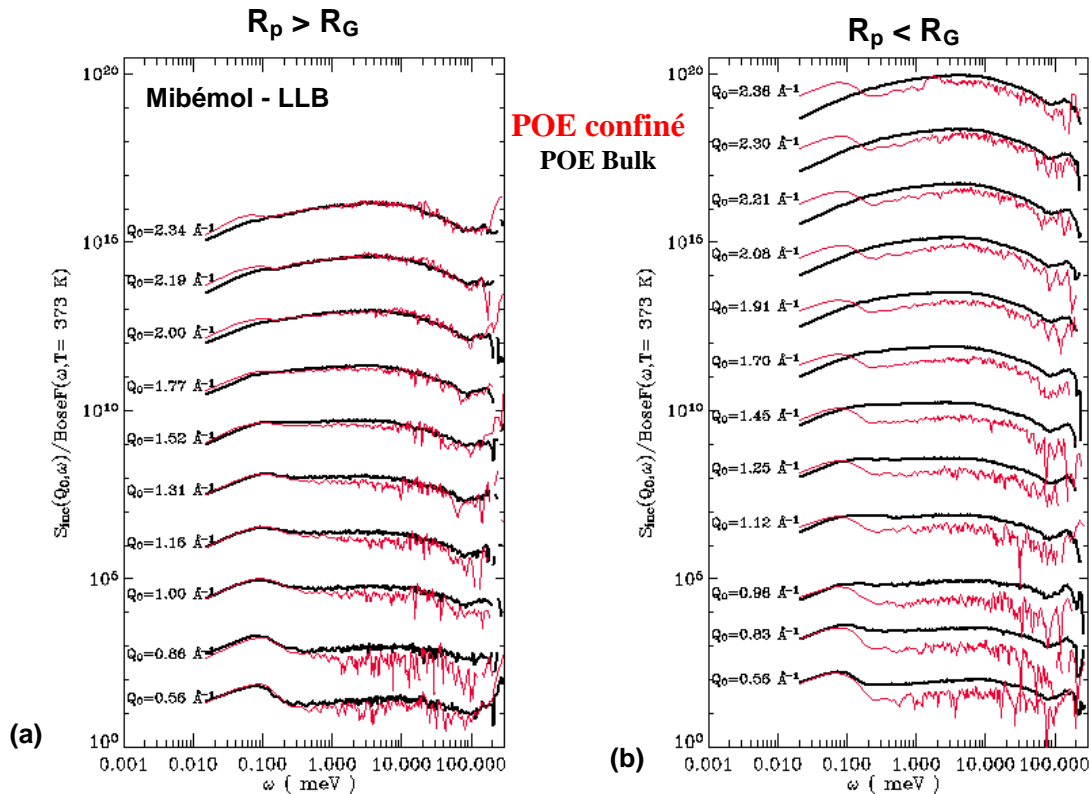


FIG. 2.4.1.6 : Dépendance en Q de la susceptibilité dynamique $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ en fonction de ω calculée à partir des données de QENS (Mibémol) pour le ^hPOE bulk $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K (noir) et pour le ^hPOE confiné (rouge) : (a) $R_p > R_G$ et (b) $R_p < R_G$. Les spectres sont décalés pour plus de clarté et les valeurs de Q_0 , le vecteur de diffusion élastique, sont également mentionnées. Compte tenu de l'addition de nouveaux détecteurs entre les deux mesures, les valeurs de Q_0 sont légèrement différentes. Comme décrit pour le POE bulk (FIG. 2.3.3.11), cette représentation fait apparaître deux contributions dynamiques : une dispersive et une non dispersive à $E_{\text{HWHM}} \approx 5 \text{ meV}$. Pour $R_p > R_G$, le POE confiné suit le comportement du bulk alors que pour $R_p < R_G$, la bande dispersive à basse énergie (associée à la diffusion de la chaîne) est plus intense et moins dispersive traduisant une dynamique ralentie et localisée.

La comparaison des représentations en susceptibilité (FIG. 2.4.1.6) du POE confiné et le bulk met en évidence les différences au niveau des modes dynamiques. Pour $R_p > R_G$ (FIG. 2.4.1.6 (a)), le comportement du POE confiné est similaire à celui POE bulk. Pour $R_p < R_G$ (FIG. 2.4.1.6 (b)), la dynamique du polymère est ralentie et nettement plus localisée dans la mesure où la bande à faible énergie est plus intense et moins dispersive sous confinement.

L'abaissement T_F peut être interprété en termes de contraintes géométriques qui conduisent à la frustration de la croissance des cristaux de POE. Dans le cas de PE confiné dans des AAO de $D_p \approx 15 - 48$ nm [182,183], Shin et al. suggèrent que les restrictions géométriques conduisent à une cristallisation dominée par la nucléation. Récemment, Miura et Mikami ont montré par MD que la cristallisation du polymère confiné dépend du confinement mais également de la rigidité de la chaîne [186]. Deux scénarios en compétition sont possibles : (1) pour un polymère flexible, les parois accélèrent, dans un premier temps, la cristallisation mais la frustration géométrie stoppe rapidement la formation de cristallites aboutissant à un taux de cristallinité inférieur au polymère bulk ; (2) pour un polymère rigide, la nucléation homogène au sein du polymère confiné domine la cristallisation assistée par les parois.

L'absence de fusion, dans le cas où $R_p < R_G$, suggère que sous confinement important la faible mobilité des chaîne prévient la formation des cristallites. Dans de nombreuses études, l'origine des effets du confinement sur la dynamique du polymère a été attribuée à la formation d'une fine couche de polymère vitreux en surface de la matrice engendrée par les interactions spécifiques entre les monomères et la surface [142,187]. Un tel effet ne semble pas se produire ici, dans le mesure où la réduction du diamètre des pores de 35 nm à 24 nm ne conduit qu'à une augmentation de la surface spécifique d'un facteur ~ 1.5 et ne modifie pas l'interaction monomère surface. Hu and Granick [188] ont directement mesuré la réponse rhéologique de films minces de fondus de polymères de faibles masses moléculaires confinés entre deux plaques parallèles absorbantes soumises à une déformation sinusoïdale (Surface Forces Apparatus SFA). Ils ont observé une transition remarquable d'une réponse de type liquide à une réponse de type solide quand l'épaisseur du film est inférieure à 5-6 fois R_G du bulk. Ce changement de comportement est interprété comme étant la signature de l'augmentation des interactions d'enchevêtrement dans les films minces de polymères.

D'un point de vue théorique, Semenov rappelle que la théorie de Doi et Edwards néglige les effets liés aux interactions monomères-monomères dans le modèle de reptation et démontre que ces interactions sont importantes pour les polymères confinés [189]. L'interaction de volume exclu monomère-monomère est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est faible. En particulier, les mouvements à longue distance de la chaîne disparaissent et la viscosité ainsi que le temps de relaxation de Rouse augmente de façon exponentielle.

Les résultats obtenus pour $R_p < R_G$ peuvent être interprétés au regard des travaux de Hu et Granick et de Semenov. Néanmoins, les expériences de SFA sur notre système sont impossibles. Dans ce contexte, nous avons donc réalisé une étude dynamique similaire à celle décrite pour le POE bulk dans le but d'extraire le coefficient de friction monomérique et d'estimer la viscosité du polymère confiné.

[186] T. Miura and M. Mikami, *Physical Review E*, 2007, **75**, 031804 : 1-12.

[187] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1987, **305** (14), 1181-1184.

[188] H.-W. Hu and S. Granick, *Science*, 1992, **258**, 1339-1342.

[189] A. N. Semenov, *Physical Review Letters*, 1998, **80** (9), 1908-1911.

4.2 POE confiné dans des systèmes 1D : une dynamique anisotrope ?

En plus d'être un bon matériau de confinement, l'un des intérêts essentiels de l'alumine poreuse est l'orientation macroscopique de son réseau poreux. Nous avons cherché à tirer profit de ce confinement quasi-uniaxial pour mettre en évidence un possible effet d'orientation de la dynamique du POE en distinguant la dynamique orthogonale et celle parallèle à l'axe des pores.

4.2.1. Partie expérimentale

Les mesures de QENS ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude du fondu de polymère et sont détaillées à la partie 2.3.1. Nous avons utilisé deux géométries d'échantillons : plane (IN15) ou de type empilement (IN5 et IN11).

Pour les échantillons plans, la plaque d'alumine est orientée de façon à ce que l'axe des membranes soit perpendiculaire au faisceau incident. La cellule doit alors être orientée à 45° par rapport au faisceau incident pour sonder la dynamique perpendiculaire et à 135° pour celle parallèle (FIG. 2.4.2.1). Cependant, la longueur d'onde maximale utilisable sur un spectromètre à temps de vol étant de 11 Å, la valeur maximale de Q sondé (// ou ⊥) est relativement élevée : $Q = (4\pi/\lambda) \sin(90^\circ/2) = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$. Nous ne nous attendons pas à des effets significatifs d'orientation à une échelle si locale.

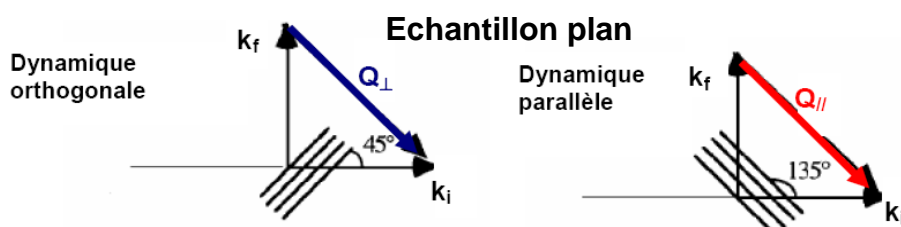


FIG. 2.4.2.1 : Schéma des orientations un échantillon plan : la plaque d'alumine est orientée perpendiculairement au faisceau incident. En considérant le détecteur à 90° (selon k_f). Si la cellule est orientée à 45° par rapport au faisceau incident, ce détecteur sonde la dynamique perpendiculaire aux canaux. Lorsqu'elle est orientée à 135°, le détecteur sonde la dynamique parallèle. k_i et k_f désignent respectivement le vecteur d'onde incident et diffusé (d'après [190]).

Dans le cas des échantillons empilés, l'idée a été de tirer parti de l'orientation macroscopique des AAO en superposant, dans des casiers, des lames (20 mm* 5 mm) d'AAO de 500 µm d'épaisseurs (FIG. 2.4.2.2). L'intérêt de l'utilisation de cette géométrie d'échantillon est de pouvoir sonder la dynamique parallèle et perpendiculaire au niveau d'un même détecteur quelque soit l'angle de diffusion.

Dans la mesure où les membranes d'alumines doivent être épaisses pour réaliser la cellule carrée, nous avons choisie de confiner le ^hPOE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ dans des AAO_20V_-

[190] J. Swenson and W. S. Howells, *The Journal of the Chemical Physics*, 2002, 117, 857.

$10^{\circ}\text{C_H}_2\text{SO}_4$ dont la géométrie est rappelée au Tableau 2.4.1.1. La masse du POE confiné, a été évaluée par TGA (Tableau 2.4.1.2). L'ensemble des mesures a été réalisé à 373 K.

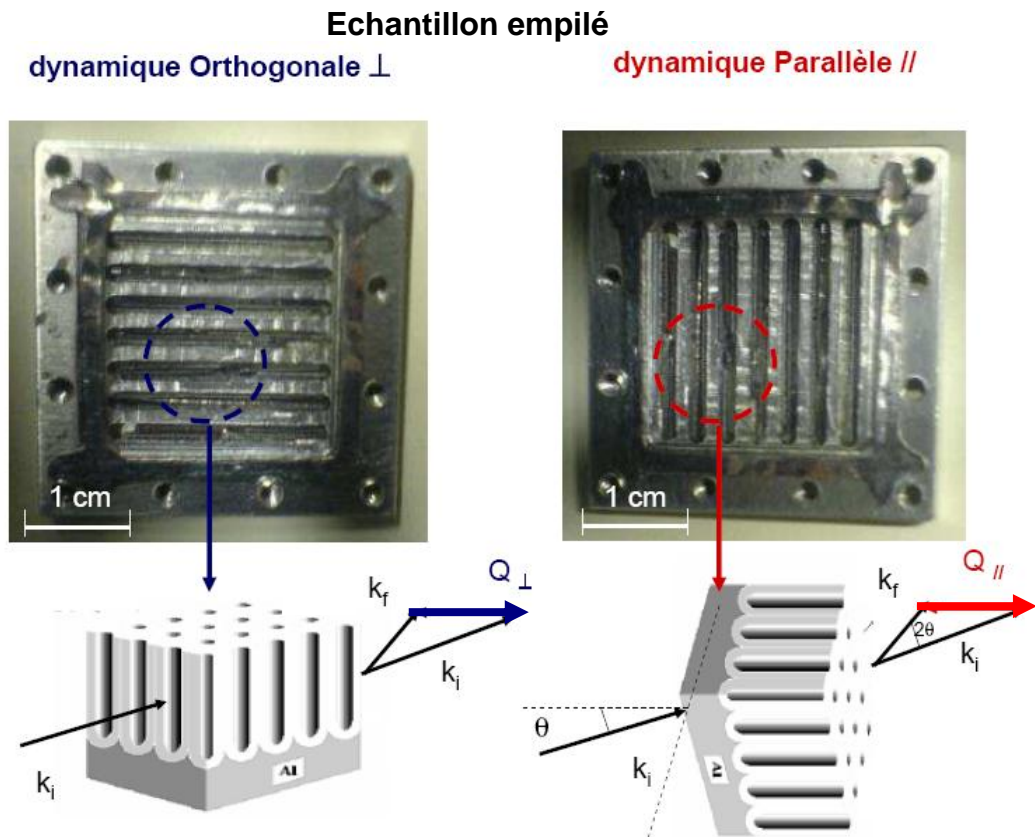


FIG. 2.4.2.2 : Cellule de mesure de géométrie carrée utilisée pour sonder la dynamique orthogonale et parallèle à l'axe des pores. Photo de la cellule dans laquelle des lames de AAO (20 mm * 5 mm) d'épaisseur 500 μm sont empilées dans des casiers. Pour une orientation de cellule par rapport au faisceau incident donnée ($\pi/2-\theta$), l'ensemble des détecteurs sonde la dynamique perpendiculaire quand les casiers de la cellule sont horizontaux, alors qu'un seul détecteur, situé à 2θ , sonde la dynamique parallèle quand les casiers sont verticaux. En effectuant juste une rotation de 90° de la cellule, nous accédons donc au niveau du même détecteur à la dynamique orthogonale et parallèle. k_i désigne le vecteur d'onde incident, k_f le vecteur d'onde diffusé. Dans ce cas la discrimination entre dynamique // et \perp est possible quelque soit la position angulaire 2θ du détecteur. Choisir un 2θ faible permet donc de sonder les dynamiques // et \perp à grande échelle (petits Q).

4.2.2. Modélisation et analyse

La démarche suivie pour l'exploitation des mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons a été présentée dans le cas du fondu de POE (partie 2.3.3). Les données du POE confiné sont interprétées au regard des modèles établis pour le POE bulk.

4.2.2.1. Dynamique de POE confiné à l'échelle locale et à temps courts

Les spectres de susceptibilités (Fig. 2.4.1.6) ont montré que le confinement affectait principalement la bande dispersive associée à la diffusion à longue distance. Les différences en terme de dynamique entre les POE bulk et confiné, et les effets d'orientation pour le POE

confiné sont donc plutôt attendus à grande échelle (vers les petits Q) et à temps longs. Dans l'optique de se placer dans cette gamme d'espace et de temps, les mesures de temps de vol ont été réalisées uniquement sur le spectromètre IN5 en mode haute résolution ($R_{FWHM} = 30 \mu\text{eV}$). L'axe de la cellule a été orienté à 120° par rapport au faisceau incident de façon à ce que $Q_{//} \approx 1.11 \text{ \AA}^{-1}$.

La comparaison des facteurs de structures dynamiques du ${}^h\text{POE}$ 35 kg.mol^{-1} confiné ($//$ et \perp) (auxquels ont été soustraits la contribution des AAO vides) à 376 K à $Q = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$ montre que l'élargissement quasi-élastique du polymère confiné est nettement inférieur à celui du polymère bulk (FIG. 2.4.2.3). Ce résultat est en accord avec ceux de susceptibilité (FIG. 2.4.1.6) : le confinement affecte principalement la composante étroite associée la diffusion de la chaîne. Toutefois, à cette échelle d'espace et de temps ($\sim 140 \text{ ps}$), il n'y a pas de différence significative entre les deux orientations.

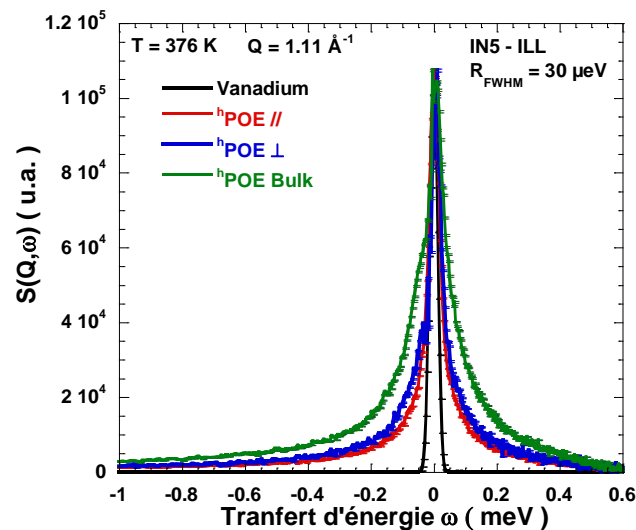


FIG. 2.4.2.3 : Facteurs de structure dynamique $S(Q=1.11 \text{ \AA}^{-1}, \omega)$ obtenus à partir des données de temps de vol (IN5-ILL) pour du ${}^h\text{POE}$ 35 kg.mol^{-1} confiné ($//$ et \perp) et bulk à 376 K . La résolution (Vanadium) est également représentée. Les spectres sont normalisés à l'intensité du vanadium à $\omega=0$. Les signaux du polymère confinés présentent un élargissement quasi-élastique significatif nettement plus étroit que celui du polymère en bulk. Néanmoins, nous n'observons pas de différence significative entre les deux orientations.

Le modèle utilisé pour le POE bulk (décrit partie 2.3.3.3.3) a été appliqué au cas du POE confiné pour les deux orientations. Les fits des données expérimentales à l'aide de l'expression (2.3.3.16) ont été réalisés pour chaque détecteur séparément. Le modèle ajuste relativement bien les données de temps de vols pour les deux orientations (FIG. 2.4.2.4). Le temps de relaxation associé aux changements de conformations τ_0 a été fixé à 0.13 ps . Nous constatons, toutefois, que l'ajustement est meilleur à petits Q où la diffusion prédomine (FIG. 2.4.2.4 (b) et (d)) alors qu'à Q intermédiaire, comme suggéré pour le cas du POE bulk, il semble manquer une contribution dynamique pour parfaitement décrire le comportement à l'échelle locale (FIG. 2.4.2.4 (a) et (c)).

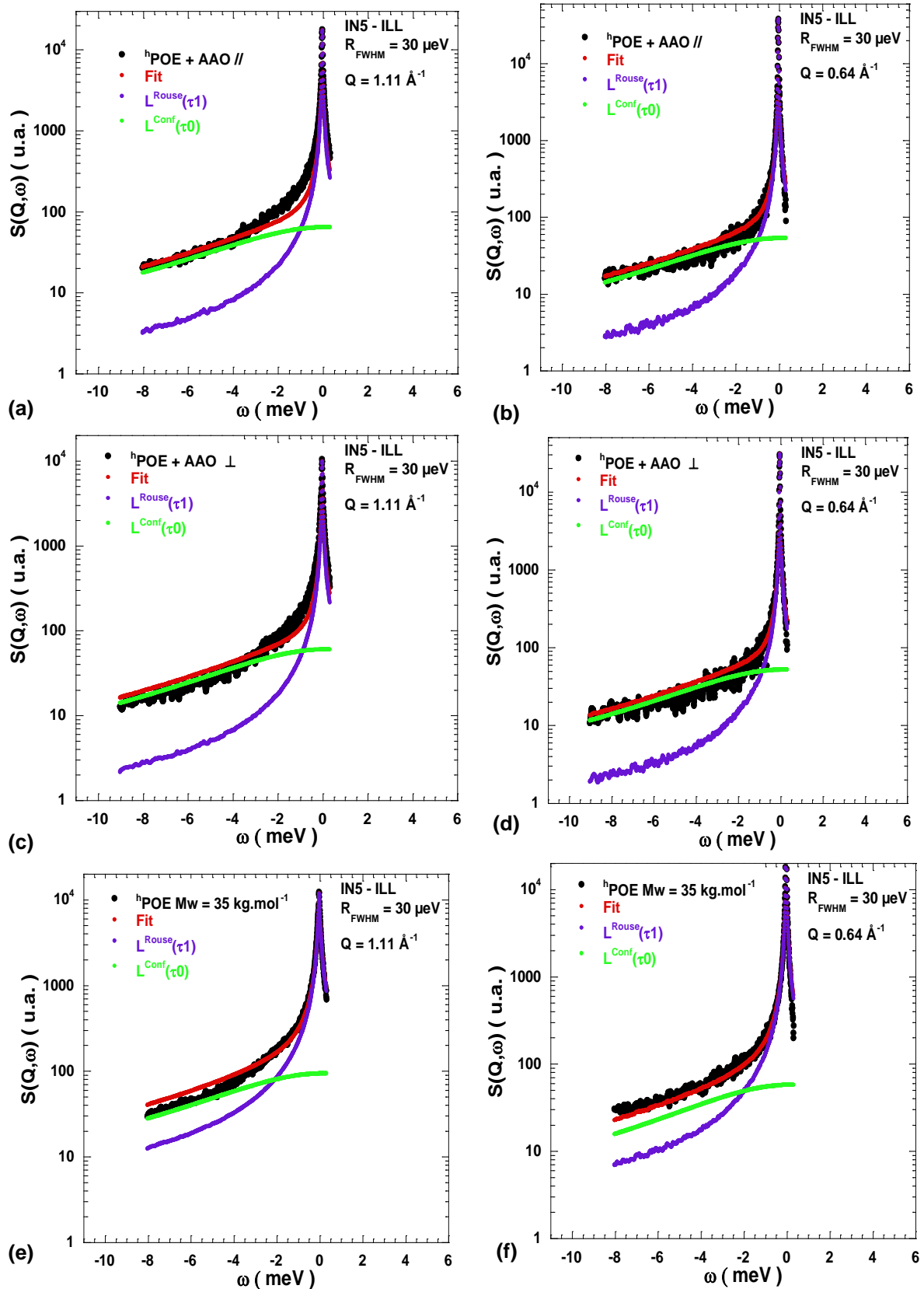


FIG. 2.4.2.4 : Représentation semi-logarithmique du signal quasi-élastique du $h\text{POE} 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ confiné ($//$ et \perp) et bulk à 376 K à $Q = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$ et à $Q = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$. Le fit (rouge) et les deux composantes : en violet la composante étroite $L^{\text{Rouse}}(Q, \omega)$ et en vert la composante large $L^{\text{Conf}}(Q, \omega)$.

La dépendance en Q des temps de corrélations τ_1 extraits des fits montre, comme attendu, que les temps de relaxation du polymère confiné sont supérieurs à ceux du bulk d'environ un facteur 3 (FIG. 2.4.2.5 (a)). Nous constatons également que pour le polymère confiné la dépendance en Q est de l'ordre de $Q^{-2.5}$. Cette valeur est nettement différente de celle obtenue pour le bulk qui suit une dépendance en Q^{-4} proche de celle estimée à l'aide du modèle de Rouse.

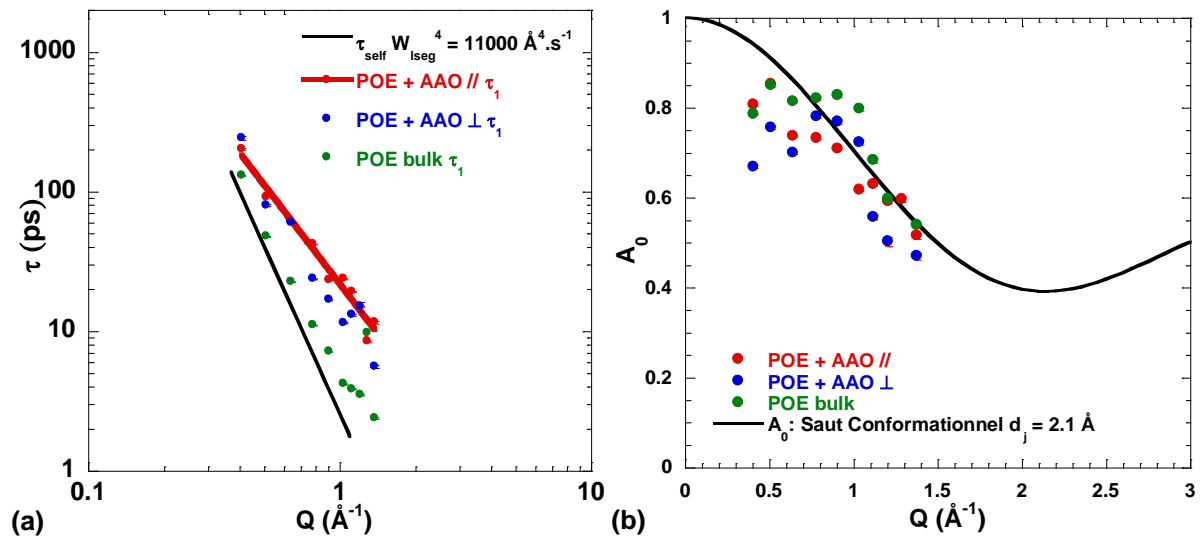


FIG. 2.4.2.5 : (a) Dépendance en Q des temps de corrélations τ_1 extraits des fits des données de temps de vol par l'équation (2.3.3.16) pour le ^hPOE $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ confiné ($//$ et \perp) et bulk à 376 K. τ_{self} a été évalué à partir de la relation (2.2.2.21) et du taux caractéristique de Rouse mesuré en NSE. Les temps de relaxation du polymère confiné $//$ et \perp sont relativement similaires en particulier à petits Q et sont nettement supérieurs à ceux du bulk. La dépendance en Q des temps de relaxation dans le cas du polymère confiné est de l'ordre de $Q^{-2.5}$ au lieu d'être en Q^{-4} comme pour le POE bulk. (b) a) Facteur de forme (EISF) $A_0(Q)$ pour les changements conformationnels du ^hPOE $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ confiné ($//$ et \perp) et bulk extraits des fits. Les points en noir correspondent au calcul analytique d'un saut entre deux sites distants de $d_j = 2.1 \text{\AA}$.

Dans la gamme d'espace et de temps sondée, nous constatons, toutefois, qu'il n'y a pas de différences significatives entre les temps de relaxation τ_1 du polymère confiné dans les deux orientations (FIG. 2.4.2.5 (a)). Bien que les temps pour l'orientation $//$ et \perp présentent une légère différence à grands Q , ils sont identiques à petits Q . Cet écart est probablement dû au choix du modèle utilisé pour les fits dans la mesure où, comme mentionné précédemment, il serait intéressant d'ajouter une contribution dynamique à petits Q . Toutefois, l'analyse du facteur de forme des fits montre que $A_0(Q)$ est bien ajusté par un saut entre deux sites distants de $d_j \approx 2.1 \text{\AA}$ que le polymère soit confiné ou en bulk (FIG. 2.4.2.5 (b)).

Pour observer une différence de dynamique entre les deux orientations il est donc nécessaire de sonder la dynamique du polymère à plus petits Q et à temps longs en utilisant les spectromètres à échos de spins.

4.2.2.2. Dynamique du POE confiné à l'échelle intermédiaire

Le ^hPOE confiné a été mesuré dans les mêmes conditions que le fondu de polymère (partie 2.3.3.2). Nous avons mesuré sur IN5 et IN11 le même échantillon. De façon similaire à l'étude du fondu de POE, nous représentons la variation des intensités diffusées, et des fractions des intensités cohérentes et incohérentes en fonction du vecteur de diffusion pour les deux orientations, orthogonale et parallèle, à l'aide des relations (2.2.2.3) et (2.2.2.4) (FIG. 2.4.2.6). Comme dans le cas du POE fondu, la polarisation totale décroît pour les deux orientations quand le vecteur de diffusion augmente. Nous constatons que la polarisation s'annule à $Q = 0.38 \text{ \AA}^{-1}$ pour $P_{//}$ et $Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ pour P_{\perp} . La diffusion cohérente dans le plan de diffusion variant en fonction de l'orientation de la membrane, la polarisation des échantillons \perp et $//$ s'annule à des Q différents.

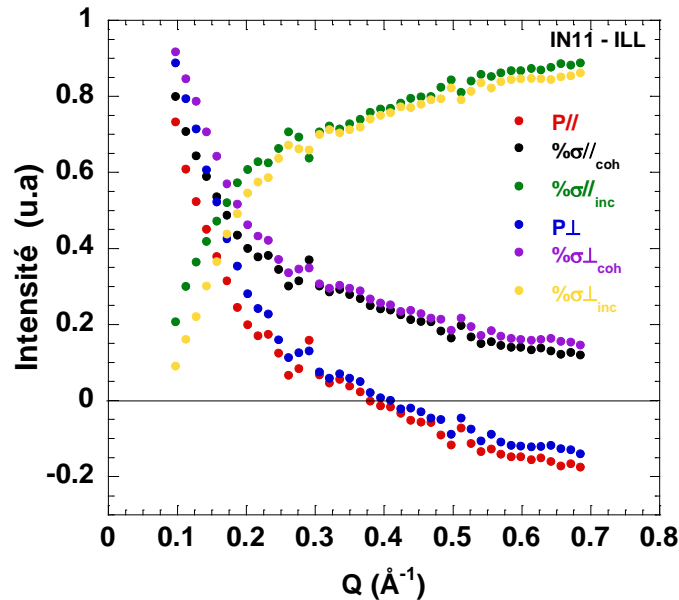


FIG. 2.4.2.6 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion dans les deux orientations : orthogonale et parallèle pour le ^hPOE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ confiné dans des $AAO_{20V_{-10}C_{H_2SO_4}}$ à 373 K. Sont également représentées les fractions des intensités cohérentes et incohérentes. L'intensité s'annule à $Q = 0.38 \text{ \AA}^{-1}$ pour $P_{//}$ et $Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ pour P_{\perp} .

L'intensité diffusée, dans le cas du polymère confiné, s'annule pour des vecteurs de diffusion supérieurs au cas du POE bulk où $P(Q = 0.19 \text{ \AA}^{-1}) = 0$ (FIG. 2.3.3.3). De ces observations, seules les mesures à $Q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ pourront être comparées au ^hPOE bulk décrit précédemment.

Les fonctions de diffusion intermédiaire incohérente du ^hPOE confiné (FIG. 2.4.2.7) montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les orientations orthogonale et parallèle. Les deux fonctions $I(Q,t)$ révèle un plateau à $\sim 40 \%$ du signal. Il est important d'identifier l'origine de ce plateau et savoir s'il est dû à la reptation du polymère, à du polymère statique figé au niveau des parois des pores ou à la contribution statique des AAO.

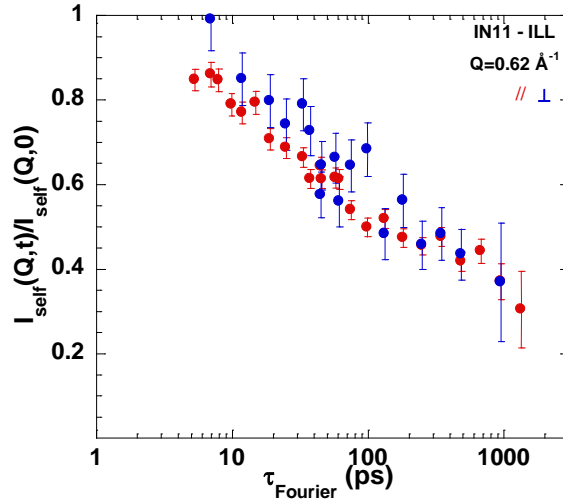


FIG. 2.4.2.7 : Fonctions de diffusion intermédiaire incohérente du ^hPOE confiné $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN11) dans les deux orientations : parallèle et orthogonale à $Q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$.

A partir des mesures en temps de vol, Nous évaluons les intensités intégrées en énergie pour les AAO vides et ^hPOE + AAO (FIG. 2.4.2.8). Le rapport des intensités $I_{AAO}/I_{AAO+POE}$ permet d'estimer la fraction de signal associée à la contribution statique de la membrane à 37 % pour l'orientation parallèle et à 41.5 % pour l'orientation perpendiculaire.

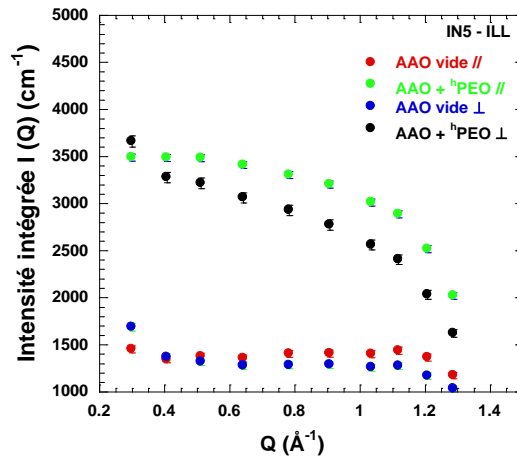


FIG. 2.4.2.8 : Variation de l'intensité intégrée à partir des facteurs de structure dynamique $S(Q,\omega)$ mesurés en temps de vol (IN5) pour le ^hPOE confiné $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K et les AAO vide. À $Q = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$, les rapports des intensités $I_{AAO}/I_{AAO+POE} \approx 1347/3676 \approx 37 \%$ pour l'orientation parallèle et $I_{AAO}/I_{AAO+POE} \approx 1270/3062 \approx 41.5 \%$ pour l'orientation perpendiculaire permettent d'estimer la fraction du signal correspondant à la contribution statique.

Les données expérimentales auxquelles a été soustraite la contribution statique de 37 % sont bien ajustées par les fits obtenus en utilisant le modèle de Rouse (FIG. 2.4.2.9). Les taux caractéristiques de Rouse extraits des fits sont $Wl_{seg}^{4//} = 3300 \text{ \AA}^4.\text{ns}^{-1} > Wl_{seg}^{4\perp} = 2000 \text{ \AA}^4.\text{ns}^{-1}$. Ils sont légèrement affectés par l'orientation et sont significativement inférieures à celui du POE bulk $Wl_{seg}^{4//} = 11000 \text{ \AA}^4.\text{ns}^{-1}$. D'autre part, nous en déduisons le coefficient de friction monomérique dans l'axe du canal est supérieur à celui orthogonal avec respectivement $\xi_0// = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$ et $\xi_0\perp = 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$.

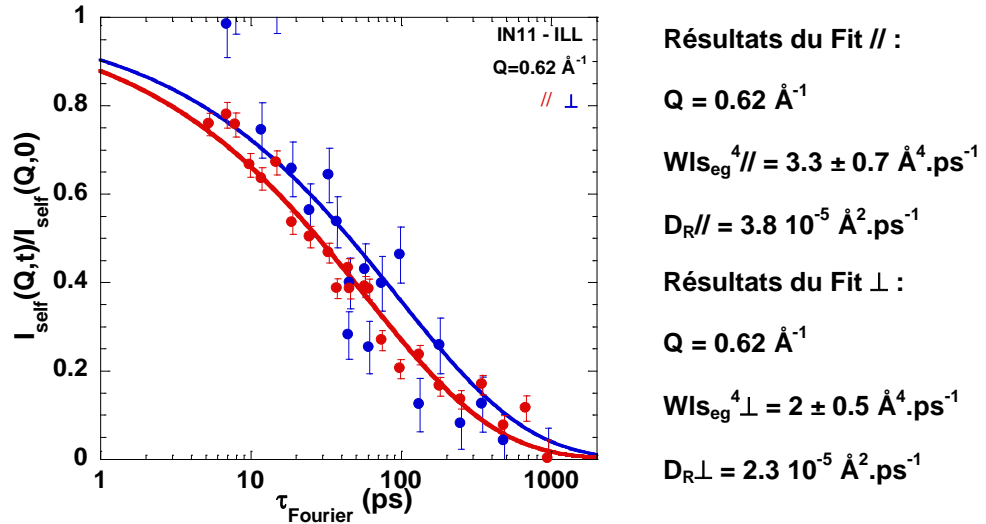


FIG. 2.4.2.9 : Fonctions de diffusion intermédiaire incohérente du ^hPOE confiné $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN11) dans les deux orientations : parallèle et orthogonale à $Q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$. Les fits obtenus par le modèle de Rouse permet d'extraire le taux caractéristique de Rouse $Wl_{\text{seg}}^4 // = 3300 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$ et $Wl_{\text{seg}}^4 \perp = 2000 \text{ \AA}^4 \cdot \text{ns}^{-1}$, à partir desquels nous estimons les coefficients de friction monomérique $\xi_0 // = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$ et $\xi_0 \perp = 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$ ainsi que les coefficients de diffusion de diffusion translationnelle $D_{R//} = 3.8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{R\perp} = 2.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le confinement conduit donc à un ralentissement de la dynamique du polymère mais ce dernier conserve un comportement de Rouse (FIG. 2.4.2.10). Les $I(Q,t)$ dans les cas confinés et bulk se rejoignent à temps longs. Nous n'observons donc pas de plateau résiduel pouvant être dû à du POE figé sur les parois. Nous constatons également que la dynamique dans l'axe parallèle aux canaux est légèrement plus rapide que dans l'axe orthogonal.

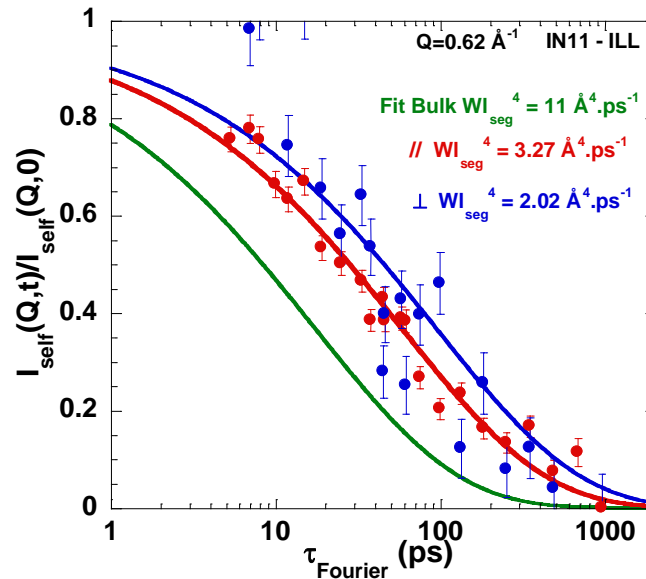


FIG. 2.4.2.10 : Fonctions de diffusion intermédiaire incohérente du ^hPOE en bulk et du ^hPOE confiné $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN11) dans les orientations parallèle et orthogonale à $Q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$.

4.2.2.3. Dynamique du POE à temps longs et à grande échelle

Nous nous attendons à un effet d'orientation d'autant plus marqué que la chaîne se situe dans son régime de reptation locale i.e. à temps longs et à grande échelle. Or le caractère poreux de la matrice de confinement induit une diffusion intense aux petits angles. La matrice étant solide, cette diffusion est purement élastique.

Ainsi dans la pratique toute mesure sur un échantillon AAO+^hPOE pour des $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ est irréalisable, le signal dynamique étant négligeable face au signal purement statique de la matrice. C'est ce signal élastique cohérent qui est d'ailleurs à l'origine de la forte diffusion à petits Q mesurée par analyse de l'intensité diffusée (FIG. 2.4.2.6).

Pour mesurer les systèmes AAO+POE à temps longs et à grande échelle, une solution possible serait donc d'utiliser une autre stratégie pour « matcher » la contribution statique de la matrice qui diffuse à petits Q pour ne sonder que la dynamique d'une chaîne de polymère. La technique proposée est celle du contraste moyen nul. Cette technique, décrite en Annexe 2.5.3, consiste à confiner, dans la structure poreuse des AAO, un mélange de ^hPOE et de ^dPOE qui permet de n'avoir accès qu'à la contribution du polymère. La fraction de x_D de ^dPOE d'un tel mélange est :

$$x_D = \frac{[\rho_H - \rho_{AAO}]}{[\rho_D - \rho_H]} \quad (2.4.2.1)$$

La fraction de ^dPOE $x_D \approx 56 \%$ est estimée en appliquant la relation (2.4.2.1) à partir des densités de longueurs de diffusion cohérentes du ^hPOE $\rho_{hPOE} \approx 6.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ et du ^dPOE $\rho_{dPOE} \approx 7.17 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Cette dernière valeur a été mesurée en réflectivité de neutrons par Dr. Fabrice Cousin (LLB).

Nos premiers essais de matching ont soulevé plusieurs questions dans la mesure où le mélange de POE H/D ci-dessus ne permet pas d'atteindre un matching même imparfait (comparable à la chute d'intensité du signal de la membrane matchée par un mélange H₂O/D₂O (FIG 1.5.3.3)), malgré un abaissement notable de l'intensité diffusée (FIG. 2.4.2.11). La première étant de savoir si la matrice est parfaitement pleine de polymère où si des bulles d'air sont piégées au sein de la matrice poreuse.

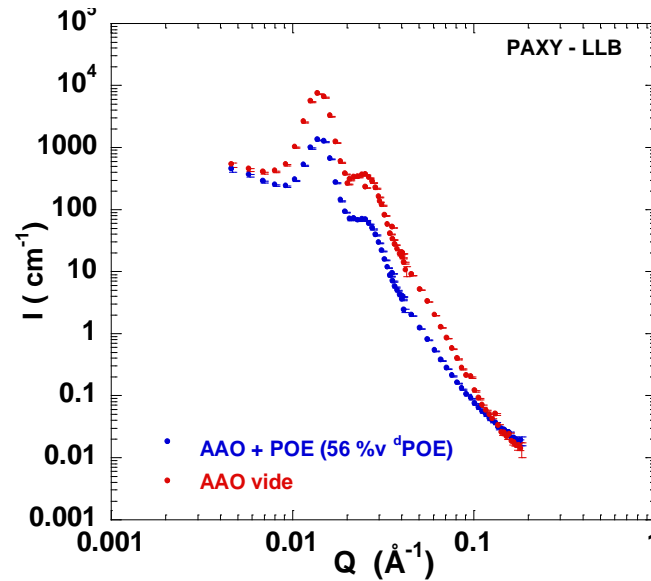


FIG. 2.4.2.11 : Spectres de DNPA pour une membrane 20V-10C_H₂SO₄ vide (rouge) et une membrane 20V-10C_H₂SO₄+ un mélange ^hPOE+ ^dPOE x_D ≈ 56 % M_w = 35 kg.mol⁻¹ (bleu). Les intensités de l'AAO vide et de l'AAO + POE à Q* = 1.4 10⁻² Å⁻¹ sont respectivement 7196 cm⁻² et 1296 cm⁻² aboutissant à K_{exp} ≈ 0.18. Malgré l'abaissement significatif de l'intensité du signal du polymère confiné, l'intensité des pics de l'alumine ne s'annule pas. En principe, le signal attendu aurait dû révéler la conformation de la chaîne confinée mais la contribution statique de la matrice reste prépondérante.

La technique que nous avons utilisée dans ce travail et qui consiste à faire pénétrer le polymère à l'état fondu dans la matrice est également mise en œuvre par d'autres groupes pour imprégner les AAO. En effet, Xu et al utilise les canaux cylindriques de l'alumine comme des nano-capillaires pour fabriquer des nanotubes de polystyrène [191]. Lorsque le polymère est chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse, l'alumine se remplit progressivement du polystyrène par capillarité aboutissant à des tubes de polystyrène piégés dans la matrice. Cette technique est également utilisée dans le cas du polyéthylène par Shin et al. [156]. Ces auteurs n'ont pas publié de courbe de matching, il est donc difficile d'évaluer la qualité de remplissage de leurs échantillons.

Nous notons que ces problèmes d'imprégnation sont relativement complexes puisqu'ils couplent des phénomènes de mouillage et de confinement. Nous pouvons proposer deux mécanismes menant à l'imprégnation de la structure poreuse par le polymère : l'infiltration à l'aide d'un film précurseur (FIG. 2.4.2.12) et l'infiltration par capillarité (FIG. 2.4.2.13). Ces deux mécanismes se distinguent par leur coefficient de mouillage S :

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma \quad (2.4.2.2)$$

où γ_{SG} , γ_{SL} et γ représente les tensions superficielles solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz. S mesure la différence d'énergie d'interface entre un substrat nu et le substrat recouvert d'un film de polymère. Si $S > 0$, le mouillage est complet alors que $S < 0$ le mouillage est partiel.

[191] J. Xu, M. Li, Y. Zhao and Q. Lu, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **302**, 136.

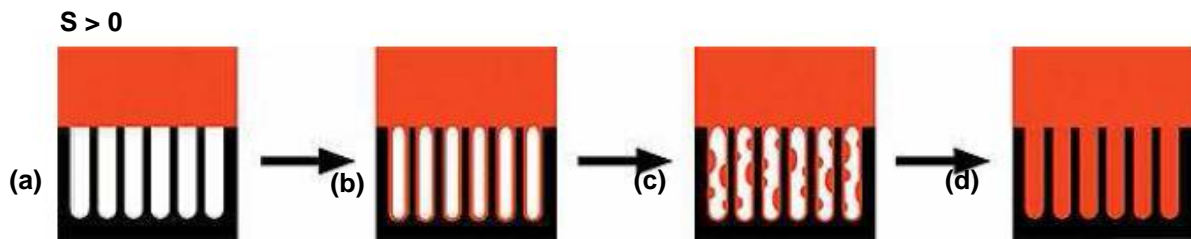


FIG. 2.4.2.12 : Représentation schématique des différentes étapes du remplissage d'une membrane d'AAO : mouillage complet. (a) Initialement, le polymère est placé en contact de la structure poreuse. (b) Lorsque le polymère est à l'état fondu, un film mince appelé film précurseur mouille rapidement les parois des pores. (c) Le film grossit avec la formation d'instabilités au fur et à mesure que la membrane s'imprègne du polymère. (d) Eventuellement, après un temps important, la structure poreuse est parfaitement pleine de polymère [192].

Le mécanisme d'infiltration des alumines poreuses décrit par Steinhart et al. [193,194] est essentiellement contrôlé par le « film précurseur » (cas où $S > 0$) et est représenté FIG. 2.4.2.12. Il s'agit du cas le plus rencontré dans la pratique puisque la plupart des polymères sont des matériaux présentant une faible tension superficielle et que les matériaux inorganiques tels que les alumines sont des matériaux présentant une haute tension superficielle. Lorsqu'une d'alumines est mise en contact avec un liquide ou d'un polymère fondu tel que le poly(diméthylsiloxane) PDMS (FIG. 2.4.2.12 (a)), les parois des pores se recouvrent rapidement d'un film mince (FIG. 2.4.2.12 (b)). Lorsque l'intégralité des parois des pores est recouverte par le film précurseur la force attractive est neutralisée. Steinhart et al. suggèrent que dans cet état (FIG. 2.4.2.12 (c)), la cinétique est stable mais la thermodynamique du système ne l'est pas. Les forces coercitives conduisant au remplissage complet de la matrice (FIG. 2.4.2.12 (d)) sont relativement faibles pour contrecarrer les forces de viscosité du polymère qui peuvent être importante en particulier dans le cas de polymère enchevêtrés. Dans ce contexte, il n'est pas surprenant que le mouillage de la matrice et sont remplissage complet se produisent à des échelles de temps distinctes.

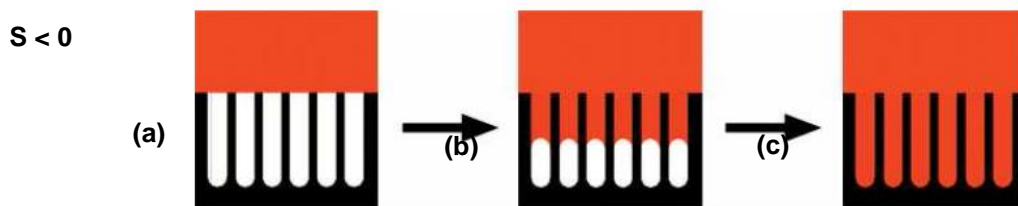


FIG. 2.4.2.13 : Représentation schématique des différentes étapes du remplissage d'une membrane d'AAO : mouillage partiel (a) Initialement, le polymère est placé en contact de la structure poreuse. (b) lorsque l'ensemble est chauffé au dessus de la température de fusion du polymère, le polymère pénètre au sein de la structure poreuse précédé d'un ménisque. (c) Après un certain temps, le polymère peut parfaitement remplir la matrice d'alumine [192].

[192] Max Planck Institut : <http://www.mpi-halle.mpg.de/>

[193] M. Steinhart, J. H. Wendorff and R. B. Wehrspohn, *ChemPhysChem*, 2003, **4**, 1171-1176.

[194] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1334.

Toutefois, si la membrane est mise en contact avec un polymère fondu à une température proche de sa température de fusion [195], ou si l'énergie des parois des pores est abaissée (après silanisation de la surface par exemple) [192], le mécanisme d'infiltration est de type capillaire avec un mouillage partiel $S < 0$ (FIG. 2.4.2.13). Dans ce mécanisme, il n'y a pas de film précurseur à la surface des pores, les pores se remplissent progressivement de polymère. La signature de ce type de remplissage est la présence d'un ménisque qui progresse au cours de l'infiltration.

Xhang et al. ont également montré que la température du polymère joue un rôle essentiel dans la mesure où en fonction de la température choisie, le mécanisme peut soit être de type mouillage partiel pour $T \sim T_F$ ou de type mouillage complet pour $T \gg T_F$ [195].

Compte tenu de ces résultats, il est indispensable de contrôler la température lors de l'étape d'imprégnation de la membrane d'alumine. Nous pouvons également envisager modifier l'énergie de surface des alumines en silanisant la surface.

La seconde question soulevée par cette première expérience de matching serait de savoir si le mélange de polymère hydrogéné/deutéié ne démixe pas à l'intérieur des canaux de la membrane. La réponse à cette question ne pourra être abordée que lorsque la problématique du remplissage sera parfaitement résolue.

[195] Zhang et al., *Nano Letters*, 2006, **6** (5), 1075-1079.

4.2.2.4. Dynamique du POE confiné par RMN à gradient de champs pulsé

Les mesures en RMN à gradient de champ pulsé ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Patrick Judenstein et le Prof. Kay Saalwächter à l'Institut de Physique de l'Université Martin-Luther de Halle-Wittenberg en Allemagne. Pour accéder à la bonne fenêtre de temps et avoir accès à la dynamique, nous nous sommes intéressés au ^hPOE $M_w = 10 \text{ kg.mol}^{-1}$ confiné dans des AAO_20V_-10°C_H₂SO₄ dont la géométrie est rappelée au Tableau 2.4.1.1. La masse du POE confiné, évaluée par TGA, est fournie au Tableau 2.4.1.2. L'ensemble des mesures a été réalisé à 353 K. Pour sonder la dynamique parallèle à l'axe des canaux et celle perpendiculaire, les morceaux provenant d'une même membrane ont été empilés selon deux orientations (Fig. 2.4.2.14).

La mesure du coefficient de diffusion du centre de masse du POE en bulk a été réalisée à l'I.C.M.M.O à Orsay. $D_{\text{POE_bulk}}$ mesuré à 80°C est $1.15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle évaluée par Appel et Fleischer où $D = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour du POE $M_w = 10900 \text{ g.mol}^{-1}$ à 100°C [196].

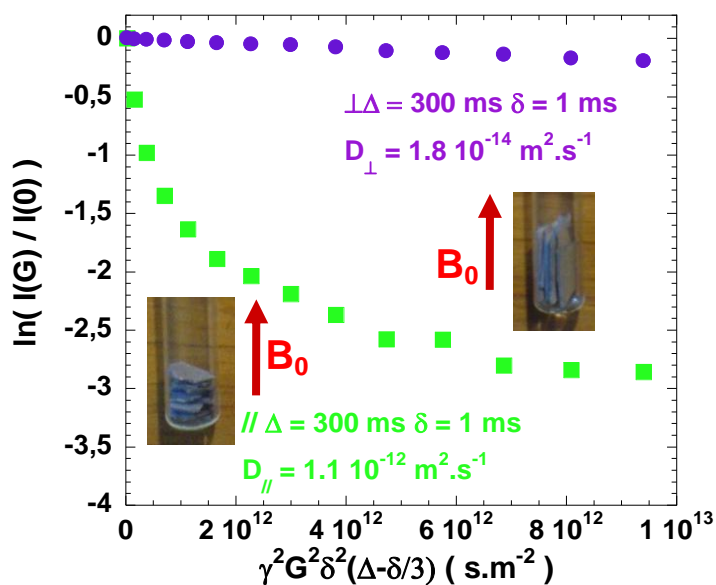


FIG. 2.4.2.14 : Courbes d'atténuation de la diffusion du ^hPOE $M_w = 10 \text{ kg.mol}^{-1}$ confiné (// en vert et \perp en violet) en fonction de Q à 80°C avec $\Delta = 300 \text{ ms}$, $\delta = 1 \text{ ms}$, $G_{\text{max}} = 2400 \text{ G.cm}^{-1}$. A partir de la relation de diffusion $I(G)/I(0) = \exp(-D(\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)))$ où δ est la durée des impulsions de gradient G séparées par un temps Δ et γ le rapport gyromagnétique des noyaux considérés, nous pouvons extraire les coefficients de diffusion dans les deux orientations : $D_{//} \approx 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{\perp} \approx 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

La FIG. 2.4.2.14 montre que les diffusions dans parallèlement et perpendiculairement à l'axe des canaux sont nettement différentes avec $D_{\perp} \approx 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{//} \approx 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette différence de comportement est la signature d'une forte anisotropie dynamique sous confinement quasi-uniaxial. Nous constatons également que $D_{//}$ est très proche de $D_{\text{POE_bulk}}$.

[196] M. Appel, G. Fleischer, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5520-5525.

La mesure par RMN à gradient de champ pulsé confirme donc qu'il existe une anisotropie de dynamique importante à temps longs et à grande échelle sous confinement. Il ne s'agit ici cependant que de résultats préliminaires qui méritent d'être analysés en détails.

4.2.3. Conclusions

L'alignement macroscopique des canaux d'alumine nous a permis de sonder la dynamique du POE parallèlement et perpendiculairement à l'axe des canaux. La dynamique du POE confiné dans les membranes d'alumines poreuses a été étudiée par diffusion quasi-élastique de neutrons (temps de vol et NSE). Plusieurs comportements sont observés en fonction de la gamme de temps et d'espace sondée :

- à temps courts $t < 43$ ps et à l'échelle locale $0.23 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.10 \text{ \AA}^{-1}$: il n'y a pas de différence significative entre la dynamique du POE dans les axes // et \perp aux canaux des alumines. La dynamique du POE est, toutefois, nettement ralentie sous confinement ;
- à $t < 1.33$ ns et à l'échelle intermédiaire $0.15 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.62 \text{ \AA}^{-1}$: le comportement du polymère confiné est proche de celui du bulk. Dans cette gamme d'échelle et de temps, les mesures NSE sondent la dynamique du POE confiné dans son régime de Rouse. Les grandeurs caractéristiques du POE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ confiné à 373 K sont légèrement différentes dans les orientations // et \perp , en particulier $W_{1\text{seg}}^4_{\text{bulk}} = 11000 \text{ \AA}^4.\text{ns}^{-1} > W_{1\text{seg}}^4_{//} = 3270 \text{ \AA}^4.\text{ns}^{-1} > W_{1\text{seg}}^4_{\perp} = 2020 \text{ \AA}^4.\text{ns}^{-1}$. Ces valeurs nous permettent extraire celles des coefficients de friction monomérique : $\xi_{0\text{bulk}} = 5.08 \cdot 10^{-12} \text{ N.s.m}^{-1} > \xi_{0//} = 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1} > \xi_{0\perp} = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ N.s.m}^{-1}$;
- à temps longs (300 ms) et à grande échelle (10^{-4} \AA^{-1}) : les mesures de RMN à gradient de champ pulsé permettent aux coefficients de self diffusion du centre de masse du POE. La grande différence entre les coefficients de diffusion dans les deux orientations ($D_{//} \approx 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \gg D_{\perp} \approx 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) confirme que la dynamique du POE confiné est fortement anisotrope. Bien que la diffusion du POE soit fortement limitée dans l'axe perpendiculaire, elle est proche de celle du bulk ($D_{\text{bulk}} \approx 1.15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) dans l'axe parallèle aux canaux.

L'ensemble de ces résultats confirme qu'il est nécessaire de faire des mesures à grande échelle ($Q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) et à temps longs ($t < 300$ ns) pour mettre en évidence l'anisotropie de confinement par des mesures de QENS. En diffusion de neutrons, ce type de mesure n'est possible qu'en « matchant » la contribution statique de la membrane d'AAO qui diffuse à petits Q . Ce travail est en cours.

Il est donc essentiel que le polymère soit confiné uniformément à l'intérieur de la structure poreuse. Ce dernier point soulève une difficulté expérimentale essentielle qui nécessite la compréhension fine des mécanismes de mouillage dans les milieux confinés.

4.3 Le « corset effect » sous confinement

Nous avons montré précédemment (partie 2.4.2) que la dynamique du POE confiné est fortement affectée par le confinement. De récents résultats de relaxométrie RMN sur la dynamique du POE ont montré que le confinement réduit de façon significative le diamètre du tube de reptation $d_{\text{confiné}} \sim 0.6 \text{ nm}$ [136,171]. Ce changement spectaculaire de la dynamique de la chaîne confinée est appelé le *corset effect*. Dans cette partie, nous confrontons les résultats obtenus par QENS sur le POE confiné au concept de *corset effect*.

4.3.1. Description du « corset effect » observé en relaxométrie RMN

Kimmich et al. se sont intéressés à la dynamique du POE confiné dans une matrice quasi-solide de méthacrylate [136,172,173,174]. Il s'agit d'un confinement isotrope dont le diamètre des pores varie entre 8-58 nm. Les résultats de relaxométrie RMN montrent un changement remarquable de la dynamique de la chaîne confinée par rapport au bulk. En particulier, sous confinement, ils observent une diminution du diamètre du tube de reptation de la chaîne $d_{\text{confiné}} \sim 0.6 \text{ nm}$ contre $d_{\text{bulk}} \sim 7 \text{ nm}$. Cette diminution significative du diamètre du tube de reptation d'un ordre de grandeur est la principale manifestation de ce *corset effect* (FIG. 2.4.3.1).

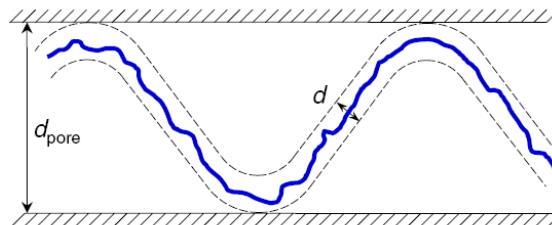


FIG. 2.4.3.1 : Représentation du *corset effect* sur la reptation de la chaîne confinée dans des pores de diamètre d_{pore} . La chaîne confinée diffuse le long de son propre contour dans un tube de reptation étroit de diamètre $d \approx 0.6 \text{ nm}$. Cette diminution significative du diamètre du tube de reptation d'un facteur 10 ($d_{\text{bulk}} \approx 6 \text{ nm}$) est appelée *corset effect* [136].

Ce diamètre $d_{\text{confiné}}$, très proche du diamètre de la chaîne, suggère que la chaîne diffuse le long de son contour. Ce changement remarquable, observé pour des diamètres de pores largement supérieur au tube effectif de reptation de la chaîne confinée, est indépendant du diamètre du pore de confinement. Les résultats obtenus pour différentes masses moléculaires au dessus et en dessous de la masse critique d'enchevêtrement montrent que le *corset effect* est indépendant de la masse moléculaire du polymère.

Fatkullin et al. suggèrent que le *corset effect* est la conséquence d'une diminution de la compressibilité du polymère sous confinement. Cet effet est exalté par la non interpénétrabilité des chaînes qui limite les réarrangements conformationnels. La transition entre le comportement bulk et confiné (*corset effect*) a été évaluée à $d_{\text{pore}} \gg 10R_0$ [4].

4.3.2. Résultats de QENS

Dans ce contexte, notre système de confinement de taille caractéristique $D_p \approx 25$ nm est relativement similaire à celui utilisé par Kimmich et al. en relaxométrie RMN. Pour le ^hPOE $M_w = 35$ kg.mol $^{-1}$, nous estimons $R_0 \approx 170$ nm à partir de la relation (2.2.1.2) et du Tableau 2.3.2.1. Nous devrions donc être dans un régime de *corset effect* ($D_p \ll R_0$) où le polymère confiné est dans son domaine de reptation.

Kimmich et al. ont montré que le diamètre du tube de reptation de la chaîne confinée est indépendant du diamètre des pores et de la masse du polymère. Le diamètre du tube de reptation du POE confiné attendu dans notre cas est donc également $d \approx 0.6$ nm. À partir de cette valeur du tube de reptation pour le ^hPOE confiné et des valeurs du taux caractéristique de Rouse du POE confiné que nous avons mesuré sur IN11, nous estimons τ_e sous confinement en utilisant la relation (2.2.4.1) : $\tau_e \approx 26$ ps.

Les mesures de NSE sur IN11 permettent de sonder la dynamique du ^hPOE jusqu'à $t < 1.33$ ns. Dans cette fenêtre de temps : $t > \tau_e$, nous nous attendons donc à une signature d'un confinement de type *corset effect* sur la dynamique du ^hPOE . Dans cette gamme de temps, la fonction intermédiaire incohérente de diffusion est simulée par la relation (2.2.4.11) en imposant le taux caractéristique de Rouse mesuré du IN11 $W_{\text{seg}}^{4//} = 3270$ Å 4 .ns $^{-1}$ et le diamètre du tube $d = 0.6$ nm (FIG. 2.4.3.2).

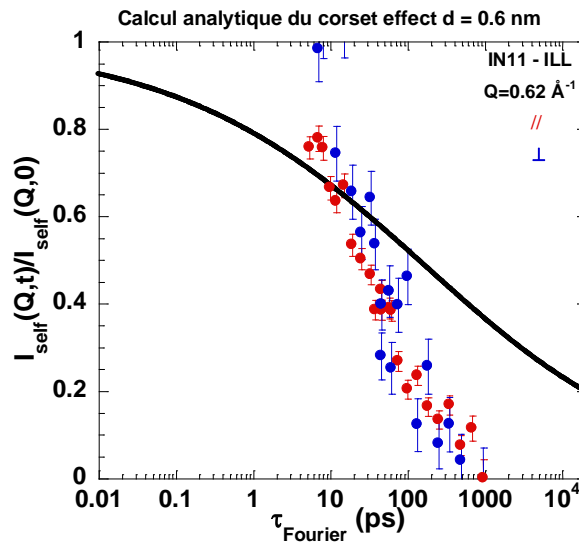


FIG. 2.4.3.2 : Fonctions de diffusion intermédiaire incohérente du ^hPOE confiné $M_w = 35$ kg.mol $^{-1}$ à 373 K mesurée en spin-écho (IN11) dans les deux orientations : parallèle et orthogonale à $Q = 0.62$ Å $^{-1}$. Le calcul analytique de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente (relation (2.2.4.11)) estimée pour le *corset effect* en imposant $W_{\text{seg}}^{4//} = 3270$ Å 4 .ns $^{-1}$ et $d = 0.6$ nm est représentée en noir.

Le calcul analytique du corset effet ne permet pas de décrire les données expérimentales du POE confiné. Dans cette gamme de temps et d'espace sondé, nous n'observons donc pas la signature du *corset effect* pour le polymère confiné dans des AAO.

4.3.3. Conclusions

Le *corset effect* observé en relaxométrie RMN a des effets spectaculaires sur la dynamique du polymère. Sur l'ensemble de nos données, nous n'observons pas, à l'échelle intermédiaire, d'effet similaire sur la dynamique du polymère confiné. Les mesures de NSE (partie 2.4.2.2.2) ont d'ailleurs montré que le polymère confiné a un comportement proche de celui du bulk. Nos résultats ne permettent donc pas de mettre en évidence le *corset effect* dans les systèmes AAO+POE.

Cependant, il est important de souligner une différence majeure entre les systèmes de confinement utilisés par le groupe de Kimmich et celui de la présente étude : pour les mesures de relaxométrie, la matrice de confinement est isotrope et relativement tortueuse alors que notre système est anisotrope et sans tortuosité. En particulier, dans notre système la relaxation des chaînes du polymère dans la direction parallèle aux canaux est suffisante pour dans cette direction le comportement du polymère confiné soit similaire au bulk. Bien que Kausik et al interprètent les différences de dynamique observées entre un polymère confiné en couches minces de l'ordre du micromètre et le même polymère en bulk comme conséquences directes du *corset effect* [173,174], nous pouvons donc s'interroger sur l'impact de la dimensionnalité du confinement sur le *corset effect*.

Enfin, Il faut noter que la gamme d'espace et de temps sondé en relaxométrie RMN (10^{-9} s – 10^{-4} s) est très différente de celle que nous avons étudiée ($t < 2$ ns). Pour s'approcher des gammes sondées par la relaxométrie, il serait nécessaire de procéder à des mesures de NSE en matchant parfaitement la membrane.

CHAPITRE 3

Chapitre 3 Polymères électrolytes.	145
1. Polymère électrolyte : POEnLiTFSI	145
1.1 Description générale	146
1.1.1. Description du polymère électrolyte : POE+sel de lithium	146
1.1.2. Rappels de thermodynamique	147
1.2 Mécanismes de conduction	149
1.2.1. Modèles macroscopiques	149
1.2.2. Phénomènes microscopiques	152
1.3 Préparation des polymères électrolytes	153
2. Mesure de la conductivité ionique	156
2.1 Dispositif expérimental	156
2.2 Conductivité d'un polymère : le cas du POE pur	157
2.2.1. Diagramme Cole-Cole	157
2.2.2. Influence de la température sur la conductivité	158
2.2.3. Circuits équivalents	159
2.3 Conductivité des polymères électrolytes	160
2.3.1. Validation du protocole expérimental	160
2.3.2. Influence des paramètres de synthèses	161
2.3.2.1. Influence de la masse molaire du POE	161
2.3.2.2. Influence de la concentration en LiTFSI	165
2.4 Conclusion	169
3. Comportement du polymère électrolyte à l'échelle locale	170
3.1 Analyse structurale du POE ₈ LiTFSI pas DNPA	170
3.2 Étude dynamique du POE ₈ LiTFSI à l'échelle locale et à temps courts	172
3.2.1. Analyse de l'intensité élastique	172
3.2.2. Analyse en énergie et susceptibilité	173
3.3 Conclusions	176
4. Conductivité du polymère électrolyte confiné	177

Chapitre 3

Polymères électrolytes.

Ce dernier chapitre est dédié à l'étude des polymères électrolytes. Un polymère électrolyte est constitué d'un sel dissous dans une matrice polymère qui joue le rôle de solvant solide. Nous avons choisi de nous centrer notre étude sur le couple : POE + sels de lithium. Dans ces systèmes, les propriétés de conductivité ionique à l'échelle macroscopique sont déterminées par le comportement à l'échelle microscopique. Notre objectif est de faire le lien entre la conduction des ions Li^+ au sein des polymères électrolytes et la dynamique locale des chaînes. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur les propriétés de conductivité en volume avant de procéder à l'étude du comportement dynamique des polymères électrolytes par des techniques de diffusion quasi-élastiques de neutrons. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence du confinement sur les propriétés de conduction. L'étude présentée a été réalisée en collaboration avec Carole Cerclier.

1. Polymère électrolyte : *POEnLiTFSI*

Les polymères usuels utilisés dans les polymères électrolytes sont des polymères dont le monomère contient une fonction de type éther parmi lesquels nous pouvons citer le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène) ou encore les polysiloxanes [197]. Il existe également une grande variété de sels qui sont facilement dissous au sein de la matrice polymère. Les plus usuels sont des sels à base d'ions lithium Li^+ , potassium K^+ , sodium Na^+ ou encore césium Cs^+ [197].

Depuis les premières études rapportées par Wright [198] et Armand [87], le couple POE/ Li^+ est rapidement apparu comme un bon candidat pour la fabrication de batteries rechargeables dont le principe est décrit en Annexe 9. Par rapport aux électrolyte liquides (à base de carbonates) ou gels, ces électrolytes solides offrent une grande sécurité d'emploi, notamment pour des applications mobiles. Bien que la conductivité ionique soit trop faible pour envisager des applications à température ambiante, leur conductivité peut atteindre

[197] M.-A. Ratner and D. F. Shriver, *Chemical Review*, 1988, **88**,109-124.

[198] D. E. Fenton, J.-M. Parker, P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589.

d'intéressantes conductivités l'ordre de 10^{-5} S. cm⁻¹ à 10^{-3} S. cm⁻¹ à partir de 60-80°C selon la nature du sel.

Compte tenu de ces performances intéressantes en terme de conductivité et son large potentiel industriel, le système POE/Li⁺ est devenu le polymère électrolyte de référence. Ces différentes propriétés statiques, dynamiques, de conduction ont été étudiées par un large panel de techniques expérimentales telles que la spectroscopie d'impédance associées à des analyses thermiques [199,200] ou à de la microscopie [201,202], la RMN [203,204,205], la diffusion de neutrons [206,207,208,209,210] ainsi que par la simulation par dynamique moléculaire [211,212,213,214,215]. Nous avons donc sélectionné pour notre étude le polymère électrolyte de référence constitué du couple : POE + sel de lithium : le lithium bis(trifluorométhyl)-sulfonimide noté LiTFSI.

1.1 Description générale

Avant de procéder à l'étude de la conductivité et du comportement dynamique des polymères électrolytes, il est important de préciser les mécanismes qui gouvernent la conduction ionique.

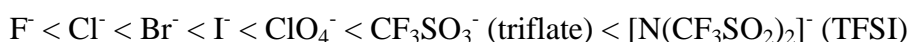
1.1.1. Description du polymère électrolyte : POE+sel de lithium

Le POE est le polymère de base des polymères électrolytes étudiés dans ce chapitre. Il a été étudié en détail au chapitre 2. Nous rappelons, toutefois, que ce polymère est linéaire et possède des fonctions hydroxyles à chacune de ses extrémités. Le POE est hygroscopique et hydrosoluble avec une bonne affinité avec les solvants polaires.

-
- [199] P. Ferloni, G. Chioldelli, A. Magistris and M. Sanes, *Solid State Ionics*, 1986, **18 & 19**, 265-270.
[200] J. R. Dygas et al., *Solid State Ionics*, 2003, **157**, 249–256.
[201] M. Marzantowicz et al., *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 3969–3977.
[202] M. Marzantowicz et al., *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 1713–1727.
[203] J. P. Donoso et al., *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98** (12), 10026-10036.
[204] W Gorecki et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, **7**, 6823-6832.
[205] M. E. Ries et al., *Macromolecules*, 1995, **28**, 3282-3289.
[206] J. A. Johnson et al., *The Journal of Chemical Physics*, 1998, **109** (16), 7005-7010.
[207] G. Mao, M. L. Saboungi, D. L. Price, Y. S. Badyal and H. E. Fischer, *Europhys. Lett.*, 2001, **54**, 347-353.
[208] G. Mao et al., *Macromolecules*, 2002, **35**, 415-419.
[209] A. Triolo et al., *Appl. Phys. A Suppl.*, 2002, **74**, S493–S495.
[210] A. Triolo et al., *Physica A*, 2002, **304**, 308 – 313.
[211] L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**, 184902 : 1-8.
[212] F. Müller-Plathe and W. F. van Gunsteren, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103** (15), 4745-4756.
[213] P. Johansson, J. Tegenfeldt, and J. Lindgren, *Polymer*, 2001, **42**, 6573-6577.
[214] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **125**, 214903 : 1-8.
[215] O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8396-8406.

D'autre part, la conformation en hélice assure une grande flexibilité des chaînes de POE qui permet de former des complexes à partir des Oxygènes des ponts éthers. La forte électronégativité de l'oxygène et sa faible polarisabilité confèrent au POE un caractère de base dure. La solvatation est alors d'autant plus grande que le cation est dur. Sachant que la dureté d'un ion alcalin diminue avec son rayon ionique, le lithium, dont le rayon est le plus petit des cations alcalins, se dissout facilement dans les matrices polymères telles que le POE. Li^+ a aussi l'avantage de posséder le rapport charge/taille le plus élevé ce qui lui assure un excellent pouvoir polarisant.

Par ailleurs, les contre-ions ont une influence essentielle dans la conductivité ionique. Le sel doit être facilement dissocié de façon à ce qu'il y ait peu de paires d'ions qui pourraient limiter la diffusion des cations [216]. Ainsi, la densité de charge des anions doit être faible de façon à limiter le nombre de paires d'ions avec Li^+ . Dans l'optique de réduire les interactions entre cations et anions, un intérêt particulier est accordé aux anions volumineux présentant des charges négatives très délocalisées, tels que les ions bis(trifluorométhyl)-sulfonimide, noté TFSI. La conductivité ionique augmente pour Li^+ dans l'ordre suivant [197] :



Parmi les différents sels de lithium, nous avons choisi le lithium bis(trifluorométhyl)-sulfonimide, $\text{Li}^+ [\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ (LiTFSI) (FIG. 3.1.1.1). Il se présente sous la forme d'une poudre blanche hygroscopique dont le point de fusion se situe vers 235°C .

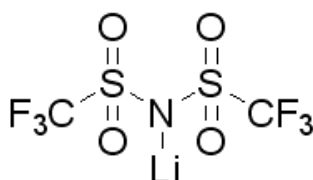


FIG. 3.1.1.1 : Formule développée de LiTFSI [217].

1.1.2. Rappels de thermodynamique

La formation d'un polymère électrolyte résulte de la dissolution d'un sel dans la matrice polymère. Les sels utilisés ont souvent une énergie de dissolution faible et le polymère doit être polaire au moins localement. La solubilité d'un composé dans un autre est gouvernée par l'expression suivante :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (3.1.1.1)$$

où ΔG_M est la variation d'énergie libre de mélange, T la température en Kelvin et ΔS_M l'entropie de mélange. Lorsque ΔG_M est négative, la réaction se fait spontanément.

[216] W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, 1998, **10** (6), 39-448.

[217] www.sigmaaldrich.com

L'entropie d'échange est constituée des entropies translationnelle et de configuration. L'ajout de sels réduit le degré de liberté des chaînes polymères par la formation d'interactions entre cations et polymère, ce qui diminue l'entropie translationnelle. La flexibilité du polymère permet de complexer le cation en adoptant plusieurs conformations, ce qui augmente ainsi le terme d'entropie de configuration. Contrairement à la plupart des liquides électrolytes, l'augmentation de la température favorise la précipitation des sels au sein de la matrice polymère électrolyte [218]. Le terme associé à l'entropie de solvation ΔS_M est alors négatif.

L'enthalpie d'échange, ΔH_M , se compose des énergies de réticulation du sel (> 0) et de création de sites de solvation (< 0), de l'énergie liée aux interactions électrostatiques entre les ions dissous (< 0) et de l'énergie de solvation des ions (< 0). Une solvation spontanée requiert un sel dont l'énergie de réticulation est inférieure à celle des interactions ions – solvant.

Le diagramme de phases de $P(OE)_nLiTFSI$ avec $M_w^{POE} = 4000 \text{ g.mol}^{-1}$ a été établi par Vallée et al [219,220]. La particularité du $LiTFSI$ vient du gap de cristallinité pour n compris entre 6 et 12, concentrations pour lesquelles nous obtenons de très bonnes conductivités à température ambiante ($\sigma \approx 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) (Fig. 3.1.1.2).

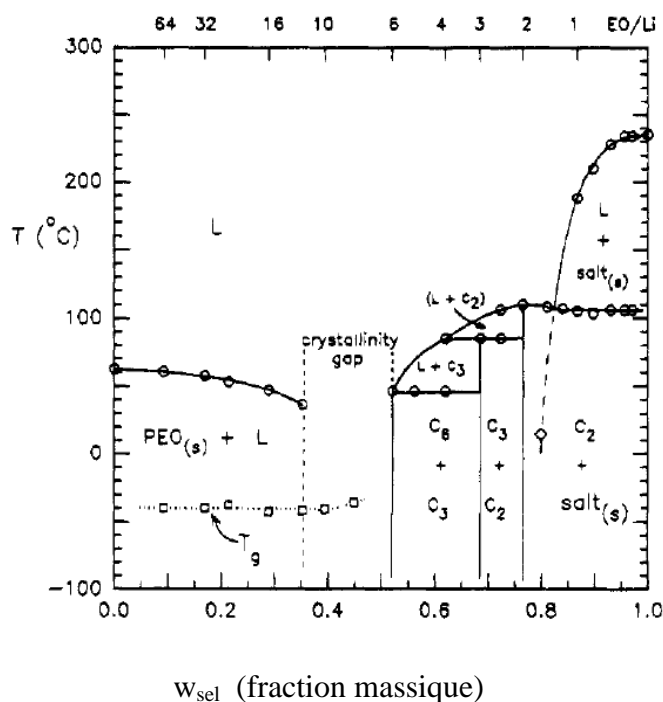


FIG. 3.1.1.2 : Diagramme de phases de POE – LiTFSI. Les $P(OE)_nLiTFSI$ sont intéressants pour leur conductivité dans le gap de cristallinité ($6 < n < 12$) [219].

[218] D. Baril, C. Michot and M. Armand, *Solid State Ionics*, 1997, **94**, 35-47.

[219] S. Lascaud et al., *Macromolecules*, 1994, **27**, 7469-477.

[220] A. Vallée, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochimica Acta*, 1992, **37**, 1579-1583.

1.2 Mécanismes de conduction

Pour un système dilué homogène, à une température donnée, la conductivité σ s'exprime en fonction du nombre de porteurs de charges n_i , de la charge de chaque porteur q_i , et de leur mobilité μ_i , par la relation suivante :

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (3.1.2.1)$$

Pour de nombreux matériaux, les propriétés de conductivité sont liées à la fois à la mobilité des ions et des électrons. Pour le cas des polymères électrolytes à base de POE, la conductivité mesurée est assurée par la migration des ions.

D'après la relation (3.1.2.1), la conductivité ionique augmente avec la concentration en sel. Or dans le cas des polymères électrolytes, la conductivité chute quand la concentration en sel est trop importante [197]. En effet, si la concentration en sel est trop grande, des paires d'ions globalement neutres se forment et deviennent insensibles au champ électrique appliqué. Ceci a pour conséquence de diminuer n_i . De plus, des agrégats peuvent aussi se former. Du fait de leur plus grand volume et de leur plus grande masse, leur mobilité est réduite. La formation de complexes entre les cations et le polymère rigidifie les chaînes et joue un rôle dans la diminution de μ_i et du nombre de sites de coordination disponibles.

1.2.1. Modèles macroscopiques

Les mécanismes du transport ionique au sein des polymères électrolytes dépendent d'une part des interactions entre anions et cations et d'autre part de la mobilité des segments du solvant polymère [221]. Jusqu'à présent, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les variations de conductivités observées en fonction de la température, la nature et de la concentration en sel [222].

La variation de la conductivité ionique en fonction de la température peut être exprimé à l'aide de deux lois-semi-empiriques :

1) par l'expression de VTF (Volger, Tamman, Fulcher) [223] :

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp\left(\frac{-B}{R(T-T_0)}\right) \quad (3.1.2.2)$$

où A est un facteur pré-exponentiel qui est lié au nombre de porteurs de charge, B une pseudo énergie d'activation de transport ionique, R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T_0 la température de transition vitreuse idéale. Il s'agit de la température pour laquelle

[221] S. S. Druger, M. A. Ratner and A. Nitzan. *Phys. Rev.*, 1985, **B31**, 3939.

[222] S. J. Pai, Y. C. Bae, Y. K. Sun, *Polymer*, 2005, **46**, 3111–3118.

[223] G. S. Fulcher, *Journal of the American Chemical Society*, 1925, **77**, 339-355.

l'entropie de configuration devient nulle c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de volume libre [224] Les valeurs de T_0 utilisées valent $T_G - 50$ K, d'après les analyses d'Adam – Gibbs [225].

Ce modèle suggère que le transport des ions est lié à la fois au mouvement des ions et à la dynamique des segments de chaîne du polymère. Cependant, son application est limitée au cas simple des systèmes amorphes monophasés, dans lesquels les sels sont quasiment totalement dissociés.

2) par l'équation WLF (Williams, Landel, Ferry) [226] :

$$\sigma(T) = \sigma(T_{\text{ref}}) \exp\left(\frac{C_1^{\text{ref}} (T - T_{\text{ref}})}{C_2^{\text{ref}} + T - T_{\text{ref}}}\right) \quad (3.1.2.3)$$

où C_1^{ref} et C_2^{ref} sont des constantes caractéristiques du polymère, $C_1 = 17,2^\circ\text{C}$ et $C_2 = 51,6^\circ\text{C}$ pour $T_{\text{ref}} = T_G$.

Ce modèle décrit bien le mouvement de la matrice polymère mais permet pas de décrire la conduction ionique elle-même [222]. Néanmoins, cette équation est habituellement appliquée pour la détermination du comportement de la viscosité η du matériau en fonction de la température :

$$\log\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_{\text{ref}})}\right] = \frac{-C_1^{\text{ref}} (T - T_{\text{ref}})}{C_2^{\text{ref}} + T - T_{\text{ref}}} \quad (3.1.2.4)$$

La viscosité est reliée à la conductivité à l'aide des relations de Stokes-Einstein (3.1.2.5) et de Nernst-Einstein (3.1.2.6) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad (3.1.2.5)$$

$$\sigma = \frac{DNq^2}{k_B T} \quad (3.1.2.6)$$

avec D le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, r_i le rayon de l'espèce diffusante i , N le nombre de porteurs de charge et q la charge.

Les travaux de Cheramade [224] ont montré qu'il y a une relation étroite entre la fluidité des chaînes et la diffusion des ions. Ce modèle considère la formation d'un porteur de charge et sa diffusion suivant une loi de volume libre :

$$\sigma = \frac{K}{T} \exp\left(\frac{-A}{RT}\right) \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_G)}\right) \quad (3.1.2.7)$$

[224] L. M. Carvalho, P. Guégan, H. Cheradame and A. S. Gomes, *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 401.

[225] G. Adam and J.H. Gibbs, *Journal of Chemical Physics*, 1965, **43**, 139-146.

[226] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry., *Journal of the American Chemical Society*, 1955, **77**, 3701.

$$\text{avec } A = E_a + E_b + \frac{W}{2\varepsilon} \quad (3.1.2.8)$$

où B dépend du facteur géométrique de recouvrement de volume libre et de la fréquence de saut d'ions, K dépend de la fréquence de saut et de la charge de l'ion, ε est la constante diélectrique du milieu, W l'énergie de dissociation du sel, E_a l'énergie du déplacement d'un segment, E_b l'énergie d'un saut d'ion.

La mobilité des ions étant gouvernée par la mobilité segmentaire des chaînes du polymère hôte, et elle est donc inversement proportionnelle à la viscosité et au temps de relaxation. En d'autres termes, la conductivité est d'autant plus grande que la température de transition vitreuse du polymère électrolyte est éloignée de la température d'utilisation.

En réalité, la conductivité dépend de la mobilité des segments mais aussi de la concentration des porteurs de charges. Dans le cas des systèmes dilués, il est correct d'admettre que tous les porteurs de charges sont disponibles. Or les polymères électrolytes sont fortement concentrés et il a été montré que les interactions électrostatiques entre les ions réduisent le nombre effectif de porteurs de charges [227].

Généralement, la variation de la conductivité ionique en fonction de la concentration en sel suit l'évolution décrit FIG. 3.1.2.1. Quand la concentration augmente, nous sommes dans le cas de complexes dilués, la conductivité augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration donnée. La conductivité chute ensuite rapidement quand la concentration continue d'augmenter. Qualitativement, à basse concentration, nous pouvons nous attendre à ce que le nombre de porteurs de charge augmente quand la concentration augmente. À plus haute concentration, Li^+ agit comme un agent de cristallisation en créant des interactions fortes entre les chaînes.

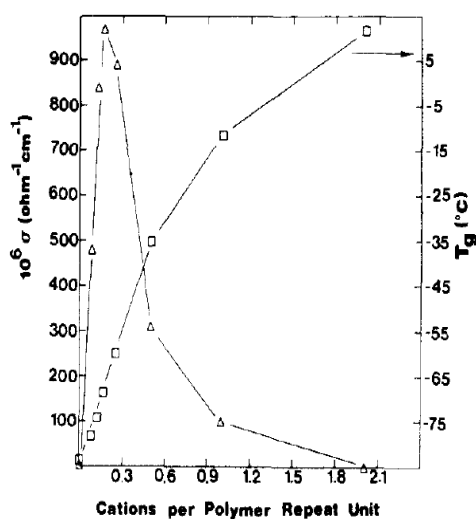


FIG. 3.1.2.1 : Variation de la conductivité et de la T_g en fonction de la concentration en sel [197].

[227] N. Ogata, K. Sanui and M. Watanabe, *Macromolecules*, 1987, **20**, 569-573.

Il existe donc un compromis entre l'amorphisation du réseau par le sel, la température et le nombre de porteurs de charge. Nous pourrions donc optimiser la conductivité en jouant sur le rapport OE/Li, en considérant parallèlement la nature du sel et la température.

En conclusion, les modèles VTF et WLF s'inscrivent dans la théorie du volume libre et décrivent relativement bien la corrélation entre conductivité et température à l'état amorphe. Bien qu'ils décrivent relativement bien les comportements observés, il n'y a aucune certitude pour autant que le système soit gouverné par de effet de volume libre. En effet, ils n'apparaissent pas comme ces modèles microscopiques appropriés pour expliquer les mécanismes de diffusion ionique observés en simulation par dynamique moléculaire par Müller-Plathe et al. [228]. Pai et al. ont néanmoins récemment proposé un modèle basé sur l'équation de l'équation de Nernst –Einstein qui prend en compte à la fois la mobilité des sels et le mouvement du polymère simultanément [222].

1.2.2. Phénomènes microscopiques

Le POE est un polymère semi-cristallin : la présence de plusieurs phases a une influence sur le transport ionique et de ce fait sur la conductivité. Dès 1983, Berthier et al. montrent que la conductivité ionique au sein du complexe n'est pas due à un mouvement de proche en proche, mais à celui d'un mouvement continu qui a lieu préférentiellement dans la partie amorphe du polymère [5].

Il en résulte qu'en dessous de sa température de transition vitreuse, le polymère électrolyte est un mauvais conducteur. En revanche, au-delà de sa T_G , le mouvement local des chaînes est semblable à celui d'un liquide. Angell [229,230] a généralisé ce concept pour différencier deux types d'électrolytes solides et amorphes. Il définit un rapport de découplage :

$$R = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma} \quad (3.1.2.9)$$

où τ_s le temps de relaxation structurale et τ_σ le temps de relaxation de conductivité.

Si R est proche de l'unité, le mouvement ionique et la relaxation structurale ont des temps caractéristiques du même ordre. Dans le cas des polymères électrolytes solides, R est proche de 10^{-3} , ce qui implique une forte attraction liée au couplage des ions. Ceci limite la conduction. Pour les électrolytes vitreux ($T < T_G$), R peut être de l'ordre de 10^{13} . Dans un conducteur ionique vitreux, localement, seules les petites charges sont mobiles entre les lacunes. Dans les polymères électrolytes, des changements de grande amplitude de la géométrie locale sont associés aux mouvements du cation, ceux-ci étant assurés par la mobilité des segments de chaîne du polymère.

[228] F. Müller-Plathe and W.-F. Van Gunsteren, *The Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**, 4745-4756.

[229] C.A. Angell, *Solid State Ionics*, 1983, **9/10**, 3-16.

[230] C.A. Angell, *Solid State Ionics*, 1986, **18/19**, 3-16.

Un modèle de percolation dynamique a été développé par Druger et al [231] pour décrire le déplacement des ions dans une matrice polymère. Ce modèle microscopique caractérise le mouvement ionique en termes de sauts vers des positions voisines. Ces sauts de Li^+ sont provoqués par la rupture puis la création de nouvelles interactions entre les cations et les oxygènes de la chaîne macromoléculaire (FIG. 3.1.2.2), ce phénomène étant accompagné localement d'une relaxation rapide de la structure de la chaîne [232]. Cette théorie prend en compte l'influence de la fluidité sur le taux de mouvements ioniques réussis et décrit bien les effets des mouvements segmentaires des chaînes sur la conduction ioniques. En revanche, il ne tient pas compte des interactions entre le cation et son contre-ion.

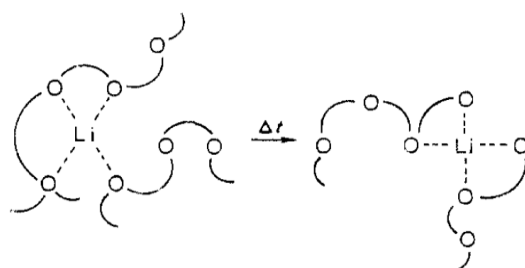


FIG. 3.1.2.2 : Représentation du mouvement des cations dans le polymère [197].

Par ailleurs, Mao et al. ont montré que les ions Li^+ sont complexés avec cinq atomes d'oxygène en moyenne [207,232] et lorsque plusieurs de ces liaisons sont brisées, le cation est libre de diffuser [233,234] avant de reformer cinq nouvelles liaisons [228].

Ce modèle dynamique permet aussi de comprendre la réponse en fréquence de ces systèmes. Aux basses fréquences (temps d'observation très long par rapport au temps de relaxation du matériau), seuls les ions diffusent dans la matrice polymère et contribuent à la conductivité. À hautes fréquences (temps courts et faibles distances), nous observons à la fois une contribution du polymère et des ions. À très hautes fréquences, la réponse du polymère électrolyte devient comparable à celle du polymère seul. Pour les polymères semi-cristallins, deux temps caractéristiques sont nécessaires pour décrire les parties cristalline et amorphe.

1.3 Préparation des polymères électrolytes

Pour des applications industrielles, les polymères électrolytes à base de POE sont préparés à partir de polymères de forte masse molaire (de 10^5 à plusieurs millions de grammes par mole) [219,235]. L'utilisation de polymère de forte masse molaire confèrent aux polymères électrolytes de bonnes propriétés mécaniques. De plus, le LiTFSI est souvent utilisé comme

[231] S. D. Druger, M. A. Ratner and A. Nitzan, *Physical Reviews*, 1985, **331**, 3939-3949.

[232] G. Mao et al., *Physical Review Letters*, 2000, **84** (24), 5536-5539.

[233] G. Mao et al., *Nature*, 2000, **405**, 163-165.

[234] M. L. Saboungi et al., *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 224-236.

[235] G. B. Appetecchi et al., *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**, 790-794.

sel de lithium, puisqu'il est parmi ceux qui présentent la meilleure conductivité au sein du POE [220]. Enfin, le maximum de conductivité est obtenu pour des concentrations correspondant à un ratio de 1 atome de lithium pour 8 atomes d'oxygène ($O/Li = 8$) [232]. Nous avons choisi comme polymère électrolyte de référence le $P(OE)_8LiTFSI$ avec $M_w^{POE} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ qui est un des polymères électrolytes les plus étudiés.

La cinétique de dissolution du sel dans une matrice polymère est un paramètre important à prendre en considération pour établir le protocole de préparation de notre système. Or celle-ci est extrêmement lente : sans protocole particulier, l'équilibre thermodynamique peut mettre plusieurs années avant d'être atteint [197]. Un procédé qui permet d'accélérer cette cinétique et d'élaborer le polymère électrolyte est maintenant bien établi. Le POE et le sel de lithium sont dissous dans un solvant commun. Après un temps d'homogénéisation assez long, le solvant est éliminé par évaporation en pompant sous vide. Les solvants les plus utilisés pour cette préparation sont l'acétonitrile ou le méthanol. Nous obtenons alors des polymères électrolytes sans solvant. Un autre aspect important est que la préparation d'un polymère électrolyte nécessite des précautions particulières. Les sels de lithium étant extrêmement hygroscopiques, il est nécessaire de sécher sous vide les produits de départ au préalable et de réaliser le mélange sous atmosphère inerte (Argon ou Hélium). Le POE est parfois purifié par recristallisation ou filtration, pour éliminer les stabilisants et autres impuretés.

Le procédé que nous avons mis en œuvre assure que les réactifs ou le polymère électrolyte final ne soient, à aucun moment, en contact de l'air et de l'humidité au cours de la préparation. Par ailleurs, la boîte à gants (BAG) utilisée ne permet pas de réaliser l'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention du polymère électrolyte. Nous avons fait en sorte de réduire le nombre d'étapes nécessitant la boîte à gants. De façon générale, les sels de lithium sont stockés dans la BAG dont les teneurs en H_2O et O_2 sont contrôlées.

La préparation du polymère électrolyte est réalisée dans un réacteur fermé hermétiquement afin d'assurer une atmosphère contrôlée (FIG. 3.1.3.1 a)). Ce réacteur est constitué de deux parties qui peuvent être séparées pour faciliter la récupération de l'échantillon. Le POE, composé hygroscopique, est initialement pesé à l'extérieur de la BAG, en tenant compte de la masse d'eau qu'il contient. Il est séché sous vide à 70°C pendant une dizaine d'heures dans le réacteur. Avant de dissoudre le POE dans de l'acétonitrile anhydre, nous assurons une circulation d'Hélium dans le réacteur. Le sel de lithium LiTFSI (Aldrich) est pesé en composition stœchiométrique, et introduit dans un flacon hermétique dans la BAG. Les étapes suivantes sont effectuées sous une sorbonne. Le sel de lithium est dissous dans l'acétonitrile avant d'être introduit dans le réacteur à l'aide d'une seringue. Nous isolons le réacteur pendant toute la durée de la phase d'homogénéisation (48 heures à 50°C). Le solvant est ensuite évaporé sous vide à 70°C pendant 70 heures. L'acétonitrile est un solvant toxique ; il est important de placer un piège à solvant dans le montage pour le récupérer. À l'issue de la phase de séchage, le réacteur est ouvert en BAG. L'échantillon récupéré y restera stocké.

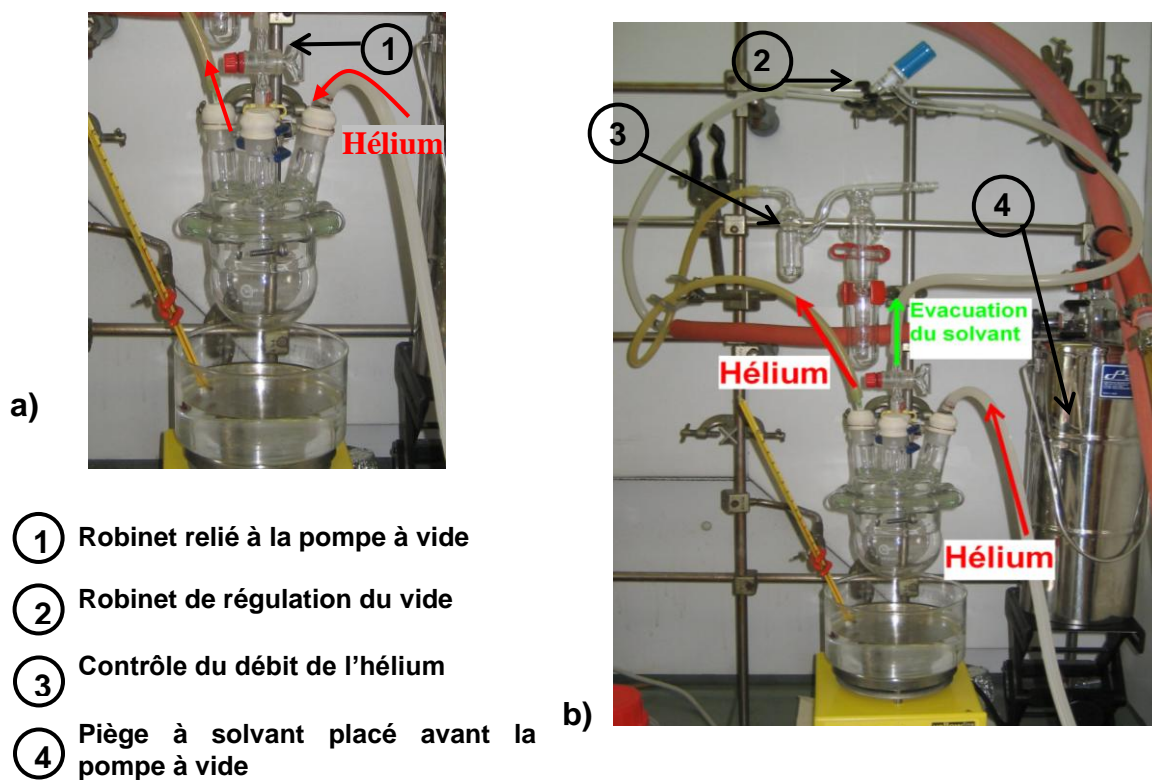


FIG. 3.1.3.1 : Description du montage de préparation des polymères électrolytes. a) photo du réacteur sous circulation d'Helium. b) photo du montage général, où le réacteur est connecté à un piège à solvant placé avant la pompe à vide lors de l'étape de séchage de l'échantillon.

Le dispositif utilisé est présenté FIG. 3.1.3.1. Plusieurs entrées sont nécessaires afin de : (1) assurer une atmosphère contrôlée avec la maîtrise du débit d'hélium ; (2) pouvoir injecter la solution contenant du sel de lithium dissous dans le réacteur (3) instaurer un vide efficace au moment voulu.

2. Mesure de la conductivité ionique

Avant de procéder à l'étude de la conductivité des polymères électrolytes sous confinement, il est nécessaire de comprendre le comportement de ces polymères en bulk. Dans l'optique de définir le polymère électrolyte présentant la meilleure conductivité, nous avons étudié l'influence des paramètres de préparation de synthèse sur la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance. Le principe de la mesure de conductivité est décrit en Annexe 8.

2.1 Dispositif expérimental

Le montage utilisé pour les mesures d'impédance se compose d'une cellule de mesure associée à un système de chauffage, d'un FRA (Frequency Response Analyser) Solartron 1260, d'un régulateur de température LakeShore 340, l'ensemble étant contrôlé par ordinateur. La tension d'excitation et la gamme de fréquence sont appliquées à la cellule de conductivité par le FRA Solartron 1260. La cellule de mesure est connectée à l'aide d'un montage de type 4 fils. Les mesures sont réalisées à 20 mV pour des fréquences variant de 1 Hz à 1 MHz. Cette gamme est suffisante pour observer les phénomènes qui nous intéressent, à savoir la diffusion des ions [236] et la polarisation du polymère [237]. Les mesures sont réalisées entre la température ambiante et 373 K au maximum, afin d'éviter la dégradation thermique des échantillons.

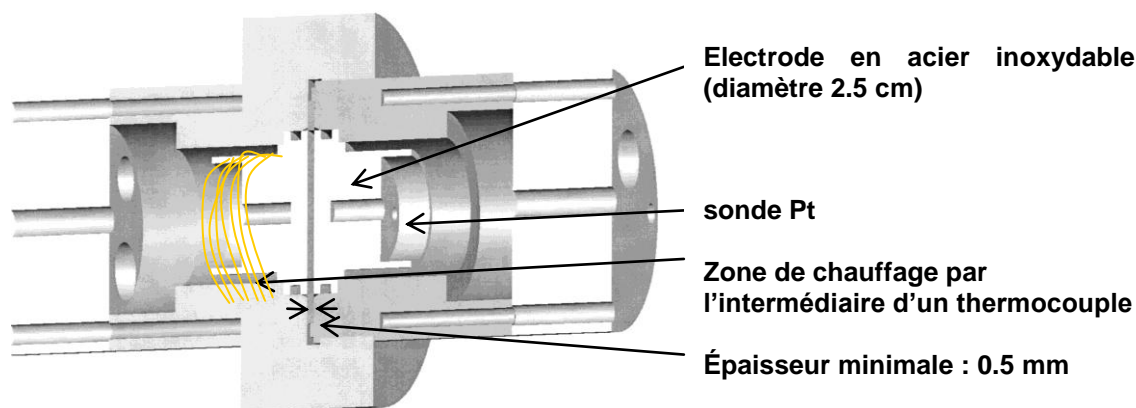


FIG. 3.2.1.1 : Schéma de la cellule utilisée pour les mesures d'impédances.

L'utilisation de la cellule décrite (FIG. 3.2.1.1) permet d'une part de mesurer de la température au plus près de l'échantillon grâce à la présence d'une sonde Platine en contact avec chaque électrode et de chauffer directement l'échantillon au niveau de l'électrode d'autre part. La présence d'une butée calibrée à 0.5 mm permet également de parfaitement contrôler l'épaisseur de l'échantillon.

[236] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy - Theory, experiment and applications - Second edition, Wiley (2005).

[237] J. C. Dubois. Propriétés diélectriques des polymères. E1850. Techniques de l'ingénieur (1-12).

2.2 Conductivité d'un polymère : le cas du POE pur

A titre d'exemple et puisqu'il s'agit du polymère étudié dans le Chapitre 2, considérons le cas d'un POE pur $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$. La cellule de mesure est préparée en chauffant le POE, puis en exerçant une pression entre les deux électrodes. Avant la mesure, le POE chauffé à 80°C sous vide pendant quelques heures afin d'être sûr qu'il soit parfaitement sec.

La spectroscopie d'impédance permet de mesurer la variation de l'impédance du système en fonction de la fréquence de l'excitation électrique exercée. La représentation de la variation de l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle pour chaque fréquence permet d'établir un diagramme dit « Cole-Cole ». La valeur de la résistance extraite de ce type de diagramme permet d'évaluer la conductivité. Nous reportons ensuite la variation de la conductivité dans une représentation d'Arrhenius.

2.2.1. Diagramme Cole-Cole

Dans les polymères usuels tels que le POE, la conductivité est liée à la polarisation, qui peut être de quatre types : électronique, atomique, d'orientation (de Debye) et interfaciale. Dans la gamme de fréquences utilisées, nous nous attendons à une polarisation d'orientation [237].

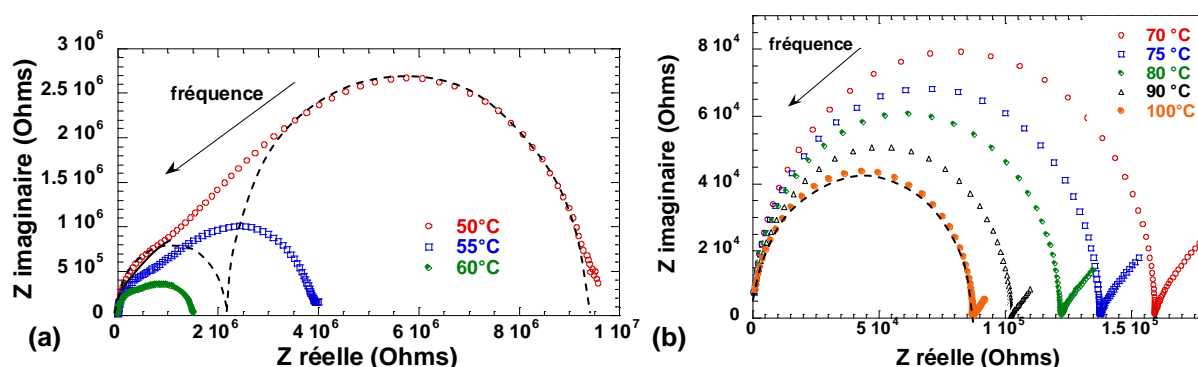


FIG. 3.2.2.1 : Représentation Cole-Cole du POE bulk $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ (a) au dessous du point de fusion. La réponse se constitue de deux contributions résistives distinctes schématisées par des pointillés. (b) au dessus du point de fusion. La réponse est purement résistive.

En termes d'impédance, le comportement du POE dépend de son état (solide ou fondu). En dessous de sa température de fusion, le polymère est semi-cristallin. Il y a donc coexistence de phases amorphe et cristalline. Expérimentalement (FIG. 3.2.2.1(a)), la réponse en terme d'impédance est de type biphasique c'est-à-dire qu'elle est composée de deux contributions [200]. Pour chaque température représentée, nous observons sur le diagramme Cole-Cole une réponse en deux demi-cercles. Le petit cercle est associé à la phase amorphe, le grand à la fraction cristalline [238]. La contribution de la phase cristalline diminue avec l'augmentation

[238] M. Marzantowicz, J. R. Dugas, W. Jenninger, I. Alig., *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 2115 – 2121.

de température. Au-delà du point de fusion du POE, le polymère est amorphe étant à l'état fondu ; la réponse en impédance présente un seul demi-cercle (FIG. 3.2.2.1(b)).

2.2.2. Influence de la température sur la conductivité

La conductivité σ (en S.cm^{-1}) est estimée à partir des diagrammes Col-Cole :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{\text{distance entre électrodes}}{\text{aire de l'électrode}} \quad (3.2.2.1)$$

où la résistance R se lit, soit à l'intersection de la courbe avec l'axe réel, soit au maximum de la partie imaginaire du diagramme.

Parallèlement aux mesures de spectroscopie d'impédances, des mesures de calorimétrie différentielle sont réalisées à 10 K.min^{-1} entre -100°C et 100°C .

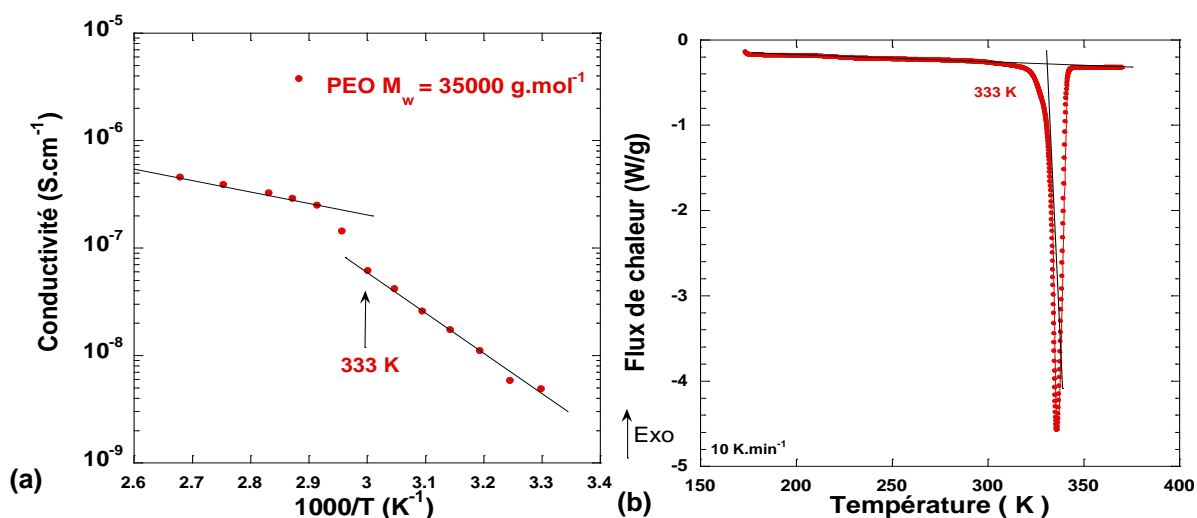


FIG. 3.2.2.2 : (a) Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température (représentation d'Arrhenius) pour le POE bulk $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$. La conductivité à 100°C est de l'ordre de $\sigma_{\text{POE}} \approx 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ (b) Courbes de DSC du POE bulk $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ mesuré à 10 K.min^{-1} . L'augmentation de la conductivité pour $T > 333 \text{ K}$ est associée à la fusion des cristallites au sein du POE.

La conductivité du POE pur $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ augmente avec la température (FIG. 3.2.2.2 (a)). La variation de la conductivité dans la représentation d'Arrhenius met en évidence une brusque augmentation des valeurs de conductivité entre 60°C et 70°C . Cette transition, confirmée par DSC, est associée à la fusion de la fraction de cristallites au sein du POE (FIG. 3.2.2.2 (a)). Au-delà de 70°C , $\log(\sigma)$ varie linéairement en fonction de $1000/T$. La conductivité à 100°C est de l'ordre de $4.5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Le comportement du POE bulk est proche de celui des isolants ($\sigma \sim 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$).

2.2.3. Circuits équivalents

La réponse en impédance est modélisée par des circuits équivalents. Pour le POE, les circuits sont établis pour chaque état du polymère (solide ou fondu). Chaque élément du circuit est associé à un phénomène physique ayant lieu au cours des mesures d'impédance sous l'effet de l'excitation électrique.

Les résultats de conductivité POE bulk $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ sont comparables à ceux obtenus par Marzantowicz [202] pour du POE $M_w = 5 \cdot 10^3 \text{ kg.mol}^{-1}$. Les comportements sont similaires dans la mesure où, dans les deux cas, $M_w \gg M_c$. Les circuits équivalents simples du POE bulk $M_w = 35000 \text{ g.mol}^{-1}$ de ceux décrits par Marzantowicz [238] et Dygas [200].

La modélisation du comportement du POE semi-cristallin en impédance par un circuit équivalent nécessite l'emploi de trois éléments : résistance, capacité et élément de phase constante (CPE). C_h représente la capacité du polymère à hautes fréquences. R_1 est la résistance de la phase amorphe tandis que R_2 en parallèle avec CPE_2 représente la phase cristalline. L'élément CPE_L est associé au plateau de perte diélectrique [238] observé dans les spectres diélectriques de POE à hautes fréquences. D'après l'auteur, cet effet est typique de l'état amorphe solide.

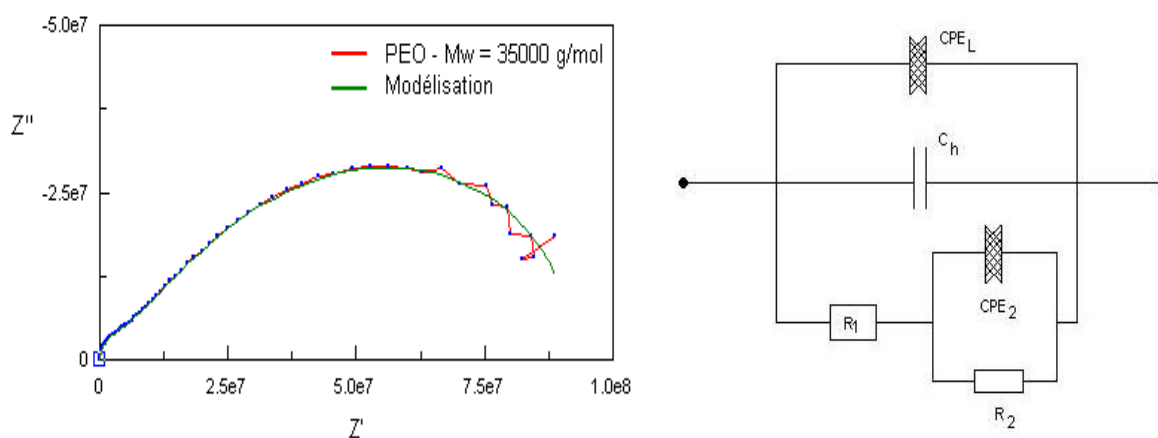


FIG. 3.2.2.3 : Diagramme Cole-Cole du POE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ au-dessous du point de fusion (semi-cristallin). La courbe verte représente l'impédance du circuit équivalent associé.

Pour le polymère à l'état fondu, il est nécessaire d'utiliser un nouveau circuit. La modélisation à l'aide du circuit FIG. 3.2.2.3 pour lequel la partie relative à la phase cristalline a été supprimée reproduit bien l'arc de cercle mais pas la décroissance de la courbe à hautes fréquences. Dans le circuit du POE fondu (FIG. 3.2.2.4), il est nécessaire de tenir compte de l'impédance à l'interface polymère/électrode [200]. Celle-ci est représentée par deux éléments CPE en parallèle. La résistance R_p représente la résistance du système tandis que l'élément CPE_p modélise la dépendance en fréquence de la conductivité. La modélisation de l'impédance à partir du circuit décrit FIG. 3.2.2.4 reproduit bien les données expérimentales.

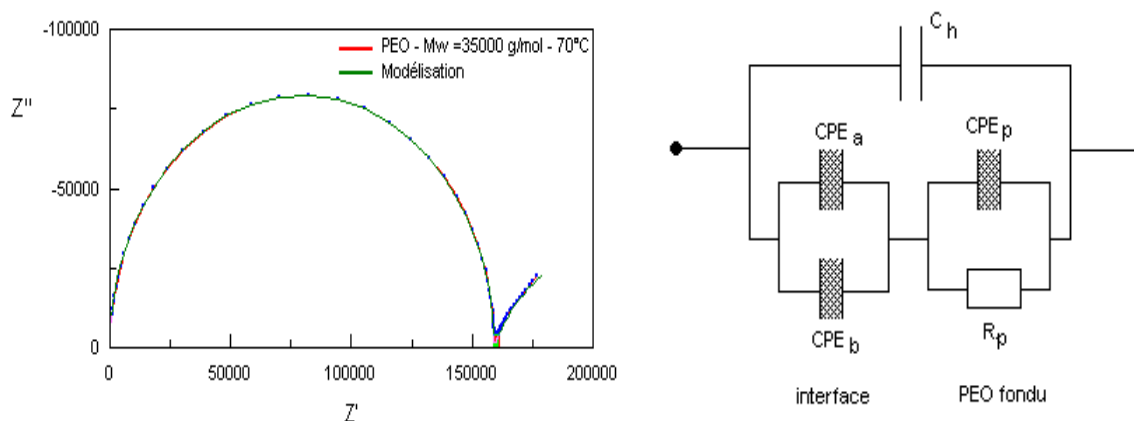


FIG. 3.2.2.4 : Diagramme Cole-Cole du POE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ au-dessus du point de fusion (fondu). La courbe verte représente l'impédance du circuit équivalent associé.

Nous avons cherché à utiliser des circuits équivalents simples pour modéliser les phénomènes physiques ayant lieu au sein du polymère. Ces circuits peuvent rapidement devenir très complexes en fonction du type d'échantillon étudié (par exemple, un système à plusieurs phases) et des phénomènes physiques intervenant dans le matériau, des phénomènes de diffusion par exemple.

2.3 Conductivité des polymères électrolytes

Trois grandeurs permettent de caractériser les propriétés de transports des polymères électrolytes : la conductivité ionique, le coefficient de diffusion du sel et le nombre de transfert de cations. Nous nous sommes intéressés exclusivement à l'étude de la conduction ionique. Cette partie illustre l'influence des paramètres de synthèse (masse molaire du polymère, concentration en sel) sur les propriétés de conduction des polymères électrolytes que nous avons préparés.

2.3.1. Validation du protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé pour préparer les polymères électrolytes (partie 3.1.3) a été validé à partir du polymère de référence le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ en confrontant les résultats de DSC et de conductivité avec ceux figurant dans la littérature.

La variation de la conductivité (expérimentale) est décrite à la FIG. 3.2.3.1 (a) dans pour le POE bulk et le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$). Les données des $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ [219,235] $M_w = 300 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w = 4000 \text{ kg.mol}^{-1}$ ont également été représentées sur le même graphique. La comparaison du POE bulk et du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$) confirme que l'ajout du LiTFSI a un effet important sur la conductivité. La conductivité du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ augmente de 2 à 3 ordres de grandeurs à l'état fondu, par rapport au bulk ($\sigma_{\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}}(100^\circ\text{C}) \approx 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$; $\sigma_{\text{POE}}(100^\circ\text{C}) \approx 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) et de 4 ordres de grandeurs à l'état solide ($\sigma_{\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}}(30^\circ\text{C}) = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$; $\sigma_{\text{POE}}(30^\circ\text{C}) = 1.810^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$).

Dans le cas du polymère électrolyte, la conductivité augmente avec la température de façon relativement linéaire sans présenter la transition brusque associée à la fusion du polymère clairement visible dans le cas du POE pur (située entre 53°C et 66°C). Ces résultats sont confirmés par DSC. En effet, l'analyse des courbes de DSC (FIG. 3.2.3.1 (b)) montre que l'introduction du sel de lithium modifie de façon importante le comportement du polymère. Alors que le POE bulk est semi-cristallin ($T_F \approx 60^\circ\text{C}$ et $T_G \approx -57^\circ\text{C}$), le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ est parfaitement amorphe. Le pic de endothermique caractéristique de la fusion des cristallites a totalement disparu, tandis que la $T_G \approx -42^\circ\text{C}$ apparaît nettement. La réduction significative de la fraction cristalline du polymère par l'ajout du LiTFSI confirme le rôle de plastifiant du sel [204].

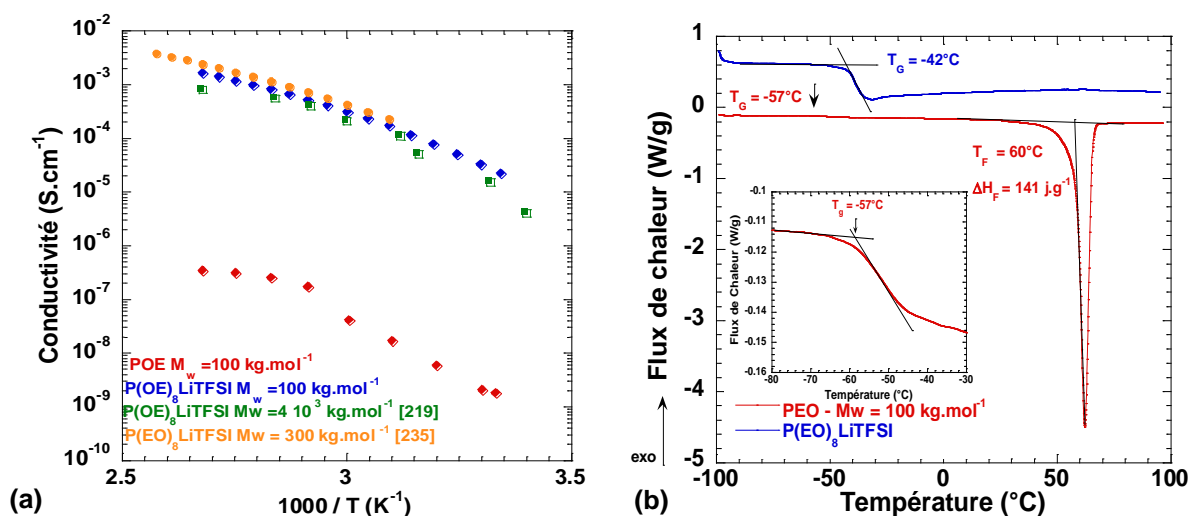


FIG. 3.2.3.1 : Comparaison du POE bulk et du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 100\text{ kg.mol}^{-1}$) (a) Comportement en température de la conductivité. (b) Courbes de DSC à 10 K.min^{-1} . La flèche indique la température de transition vitreuse du POE. La courbe du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ (bleue) est décalée pour plus de lisibilité.

Les variations de conductivités des $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ de différentes masses molaires ($M_w = 100\text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w = 300\text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w = 4000\text{ kg.mol}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur. Nous en déduisons que, pour les hautes masses, la masse molaire du POE n'a pas d'influence sur la conductivité.

2.3.2. Influence des paramètres de synthèses

Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés de transports des polymères électrolytes. Nous avons étudié, en particulier, deux effets : l'influence de la masse molaire du POE et l'influence de la concentration en sel de lithium.

2.3.2.1. Influence de la masse molaire du POE

L'étude des polymères électrolytes $\text{P}(\text{OE})_n\text{LiTFSI}$ a principalement été consacrée à des polymères dont la masse molaire est supérieure ou égale à 100 kg.mol^{-1} . En effet, dans les accumulateurs électrochimiques, l'emploi de polymère de haute masse pour l'électrolyte

permet d'assurer une bonne tenue mécanique. Dans l'optique de confiner des polymères électrolytes dans des alumines poreuses, il est intéressant d'étudier des P(OE)_nLiTFSI de masses molaires plus faibles, la tenue mécanique étant assurée par la membrane d'alumine.

Pour illustrer cet effet, nous avons choisi la composition P(OE)₈LiTFSI, composition qui présente la meilleure conductivité [232]. La caractérisation couplée de conductivité et de DSC et conductivité a été réalisée pour deux nouvelles masses molaires : $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w = 6 \text{ kg.mol}^{-1}$.

2.3.2.1.1 Analyse par DSC

Les résultats de DSC pour les P(OE)₈LiTFSI et les POE bulk de différentes masses molaires sont rassemblés au Tableau 3.2.3.1. Les polymères en bulk choisis sont tous semi-cristallins. Nous constatons que la masse molaire n'a pas d'effet significatif sur les températures de transition vitreuse ou de fusion. Le fait que l'enthalpie de fusion augmente légèrement quand la masse molaire diminue, suggère que la formation des cristallites est favorisée lorsque les chaînes sont courtes.

Les mesures de DSC montrent que les P(OE)₈LiTFSI obtenus pour les différentes M_w sont parfaitement amorphes et que la $T_G \approx -43^\circ\text{C}$ est indépendante de la masse molaire. Ce résultat suggère que la masse molaire pour un ratio O/Li = 8 n'a pas d'effet sur la structure du polymère électrolyte.

Tableau 3.2.3.1 : Grandeurs caractéristiques issues de la DSC pour les POE bulk et P(OE)₈LiTFSI pour les masses molaires moyennes $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w = 6 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Echantillon (g.mol^{-1})		T_G ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f (J.g^{-1})
100000	bulk	-57.4	58.8	141
	n = 8	- 42.3	-	-
35000	POE 35000	- 60.3	59.5	165.2
	n = 8	- 43	-	-
6000	POE 6 000	- 53	57.5	174.4
	n = 8	- 45.5	-	-

2.3.2.1.2 Variation de conductivité

La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les POE et les P(OE)₈LiTFSI ($M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w = 6 \text{ kg.mol}^{-1}$) est représentée Fig. 3.2.3.2.

Dans le cas des POE bulk $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ et 6 kg.mol^{-1} , l'augmentation de la variation de conductivité entre 53°C et 66°C , similaire à celle du POE bulk $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$, est associée à la fusion de la fraction cristalline (Tableau 3.2.3.1). Les conductivités obtenues pour $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ et 100 kg.mol^{-1} sont très proches, alors qu'elle augmente d'un ordre

de grandeur pour $M_w = 6 \text{ kg.mol}^{-1}$: $\sigma_{\text{POE}_{100000}}(100^\circ\text{C}) \approx \sigma_{\text{POE}_{35000}}(100^\circ\text{C}) \approx 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$; $\sigma_{\text{POE}_{6000}}(100^\circ\text{C}) = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. La masse molaire moyenne du POE a donc une influence sur sa conductivité pour les faibles masses molaires.

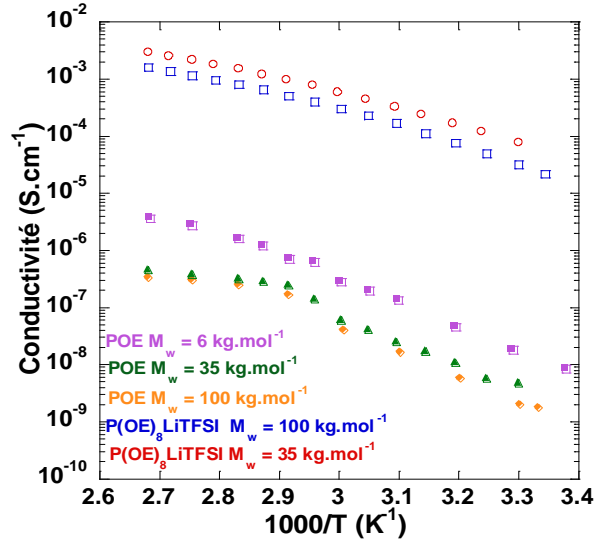


FIG. 3.2.3.2 : Influence de la masse molaire du POE sur la conductivité du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$. Représentation d'Arrhenius de la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les POE et les $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w = 6 \text{ kg.mol}^{-1}$).

Pour le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ de $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$, la conductivité suit le même comportement que le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ de $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$: $\log(\sigma)$ varie linéairement en fonction de $1000/T$. La conductivité du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ de $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ est légèrement supérieure à celle du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ de $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$. Elles restent néanmoins relativement proche sur toute la gamme de températures ($\sigma_{\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}-100000}(100^\circ\text{C}) = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}-35000}(100^\circ\text{C}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Nos résultats suggèrent que la $\sigma_{\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}-6000}$ devrait être également légèrement supérieure à $\sigma_{\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}-35000}$.

La mobilité des ions est directement liée à la mobilité des chaînes [229,230]. Elle est d'autant plus importante que la masse molaire moyenne est faible. En effet la viscosité η diminue lorsque la masse molaire augmente (relation 2.2.5.1). La conductivité, reliée à la viscosité par les relations de Stokes Einstein (3.1.2.5) et de Nerst Einstein (3.1.2.6), est donc inversement proportionnelle à η .

Toutefois, l'augmentation de conductivité observée en abaissant la masse molaire n'est pas significative et est en accord avec les résultats de Shi et Vincent [239]. Ils ont montré expérimentalement qu'au-delà de la masse critique entre enchevêtrement, la masse molaire du polymère n'a pas d'effet significatif sur la mobilité du cation. Le mécanisme de transport cationique est proche du modèle de percolation dynamique [231]. Alors que pour les masses inférieures à M_c , la conductivité augmente.

[239] J. Shi and C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, 1993, **60**, 11-17.

Récemment, Maitra et Heuer ont proposé un modèle basé sur des résultats de simulation par dynamique moléculaire qui décrit la diffusion des cations dans les polymères électrolyte. Le modèle s'appuie sur les propriétés spécifiques du polymère telles que la dynamique de Rouse, et applique le concept de « renewal process » pour décrire la diffusion des Li^+ : La dynamique des cations est divisée en trois mécanismes importants : (M1) le mouvement le long de la chaîne (« intrachaîne »), (M2) le mouvement associé aux segments de chaînes (« segmental ») et (M3) les sauts entre chaînes différentes (« interchaînes ») (FIG. 3.2.3.3) [240]. Le principe consiste à séparer la dynamique du centre de masse de la chaîne de polymère (mode de Rouse à l'ordre zéro) de la dynamique interne (les modes de Rouse supérieur) directement corrélé à la dynamique du Li^+ .

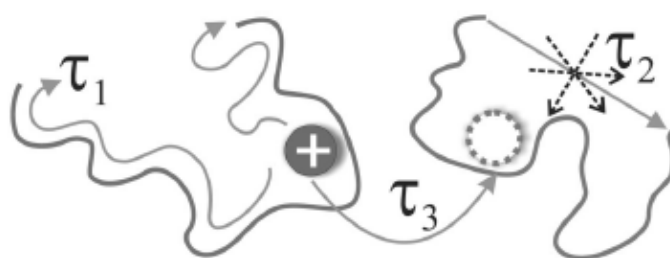


FIG. 3.2.3.3 : Représentation des trois mécanismes important intervenant au cours de la diffusion des ions Li^+ [241]. τ_1 est le temps associé au mouvement intrachaîne, τ_2 est le temps de relaxation de la chaîne du polymère relié à τ_R et τ_3 est le temps associé au saut entre deux chaînes.

L'expression du coefficient de diffusion des ions Li^+ , obtenue à partir de ce modèle microscopique, reproduit bien la dépendance du coefficient de diffusion des ions Li^+ en fonction de la masse molaire observé par Shi et Vincent [241].

2.3.2.1.3 Énergie d'activation

Le modèle VTF est ensuite appliqué aux données expérimentales du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ pour les deux masses molaires moyennes (FIG. 3.2.3.4). T_G , qui est la température de transition vitreuse idéale, vaut $T_G - 50 \text{ K}$ [225].

La conductivité suit la loi de Vogel – Tamman – Fulcher (VTF) pour les deux cas étudiés. Les régressions exponentielles nous permettent de déterminer les valeurs du facteur pré-exponentiel A et de la pseudo-énergie d'activation B de transport ionique du POE. Les grandeurs importantes de ces échantillons sont récapitulées dans le Tableau 3.2.3.2.

[240] O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, 2006, **39**, 1620.

[241] A. Maitra and A. Heuer, *Physical Review Letters*, 2007, **98**, 227802 : 1-4.

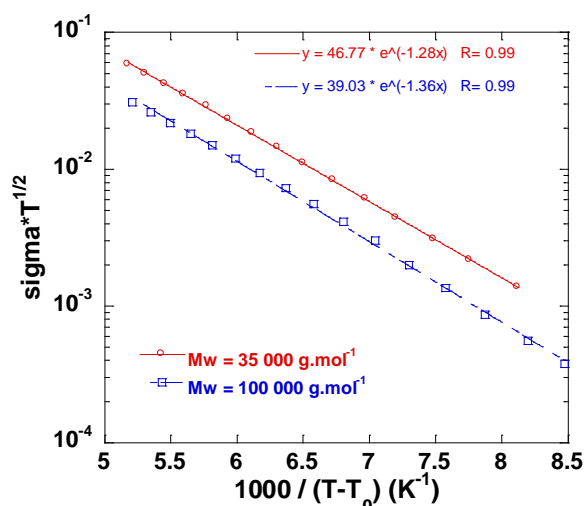


FIG. 3.2.3.4 : Application de la loi VTF aux données expérimentales du P(OE)₈LiTFSI pour $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Les énergies d'activation (B) obtenues pour les deux polymères électrolytes, sont du même ordre de grandeur autour de 11 kJ.mol^{-1} . Nous notons que celle du P(OE)₈LiTFSI de $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ est légèrement inférieure à celle du polymère de $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$. Il nous faudrait déterminer celle pour le P(OE)₈LiTFSI de $M_w = 6000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour en sortir une tendance.

Tableau 3.2.3.2 : Paramètres de la loi VTF pour les polymères électrolytes P(OE)_nLiTFSI, au-dessus de leur point de fusion.

$M_w \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	n	$T_G \text{ (K)}$	$A \text{ (S.cm}^{-1}\text{.K}^{1/2}\text{)}$	$B \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
35 000	8	230	46.77	10.64
100 000	8	230	39.03	11.31
6 000	8	227.5	A déterminer	A déterminer

2.3.2.2. Influence de la concentration en LiTFSI

Un autre aspect intéressant est l'influence de la concentration en sel de lithium sur les propriétés des polymères électrolytes. Nous avons fait varier la concentration en lithium dans le POE de $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ telle que O/Li = 6357, 16, 12, 8, 4. Nous procédons à la même caractérisation par DSC et conductivité que celle décrite pour le P(OE)₈LiTFSI $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ (Partie 2.3.1).

2.3.2.2.1 Analyse par DSC

Les courbes de DSC obtenues varient de façon significative en fonction de la concentration en LiTFSI. Lorsque la concentration en Li^+ augmente, nous observons une diminution de la température de fusion et de l'enthalpie de fusion, ce que nous interprétons comme une réduction de la fraction cristalline. D'autre part, la T_G augmente globalement avec la concentration en lithium et elle devient de plus en plus marquée. Le Tableau 3.2.3.3 récapitule les données de DSC des P(OE)_nLiTFSI pour ces cinq concentrations.

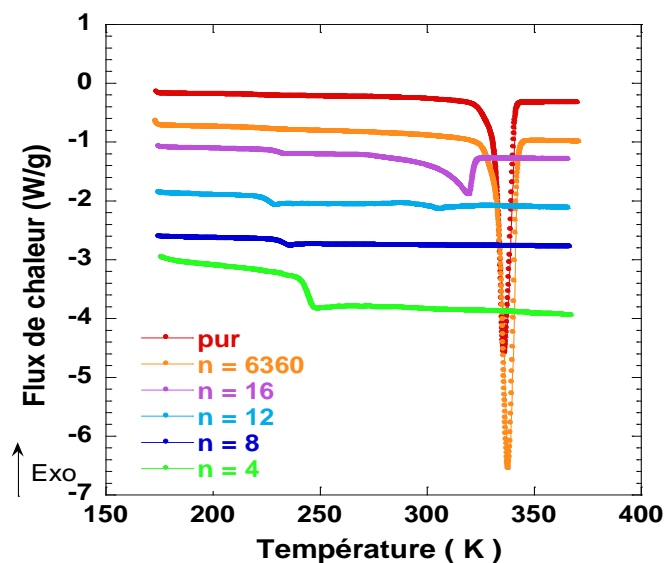


FIG. 3.2.3.5 : Influence de la concentration en LiTFSI pour les $P(OE)_nLiTFSI$ $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ Courbes de DSC à 10 K.min^{-1} .

Tableau 3.2.3.3 : Grandeurs thermiques caractéristiques du $P(OE)_nLiTFSI$ ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) pour cinq concentrations.

Concentration en LiTFSI	T_G ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J.g^{-1})
POE pur	- 60.3	59.5	165.2
n = 6357	- 56.7	60.5	213.9
n = 16	- 44.9	32.8	56.35
n = 12	- 49.4	29.4	6.297
n = 8	- 43	-	-
n = 4	- 30.5	-	-

D'un point de vue structural, nous retrouvons bien l'effet plastifiant du sel de lithium : il réduit la fraction cristalline jusqu'à rendre le polymère complètement amorphe à partir de $n = 8$, composition appartenant au gap de cristallinité (FIG. 3.2.3.7(b)).

2.3.2.2.2 Analyse par conductivité

La variation de la conductivité en fonction de la concentration en sel de lithium est représentée FIG. 3.2.3.6. La transition associée à la fusion du polymère électrolyte se déplace vers les basses températures lorsque la concentration augmente, puis disparaît pour $n = 8$ et 4. Cet effet est confirmé par DSC : le polymère électrolyte est amorphe pour des concentrations telles que n soit inférieur ou égal à 8.

On observe également une augmentation significative de la conductivité dès l'introduction de sel de lithium dans le POE : elle augmente d'un ordre de grandeur lorsque la concentration en lithium est très faible ($n = 6357$).

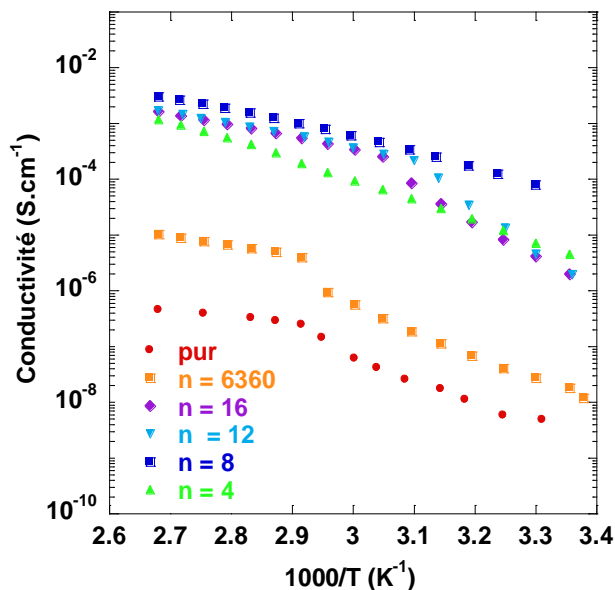


FIG. 3.2.3.6 : Influence de la concentration en Lithium sur la conductivité du P(OE)_nLiTFSI ($M_w = 35 \text{ g.mol}^{-1}$).

La conductivité augmente avec la concentration en lithium jusqu'à un maximum pour $n=8$ confirmant que les conductivités les plus importantes sont obtenues pour les échantillons appartenant au gap de cristallinité du diagramme de phases (Fig. 3.2.3.7 (b)). En revanche, lorsque le lithium devient très concentré ($n = 4$), la conductivité diminue. Cet effet a déjà été observé pour la même concentration par Appetecchi [235].

On représente la variation de la conductivité en fonction de la fraction massique à la (Fig. 3.2.3.7 (a)). Cette représentation met en évidence le maximum de conductivité pour $\sigma_{\text{P(OE)8LiTFSI}(100^\circ\text{C})} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

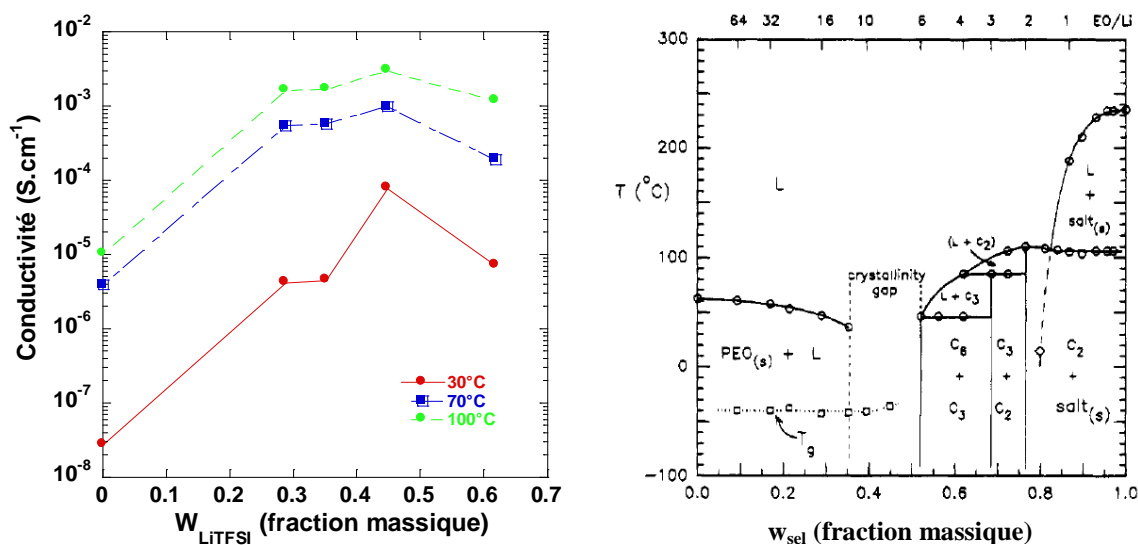


FIG. 3.2.3.7 : (a) Influence de la fraction massique en LiTFSI sur la conductivité du polymère électrolyte ($M_w^{\text{POE}} = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$). (b) Diagramme de phases de POE-LiTFSI [219].

2.3.2.2.3 Énergie d'activation

Les ajustements du modèle VTF appliqué aux données expérimentales obtenues pour le P(OE)_nLiTFSI n = 4 et n = 8 sont représentés à la FIG. 3.2.3.8. Cette loi modélise bien le comportement de la conductivité en fonction de la température sur les polymères à l'état amorphe. Les paramètres de la loi VTF obtenus sont répertoriés dans le Tableau 3.2.3.4.

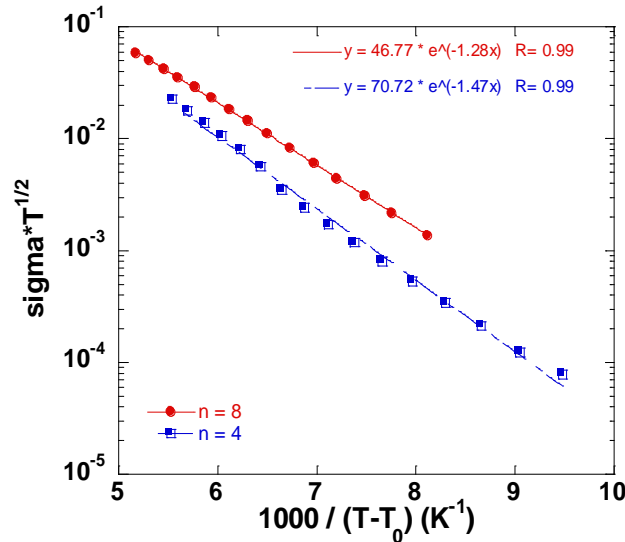


FIG. 3.2.3.8 : Ajustements de la loi VTF sur les données expérimentales de P(OE)_nLiTFSI ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) représentés ici pour n = 4 et n = 8.

Pour le POE $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$, les valeurs estimées de la pseudo-énergie d'activation augmentent lorsque la concentration en LiTFSI augmente. Cette évolution est similaire à celle décrite par Gorecki [204]. B peut être interprété comme étant l'énergie nécessaire pour créer l'espace essentiel à la mobilité des ions [242].

Tableau 3.2.3.4 : Paramètres de la loi VTF pour les polymères électrolytes P(OE)_nLiTFSI, au-dessus de leur point de fusion.

M_w (POE)	n	T_G (K)	A ($\text{S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$)	B (kJ.mol^{-1})
35 000	6357	216.3	$6.44 \cdot 10^{-2}$	9.92
35 000	16 ($T > 328 \text{ K}$)	228.1	17.23	10.24
35 000	12 ($T > 323 \text{ K}$)	223.6	19.72	10.58
35 000	8	230	46.77	10.64
35 000	4	242.5	70.72	12.23

[242] C.P. Hu, P.V. Wright. *Br. Polymer J*, 1989, **21**, 421.

2.4 Conclusion

L'étude de l'influence de deux paramètres importants (la masse molaire moyenne de POE et la concentration en sel de lithium LiTFSI) sur la conductivité ionique des polymères électrolytes nous permet de conclure que :

- pour des masses inférieures à la masse critique, la conductivité en Li^+ est inversement proportionnelle à la masse des chaînes de polymère. Ce paramètre n'a plus d'influence au-delà de la masse critique d'enchevêtrement ;
- la concentration en LiTFSI est un paramètre clef qui contrôle la conductivité de l'électrolyte. Le maximum de conductivité est atteint pour $n = \text{OE}/\text{Li} = 8$.

D'après nos résultats, le polymère électrolyte qui présente la meilleure conductivité en bulk est le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3. Comportement du polymère électrolyte à l'échelle locale

Cette partie se consacre à l'étude structurale, par DNPA, et dynamique, par temps de vol, du polymère électrolyte. L'objectif est de déterminer si l'introduction du sel de lithium au sein de la matrice POE a une influence sur la conformation de la chaîne polymère et sur sa dynamique locale. Les données du polymère électrolyte sont comparées aux modèles établis pour le POE en bulk (Chapitre 3).

3.1 Analyse structurale du $\text{POE}_8\text{LiTFSI}$ pas DNPA

Les conformations de la chaîne du POE bulk et du $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) ont été mesurées en DNPA par substitution isotopique. Le principe de la mesure a été décrit à la partie 2.3.2.2. Les mesures ont été effectuées sur le polymère fondu à 90°C .

Le mélange de POE bulk ($x_D \approx 58 \%$), est chauffé sous vide quelques heures à 80°C , et le mélange polymère électrolyte ($x_D \approx 40 \%$) est préparé en boîte à gants selon le protocole établi à la partie 3.1.3. Les échantillons sont placés entre deux fenêtres de quartz maintenues solidaires par un ruban de téflon. Ce conditionnement permet d'isoler le polymère de l'atmosphère ambiante humide lors des mesures hors de la boîte à gants.

Les spectres de DNPA pour le POE bulk et le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ne présentent pas de différence significative dans la gamme de Q comprise entre $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et 0.3 \AA^{-1} (FIG. 3.3.1.1).

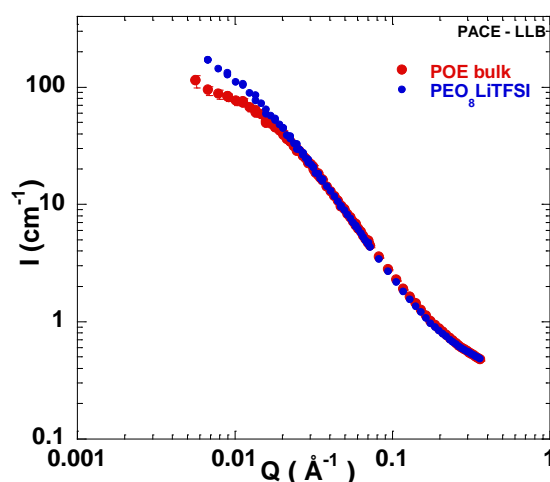


FIG. 3.3.1.1 : Spectres d'un fondu de POE bulk : mélange ($^d\text{POE} + ^h\text{POE}$) $x_{d\text{POE}} = 58 \%$ et du $\text{POE}_8\text{LiTFSI}$ $x_{d\text{POE}} = 40 \%$ $M_w = 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ $T = 363 \text{ K}$.

Le fit du signal du fondu de POE mesuré à 363 K (FIG. 2.3.2.2) permettent de confirmer que le polymère bulk se comporte comme une chaîne gaussienne de $R_G \approx 9.7 \text{ nm}$. Cette valeur est proche de $R_G \approx 11.5 \text{ nm}$ estimé par la relation (2.3.2.2) [105,106].

Le fit du signal du fondu de $\text{POE}_8\text{LiTFSI}$ à 363 K (FIG. 2.3.1.3) montrent que la conformation de la chaîne est affectée par la présence du sel de lithium : $R_{G_POE8LiTFSI} \approx 13.8$ nm $\gg R_{G_POE_Bulk} \approx 9.7$ nm. La présence des ions Li^+ et des ions TFSI^- conduisent donc à un « gonflement » de la chaîne.

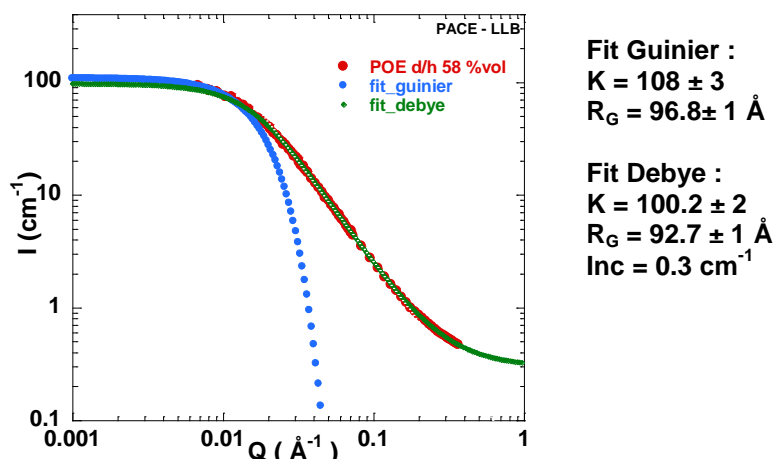


FIG. 2.3.1.2 : Signal d'un fondu de POE (mélange ($^d\text{POE} + ^h\text{POE}$) $x_{d\text{POE}} = 58 \text{ \%vol}$ $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ $T = 90$ °C). Les fits de Debye et de Guinier sont représentés. Le POE fondu suit un comportement de chaîne gaussienne avec $R_G \approx 9.7$ nm.

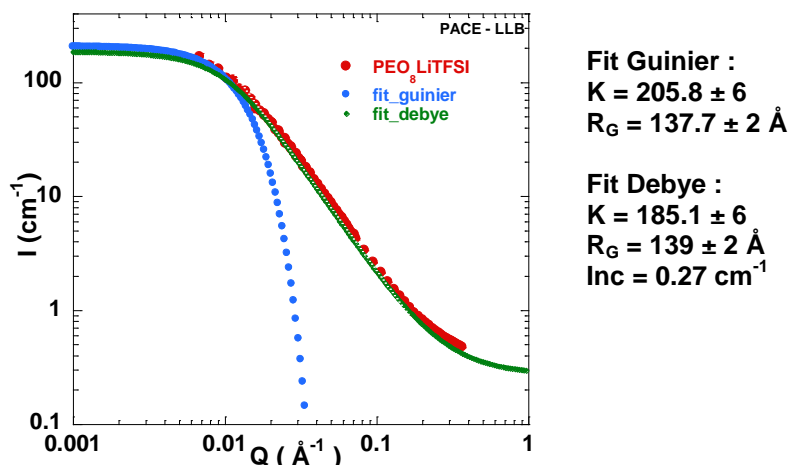


FIG. 2.3.1.3 : Signal d'un fondu de $\text{POE}_8\text{LiTFSI}$ (mélange ($^d\text{POE} + ^h\text{POE}$) $x_{d\text{POE}} = 40 \text{ \%vol}$ $M_w = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ $T = 90$ °C). Les fits de Debye et de Guinier sont représentés. Le POE fondu suit un comportement de gaussienne avec $R_G \approx 13.8$ nm.

L'influence des sels de lithium peut être modélisée par simulation de dynamique moléculaire (MDS). Dans le cas de LiI [215,243] et LiClO_4 [244], la présence du sel de lithium conduit à une contraction du rayon de la chaîne. Dans le cas du LiI , cet effet a également été mesuré en DNPA [243]. Ces sels sont constitués de petits anions, tandis que l'ion TFSI^- est très volumineux. Or si la chaîne est fortement perturbée par la présence des ions Li^+ , la conformation de la chaîne est également affectée par l'anion, ce qui peut expliquer la différence entre nos résultats et ceux de la littérature.

[243] B.K. Annis et al., *Macromolecules*, 2000, **33**, 7544-7548.

[244] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, *Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**, 194911 : 1-8.122.

3.2 Étude dynamique du POE₈LiTFSI à l'échelle locale et à temps courts

La dynamique du ^hPOE₈LiTFSI ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) à l'échelle locale et à temps courts a été mesurée en temps de vol sur Mibémol ($R_{FWHM} = 110 \text{ } \mu\text{eV}$) et IN5 ($R_{FWHM} = 30 \text{ } \mu\text{eV}$). Les conditions expérimentales sont précisées au Chapitre 2. Les données dynamique du polymère électrolyte sont comparées à celle du POE ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) (partie 2.3.3.3).

3.2.1. Analyse de l'intensité élastique

On analyse la dépendance de l'intensité élastique ($I_{\text{élas}}$ i.e. $S(\mathbf{Q}, \omega=0)$) des principales contributions en fonction du vecteur de diffusion \mathbf{Q} pour le ^hPOE bulk et du ^hP(OE)₈LiTFSI. Les variations de l'intensité élastique en fonction de \mathbf{Q} du ^hPOE bulk et du ^hP(OE)₈LiTFSI pour 330 K et 363 K sont représentées à la Fig. 3.3.2.1. Les différences d'intensité entre le POE bulk et le polymère électrolyte sont liées à la masse d'échantillon présente dans les cellules.

A 330 K, le signal du ^hPOE bulk (semi-cristallin) est composé d'un pic de Bragg situé à $Q = 1.34 \text{ } \text{Å}^{-1}$ qui disparaît au-delà du point de fusion (363 K). Le signal du ^hP(OE)₈LiTFSI est similaire à 330 K et à 363 K : il ne présente pas de pic de Bragg. Ces observations sont en accord avec les résultats de DSC (partie 3.2.3.2.2.1 - Fig. 3.3.2.2 (b)).

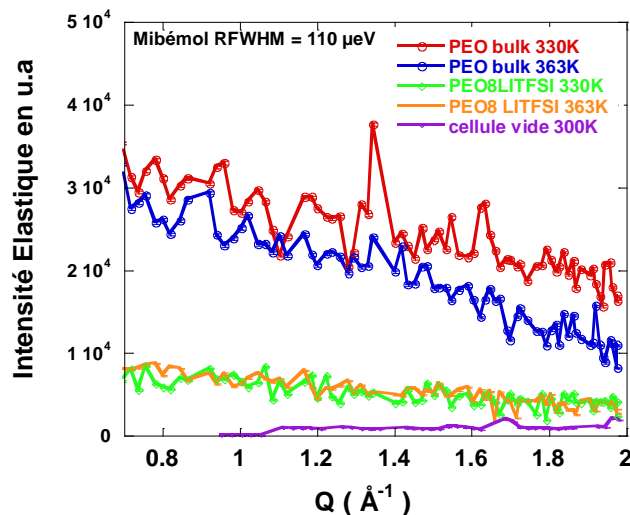


FIG. 3.3.2.1 : Intensité élastique en fonction de Q pour la cellule vide, le ^hPOE bulk et le ^hP(OE)₈LiTFSI ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 330 K et 363 K.

On compare ensuite les variations du déplacement carré moyen en fonction de la température pour le ^hPOE bulk et le ^hP(OE)₈LiTFSI. Le principe de l'analyse de l'intensité élastique est décrite partie 2.3.3.3.1. La variation du déplacement carré moyen pour le POE bulk et le P(OE)₈LiTFSI (Fig. 3.3.2.2 (a)) montre que le comportement dynamique du P(OE)₈LiTFSI est différent de celle du POE bulk. Pour $T < T_{F_bulk}$, le $\langle u^2 \rangle$ du P(OE)₈LiTFSI, parfaitement amorphe, est supérieure au $\langle u^2 \rangle$ du P(OE)₈LiTFSI, semi-cristallin. Dans le POE bulk, la

faible valeur du $\langle u^2 \rangle$ peut s'expliquer par (1) la mobilité des chaînes (amorphes) est limitée par la présence des cristallites, (2) la fraction de chaîne mobile est inférieure à celle du polymère électrolyte (100 % amorphe). Inversement, pour $T > T_F$, la dynamique du $P(OE)_8LiTFSI$ est ralentie par rapport au POE bulk. Ces observations confirment que les interactions entre Li^+ , la chaîne de polymère et le contre-ion jouent des rôles essentiels dans la dynamique des chaînes de polymère [241].

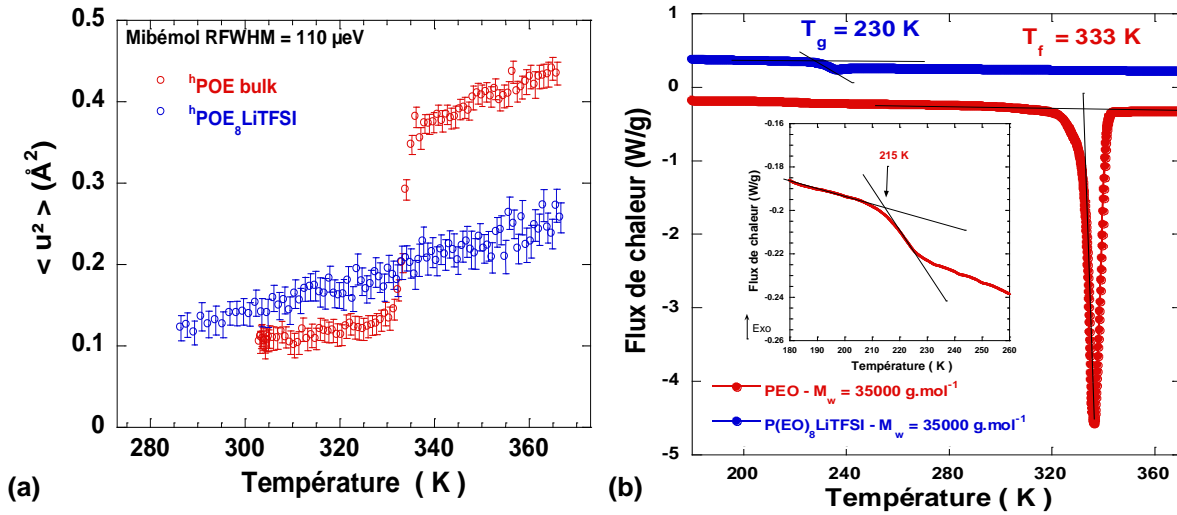


FIG. 3.3.2.2 : Analyse de l'intensité élastique du ${}^h\text{POE}$ et du ${}^h\text{P(OE)}_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$). Déplacement carré moyen, $\langle u^2 \rangle$, en fonction de la température. L'augmentation significative du $\langle u^2 \rangle$ à 331 K est associée à la fusion des cristallites. (b) Courbes de DSC à 10 K.min^{-1} .

3.2.2. Analyse en énergie et susceptibilité

La comparaison des facteurs de structures dynamiques du ${}^h\text{POE bulk}$ et du ${}^h\text{P(OE)}_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) à $Q = 1.03 \text{ \AA}^{-1}$ confirme les deux comportements observés par l'analyse de l'intensité élastique (FIG. 3.3.2.2 (a)). Pour $T = 320 \text{ K} < T_F$ (FIG. 3.3.2.3 (a)), le signal du bulk est confondu avec la résolution instrumentale. Bien que peu intense, nous détectons dans le cas du polymère électrolyte un élargissement quasi-élastique. Pour $T = 373 \text{ K} > T_F$ (FIG. 3.3.2.3 (b)), l'élargissement quasi-élastique du bulk est significativement plus important que celui du polymère électrolyte.

La comparaison des représentations en susceptibilité (FIG. 3.3.2.4) du ${}^h\text{POE bulk}$ et du ${}^h\text{P(OE)}_8\text{LiTFSI}$ met en évidence une différence significative au niveau des modes dynamiques. Alors que la contribution non dispersive à $E_{\text{HWHM}} \approx 5 \text{ meV}$ ne semble pas affectée par la présence des ions Li^+ et TFSI, la bande dispersive du POE bulk est moins apparente pour le polymère électrolyte. Une analyse complète en $S(\mathbf{Q}, \omega)$ est nécessaire pour extraire les paramètres dynamiques et tenter d'accéder à la géométrie locale des mouvements. Cette analyse est en cours.

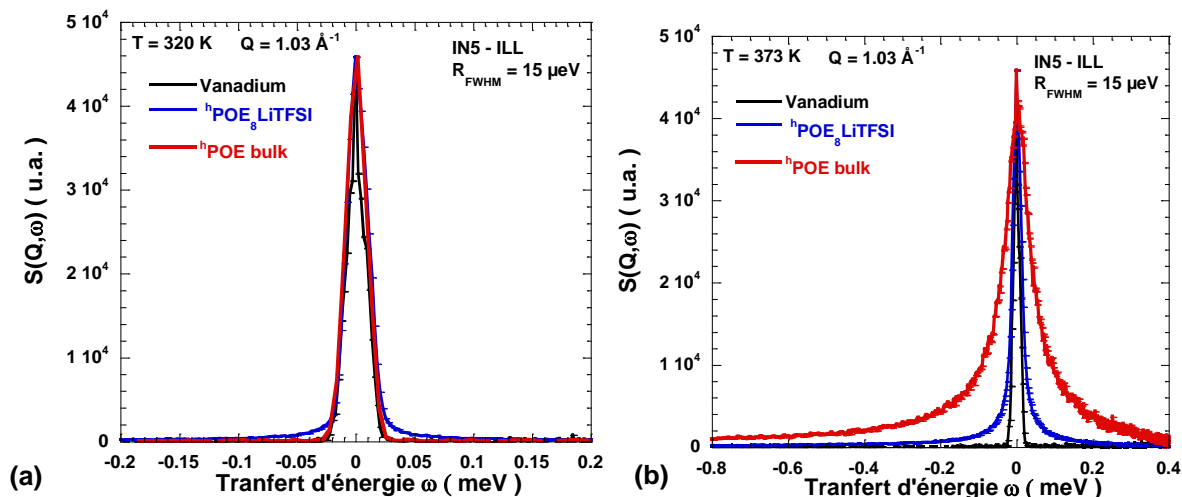


FIG. 3.3.2.3 : Facteur de structure dynamique $S(Q=1.03 \text{ \AA}^{-1}, \omega)$ obtenu à partir des données de temps de vol pour du ${}^h\text{POE bulk}$ et du ${}^h\text{P(OE)}_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$). La résolution (Vanadium) est également représentée. Le spectre est normalisé à l'intensité du vanadium à $\omega=0$. (a) pour $T = 320 \text{ K} < T_F$: le signal du bulk est confondu avec la résolution instrumentale. Bien que peu intense, nous détectons dans le cas du polymère électrolyte un élargissement quasi-élastique. (b) pour $T = 373 \text{ K} > T_F$: l'élargissement quasi-élastique du bulk est significativement plus important que celui du polymère électrolyte.

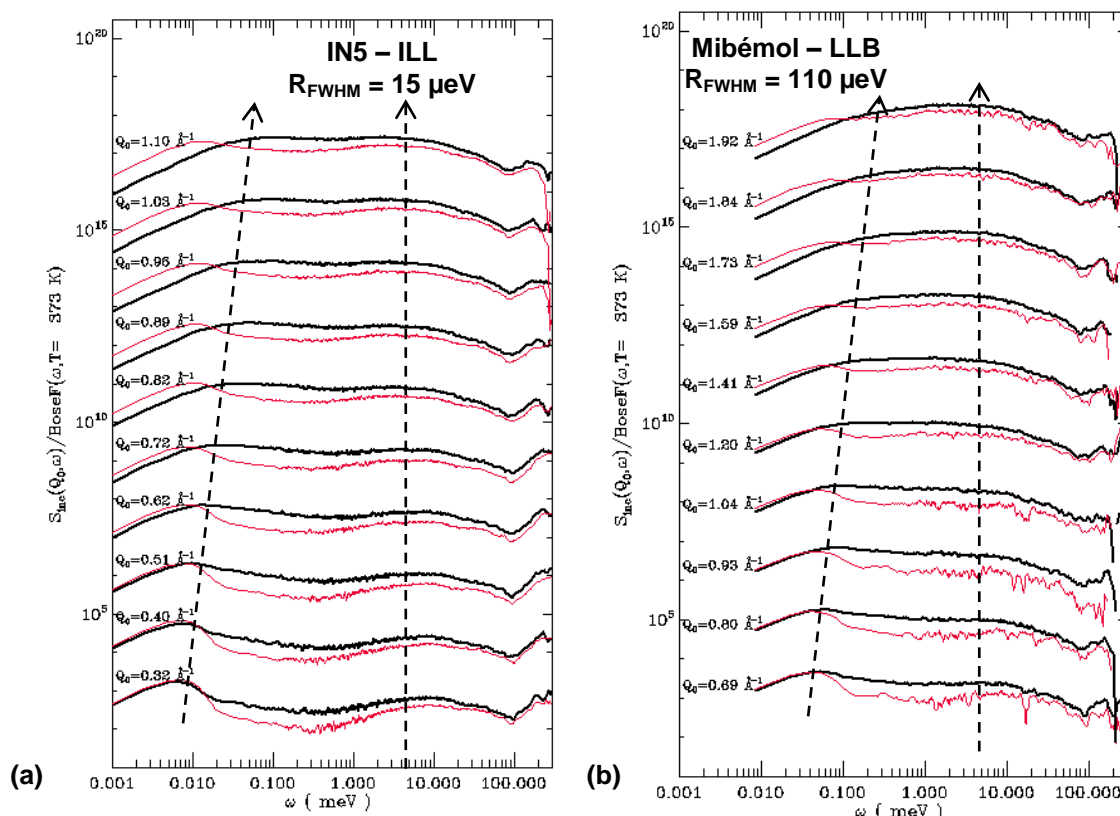


FIG. 3.3.2.4 : Représentation de la dépendance en Q de la susceptibilité dynamique $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ en fonction de ω , données de QENS (a) IN5 et (b) Mibémol pour du ${}^h\text{POE}$ (en noir) et le ${}^h\text{POE}_8\text{LiTFSI}$ (en rouge) $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 368 K . Les spectres sont décalés pour plus de clarté et les valeurs de Q_0 , le vecteur de diffusion élastique, sont mentionnées. Pour le ${}^h\text{POE}_8\text{LiTFSI}$, la contribution non dispersive à $E_{\text{HWHM}} \approx 5 \text{ meV}$ ne semble pas affectée par la présence des ions Li^+ et TFSI alors que la bande dispersive du POE bulk est moins apparente pour le polymère électrolyte.

Pour caractériser la dynamique des segments du polymère, nous pouvons néanmoins représenter la variation du déplacement carré moyen (MSD) pour le POE bulk et le POE₈LiTFSI (FIG. 3.3.2.5). À partir des données de temps de vol et de façon similaire à l'estimation du $\langle u^2 \rangle$, l'ajustement du $\ln(I(Q,t))$ en fonction de Q^2 permet d'estimer le MSD à chaque t (FIG. 3.3.2.5 (d)). Comme attendu dans le cas du POE bulk, le MSD suit un comportement de Rouse (pente en $t^{1/2}$ pour $t > 1$ ps) (FIG. 3.3.2.5 (a)). Le calcul analytique du MSD à l'aide de la relation (2.2.4.3) et des paramètres $d \approx 53.4 \text{ \AA}$ et $\tau_e \approx 80 \text{ ns}$ (estimés au Chapitre 23.3.1) ajuste bien les données expérimentales (FIG. 3.3.2.5 (d)).

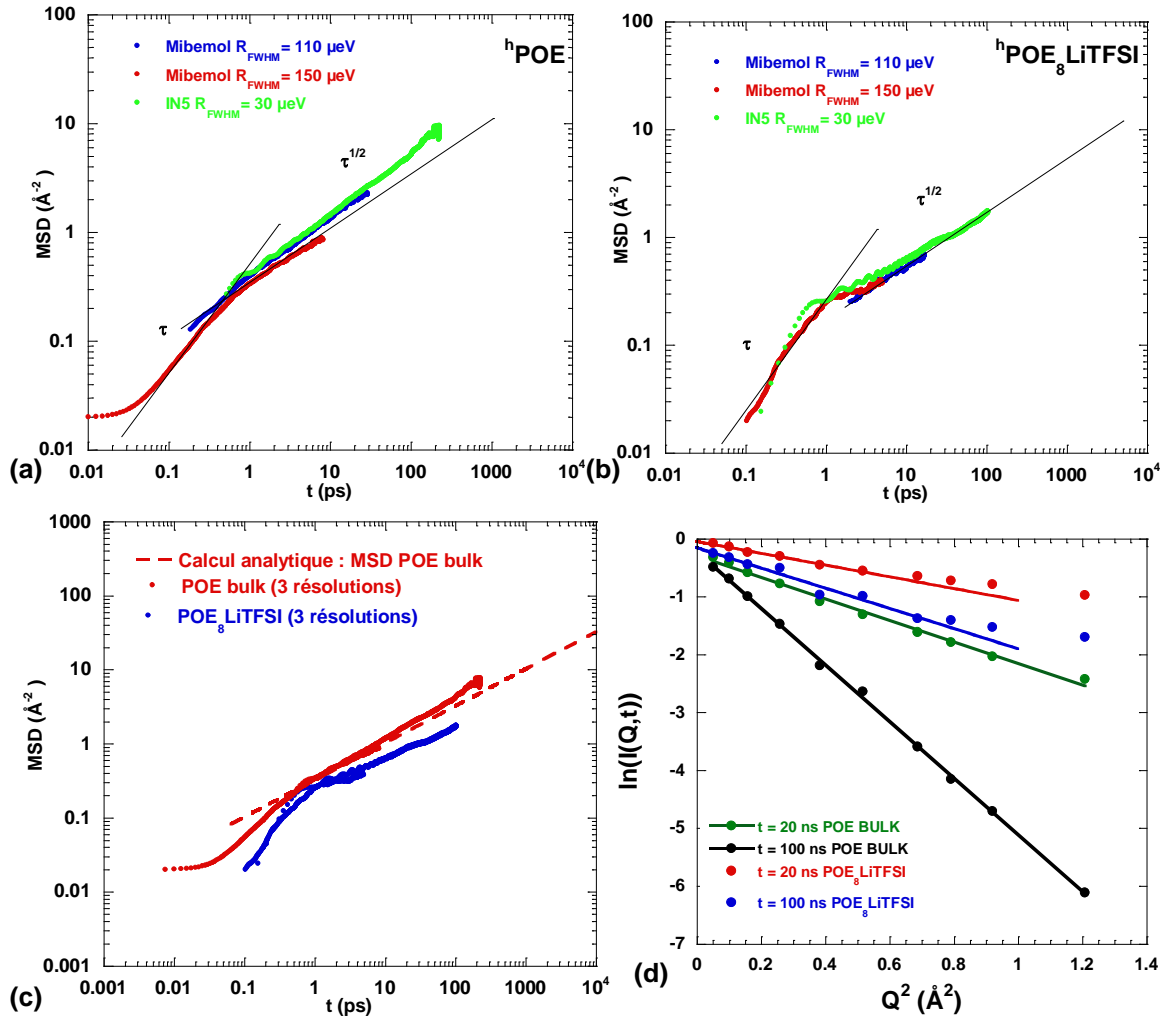


FIG. 3.3.2.5 : Déplacement carré moyen (MSD) des atomes d'hydrogène à partir des données de QENS (IN5 et Mibémol) pour du (a) ^hPOE et (b) ^hPOE₈LiTFSI $M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 368 K. Cette représentation fait apparaître, dans les deux cas, deux régimes : pour $t < 1$ ps une partie balistique variant en τ et pour $t > 1$ ps le régime de Rouse local où MSD varie en $t^{1/2}$. (c) Le calcul analytique du MSD théorique du POE bulk à l'aide de la relation (2.2.4.3) et de $d \approx 53.4 \text{ \AA}$ et $\tau_e \approx 80 \text{ ns}$ (estimés par IN15) ajuste bien les données expérimentales. La dynamique du polymère dans le cas du polymère électrolyte est significativement ralentie : $\text{MSD}_{\text{POEbulk}}(t = 20 \text{ ps}) = 2^* \text{MSD}_{\text{POE8LiTFSI}}(t = 20 \text{ ps})$. (d) À chaque t , la valeur du MSD est extraite de l'ajustement linéaire de la variation de $\ln(I(Q,t))$ en fonction de Q^2 . Dans le cas du POE₈LiTFSI, seuls les premiers points à petits Q sont à considérer. Nous nous plaçons dans l'approximation gaussienne, dans la mesure où au-delà de $Q=0.8 \text{ \AA}^{-1}$, la dynamique locale ne peut plus être négligée.

Le polymère électrolyte suit également le comportement de Rouse (FIG. 3.3.2.5 (b)) avec une dynamique ralentie : $MSD_{POE_{bulk}}(t = 20 \text{ ps}) = 2 * MSD_{POE_8LiTFSI}(t = 20 \text{ ps})$ (FIG. 3.3.2.5 (d)). Ce résultat est en accord avec les estimations du MSD des oxygènes du POELiBF₄ par MD qui montrent que la chaîne de polymère suit un comportement de Rouse aux temps courts ($t < 50 \text{ ns}$) [241]. Il serait intéressant de réaliser des mesures QENS à temps plus longs (spin-écho IN15) de façon à estimer le taux caractéristique de Rouse et le temps d'enchevêtrement.

3.3 Conclusions

Les résultats de DNPA montrent qu'à l'échelle nanométrique, la conformation de la chaîne est affectée par la présence du LiTFSI. Nous observons que le rayon de giration du polymère électrolyte augmente d'un facteur deux par rapport au polymère en bulk : $R_{G_POE_8LiTFSI} \approx 138 \text{ nm} \gg R_{G_POE_Bulk} \approx 108 \text{ nm}$.

A une échelle locale, l'absence de pics de Bragg dans le spectre du P(OE)₈LiTFSI montre que, contrairement au POE pur (où ils sont clairement visibles), le pontage de la chaîne de POE par les ions lithium induit une forte amorphisation du polymère. Ce résultat est en parfait accord avec l'analyse en DSC.

De plus, l'analyse de la dynamique locale montre qu'en dessous du point de fusion du polymère pur ($T_F = 333 \text{ K}$), les mouvements des chaînes dans le polymère électrolyte sont plus rapides que dans le POE pur. Le LiTFSI joue donc le rôle de plastifiant à basse température, facilitant le mouvement des chaînes polymères.

Par contre, au dessus de $T_F = 333 \text{ K}$, probablement en raison des interactions entre le cation et/ou le contre-ion et la chaîne de polymère, nous observons un ralentissement de la dynamique des chaînes de POE dans le polymère électrolyte.

4. Conductivité du polymère électrolyte confiné

Plusieurs techniques (utilisation de plastifiants, formation de copolymères à blocs, etc.) sont utilisés pour augmenter la fraction de phase amorphe, favorable à une bonne conduction. L'ajout de « charges », telles que des particules d'oxydes (TiO_2 , Al_2O_3 [245], ZrO_2 [246], SiO_2 .) ou de céramiques de tailles nanométriques, au sein de la matrice polymère améliore significativement ses propriétés de conduction. Du point de vue technologique, ces matériaux sont d'excellents candidats pour la conception de batteries puisqu'ils combinent les propriétés de conduction ioniques du polymère avec la bonne tenue mécanique et la stabilité thermique de la matrice hôte et/ou de la charge [247].

Le confinement des polymères électrolytes a également été suggéré pour réduire la fraction cristalline et donc envisager une amélioration des propriétés de conduction. Plusieurs systèmes de confinement ont été utilisés parmi lesquels nous pouvons citer des matrices formées de nano-pores de polycarbonates [248,249], du Vycor [250,251], des nanocomposites à base d'argiles [252], de la silice méso poreuse [253] ou encore des alumines poreuses commerciales [254].

Nous nous sommes également intéressés à l'influence du confinement sur les propriétés des polymères électrolytes. Plus particulièrement, nous avons sélectionné parmi les polymères électrolyte étudiés à la partie 3.2, celui qui présentait la meilleure conductivité en bulk : le $\text{P}(\text{OE})_8\text{LiTFSI}$ ($M_w = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Avant de confiner le polymère dans la structure poreuse, nous avons procédé à l'ouverture de la couche barrière. Le principe a été détaillé à la partie 1.4. Le confinement a été réalisé en chauffant sous vide à 80°C la membrane ($20\text{V}_{-10^\circ\text{C}}_{20\text{h}}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $D_p = 25 \text{ nm}$) sur laquelle a été ajouté un excès de polymère électrolyte.

Les mesures de conductivité du polymère électrolyte confiné et en bulk ont été réalisées par spectroscopie d'impédance à température ambiante. Les diagrammes Cole-Cole des deux

[245] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nature*, 1998, **394**, 456-458.

[246] F. S. Fiory et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**, 1385-1387.

[247] P. D. Kaviratna, T. Lan, T. J. Pinnavaia. *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2144-2150.

[248] A.R. Layson and D. Teeters, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 773-780.

[249] S. Vorrey and D. Teeters, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 2137-2141.

[250] J.-M. Zanotti et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, **756**, EE2.8.1-7.

[251] J.-M. Zanotti, L. J. Smith, D. L. Price and M.-L. Saboungi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2004, **790**, P9.2.1.

[252] M. M. E. Jacob, E. Hackett and E. P. Giannelis, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1-5.

[253] J. Xi, X. Qiu, W. Zhu and X. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **88**, 1-7.

[254] M. Castriota and D. Teeters, *Ionics*, 2005, **11**, 220-225.

polymères présentent dans les deux cas une réponse en demi-cercle à partir desquels nous pouvons évaluer les conductivités (FIG. 3.3.3.1).

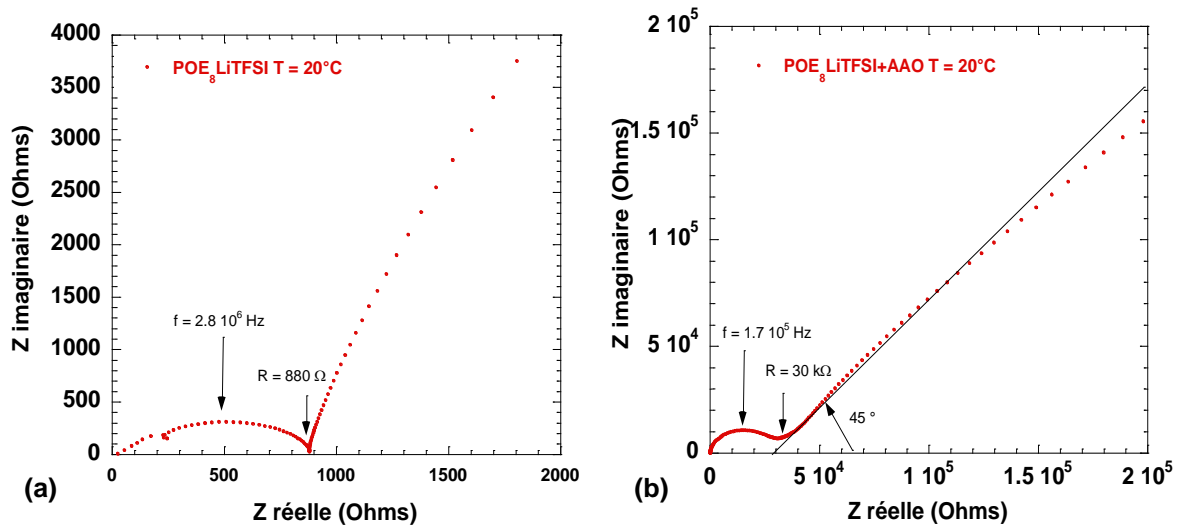


FIG. 3.3.3.1 : Représentation Cole-Cole du P(OE)₈LiTFSI ($M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 20°C (a) en bulk ($\tau \approx 56 \text{ ns}$) et (b) confiné ($\tau \approx 940 \text{ ns}$).

Nous constatons que le confinement abaisse la conductivité du polymère électrolyte d'un ordre de grandeur ($\sigma_{\text{P(OE)}_8\text{LiTFSI+AAO}}(20^\circ\text{C}) \approx 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1} \ll \sigma_{\text{P(OE)}_8\text{LiTFSI}}(20^\circ\text{C}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$).

Cette mesure montre que la conductivité sous confinement reste à optimiser en choisissant des polymères électrolytes de plus faibles concentrations en sel, tel que P(OE)₁₂LiTFSI et P(OE)₁₆LiTFSI. En effet, le fait de les confiner pourrait abaisser voire supprimer la fraction cristalline tout en présentant une bonne conductivité ionique. Nous pourrions alors envisager d'utiliser un polymère électrolyte dont la concentration en sel de lithium serait plus faible ayant pour avantage de réduire le coût de l'électrolyte, et donc celui de la batterie.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

La motivation originelle de ce travail était l'étude de polymères sous confinement quasi-uniaxial. La réalisation de ce système composite était motivée par deux objectifs. D'un point de vue fondamental, nous voulions évaluer et éventuellement étendre les travaux relatifs au concept de *corset effect* au cas d'un polymère (le POE) confiné dans des systèmes fortement anisotropes. Notre but était, en particulier, de découpler les effets d'anisotropie (parallèle et perpendiculaire à l'axe du tube de confinement) sur la dynamique du polymère. D'un point de vue plus appliqué, le POE étant le polymère de référence pour les polymères électrolytes des accumulateurs au lithium, nous espérions favoriser, par le confinement uniaxial, les propriétés de conduction de l'électrolyte, et donc les performances d'une batterie basée sur un tel système.

Pour assurer le confinement du polymère, nous avons mis en œuvre un matériau de confinement anisotrope de morphologie contrôlable : les membranes d'alumines poreuses (AAO). Ce matériau est constitué de canaux cylindriques orientés macroscopiquement (sur plusieurs centaines de μm). Des expériences couplées de microscopie (MEB) et de diffusion de neutrons (DNPA), nous ont permis de montrer que l'ajustement des paramètres de synthèse permettait de parfaitement contrôler la morphologie (diamètre des pores et distance inter-pores) du matériau. En particulier, nous parvenons à réaliser des membranes dont le diamètre des pores varie entre 10 et 50 nm.

En jouant sur la taille relative des pores et du rayon de giration du polymère, nous sommes parvenus à abaisser le point de fusion du polymère confiné. Nous observons deux comportements :

- pour $R_p > R_G$, la frustration géométrique induite par la matrice de confinement conduit à l'abaissement de la température de fusion (effet Gibbs-Thompson).
- pour $R_p < R_G$, le PEO confiné est amorphe. Notre interprétation est que sous confinement important les frustrations géométriques conduisent à une situation où les chaînes de polymères n'ont plus la mobilité suffisante pour former des cristallites.

Un point essentiel pour réaliser les études dynamiques a été la synthèse de membranes épaisses ($\sim 500 \mu\text{m}$). L'orientation de ces membranes dans le faisceau de neutrons nous a permis d'observer en spin-écho une anisotropie dynamique du POE confiné.

- À l'échelle locale ($0.23 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.10 \text{ \AA}^{-1}$) et à temps courts $t < 40 \text{ ps}$, nous observons un ralentissement de la dynamique du polymère confiné par rapport au bulk, mais nous ne détectons pas de différence en terme d'orientation (dynamique // et \perp aux pores).
- À $t < 2 \text{ ns}$ et à l'échelle intermédiaire $0.15 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.62 \text{ \AA}^{-1}$, nous observons une légère anisotropie de dynamique.
- À temps longs ($t = 300 \text{ ms}$) les résultats préliminaires de RMN à gradient de champ pulsé laissent supposer que les effets d'orientation sont bien plus importants et observables à grande échelle.

À l'échelle intermédiaire sur la gamme de temps mesurée ($t < 2 \text{ ns}$), nous n'observons pas de différences aussi spectaculaires que celles mises en évidence par les études en relaxométrie RMN de Kimmich et al. Il serait donc intéressant de réaliser des mesures par diffusion de neutrons, qui sondent directement à la fois l'espace et le temps, dans des échelles d'espace et de temps qui se rapprocheraient de celle où a été observé le *corset effect* par relaxométrie.

En ce qui concerne les préoccupations plus appliquées, nous sommes parvenus à ouvrir une membrane épaisse ($300 \mu\text{m}$) pour obtenir un système de pores débouchant sur chaque face de la membrane dans lesquels les ions Li^+ peuvent traverser la membrane de part en part. Nous avons montré que le confinement du polymère électrolyte dans une telle architecture est possible. Le polymère électrolyte confiné que nous avons considéré pour les tests de conductivité est celui dont la conductivité est optimum en bulk ($\text{O/Li}=8$). Pour cette composition nous avons observé une chute d'un ordre de grandeur de la conductivité ionique sous confinement.

Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, plusieurs perspectives sont offertes. Du point de vue plus appliqué, la conductivité sous confinement reste à optimiser. Dans les systèmes industriels actuels, pour des raisons de sécurité liées la tenue mécanique des électrolytes nous utilisons des polymères de masses élevées ($M_w > 100 \text{ kg.mol}^{-1}$). Nous avons montré que l'emploi de masses moléculaires faibles améliore les propriétés de conduction. Dans un système basé sur le confinement comme celui que nous proposons, les propriétés mécaniques peuvent être transférées à la matrice rigide. Il semble donc possible d'optimiser la conduction ionique en utilisant du POE de masse plus faible. Nous suggérons également de minimiser la quantité de lithium dans le polymère électrolyte. Ce couplage de la réduction de la concentration en sel et de la masse du polymère permettrait d'augmenter le taux de cristallinité du système bulk et donc d'exalter les effets Gibbs Thompson sous confinement. Le système composite constitué du polymère électrolyte confiné dans les alumines poreuses

offrirait ainsi la possibilité d'être utilisable à des températures nettement inférieures à la température de fusion du POE bulk tout en conservant des propriétés dynamiques semblables aux bulk de hauts poids moléculaires utilisés aujourd'hui. Notons que le coût du lithium étant une limitation majeure dans les applications industrielles, cette suggestion favoriserait la viabilité économique du système. L'optimisation de la conductivité sous confinement nécessitera également de perfectionner le remplissage de la structure poreuse.

Du point de vue fondamental, il serait intéressant de réaliser des mesures de spin-écho (NSE) en se plaçant aux très petits angles (i.e. à grande échelle). Une telle mesure nécessite de matcher la contribution statique de la membrane qui diffuse de façon intense aux petits Q. Ce matching de l'alumine nécessitera un confinement parfaitement homogène d'un mélange H/D de polymère au sein de la structure poreuse. Nos essais de réalisation d'un tel système ont mis l'accent sur des difficultés pour assurer un remplissage uniforme de la membrane. Pour poursuivre l'étude sur le POE confiné dans les AAO, une voie possible semble la silanisation de la surface poreuse de la membrane.

ANNEXES

Annexe 1. La diffusion de neutrons	189
Annexe 2. La diffusion de neutrons aux petits angles	201
Annexe 3. La diffraction de neutrons	211
Annexe 4. La diffusion de Rayons X	213
Annexe 5. Principe du Microscope Electronique à Balayage	217
Annexe 6. Spectromètres pour l'étude du comportement dynamique	221
Annexe 7. Analyses thermiques par DCS et ATG	231
Annexe 8. Spectroscopie d'impédance	235
Annexe 9. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium	243

Annexe 1.

La diffusion de neutrons

1. Principes généraux

De façon très analogue aux techniques de diffusion de lumière et de diffraction de rayons X, la diffusion de neutrons est une sonde de la matière particulièrement adaptée pour déterminer la structure statique et la dynamique de la matière condensée.

L'énergie des neutrons thermalisés à la sortie d'un réacteur nucléaire mis à disposition de la communauté scientifique est comprise entre quelques meV et quelques centaines de meV, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les énergies intramoléculaires dans les phases condensées. De plus, leur longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de quelques Angstroms, c'est-à-dire du même ordre que les dimensions moléculaires. Typiquement, un neutron thermalisé à $T \approx 300$ K a une énergie E d'environ 25 meV (de l'ordre des énergies vibrationnelles) et une longueur d'onde λ de 1,8 Å. Les neutrons froids à $T \approx 25$ K ont une énergie E d'environ 2 meV (de l'ordre des mouvements de translation et de rotation atomiques) [138].

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur un échantillon et à analyser les transferts de moment et d'énergie intervenant au cours du processus de diffusion au cours duquel le neutron (particule élémentaire neutre de spin nucléaire $\frac{1}{2}$) interagit avec le noyau et le moment magnétique des atomes de l'échantillon. Cette interaction peut se comprendre dans le cadre de la dualité onde corpuscule du neutron. Le neutron peut être décrit en tant que particule classique avec un moment $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ où m est la masse du neutron et \mathbf{v} sa vitesse, aussi bien qu'en tant qu'onde avec un moment $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ et $|\mathbf{k}| = (2\pi)/\lambda$ où λ est la longueur d'onde et \mathbf{k} le vecteur d'onde associés au neutron. Dans les deux cas, l'énergie du neutron est :

$$E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} \quad (\text{A1.1.1})$$

où \hbar est la constante de Planck divisée par 2π .

Après interaction avec un noyau (interaction de courte portée 1-10 fm), le neutron (de longueur d'onde de quelques Angstroms) est diffusé de façon isotrope dans l'espace. Ce processus est caractérisé par une *longueur de diffusion*. Cette grandeur peut être complexe avec une partie imaginaire relative à l'absorption.

Dans cette étude, nous considérons uniquement la partie réelle de la longueur de diffusion (notée b) et nous faisons les hypothèses que la partie réelle est bien supérieure à la partie imaginaire et qu'elle ne varie pas avec l'énergie des neutrons considérés. La partie réelle de

la longueur de diffusion varie avec le noyau et les isotopes de chaque élément, mais aussi avec le couplage entre les états de spin du noyau et du neutron incident. Pour chaque élément i , on définit les longueurs de diffusion cohérente b_{coh} et incohérente b_{inc} :

$$b_{coh} = \overline{b_i} \quad (A1.1.2)$$

$$b_{inc} = \sqrt{\overline{b_i^2} - \overline{b_i}^2} \quad (A1.1.3)$$

où \overline{x} est la moyenne de x . On introduit les sections efficaces :

$$\sigma_{coh} = 4\pi \overline{b_i}^2 \quad (A1.1.4)$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi \left(\overline{b_i^2} - \overline{b_i}^2 \right) \quad (A1.1.5)$$

Ces deux grandeurs sont de nature différente. La diffusion cohérente est la moyenne des longueurs de diffusion prise sur les différents isotopes et sur les états de spin. Elle décrit un système où il n'y a pas de fluctuations d'isotopes et de spins pour un même élément. La longueur de diffusion incohérente est l'écart quadratique à la moyenne des longueurs de diffusion. Elle reflète toutes les fluctuations d'isotopes et de spins. La diffusion incohérente a en fait deux sources : d'une part les inhomogénéités, non corrélées dans l'espace, des longueurs de diffusions, et d'autre part, les processus quantiques détruisant la cohérence de la diffusion. Les longueurs de diffusion sont des quantités empiriques mesurées et tabulées [255,256].

Au cours d'une expérience de diffusion de neutrons, toutes les informations spatiales et temporelles relatives aux mouvements de l'atome sont contenues dans les variations de l'intensité en fonction de l'angle de diffusion et la distribution en énergie du neutron diffusé. En considérant des neutrons incidents et diffusés en tant qu'ondes de vecteurs d'onde respectifs \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f , le processus de diffusion de neutrons peut être visualisé dans l'espace de ces vecteurs (l'espace réciproque) (FIG. A1.1.1).

La diffusion du neutron pour un angle de diffusion donné résulte de processus de diffusion (élastique, quasi-élastique et inélastique) qui se différencient par leurs transferts de moment et d'énergie. Ces deux quantités peuvent être calculées selon les formules suivantes :

$$\Delta\mathbf{p} = \hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \quad (A1.1.6)$$

$$\Delta E = \hbar\omega = E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(|\mathbf{k}_f|^2 - |\mathbf{k}_i|^2 \right) \quad (A1.1.7)$$

où les indices i et f correspondent à l'état initial et final du neutron, \mathbf{Q} est le vecteur de diffusion et ω le transfert d'énergie en s^{-1} .

[255] M. Bée, *Journal de Physique IV*, 2000, **10**, 1-14.

[256] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press (1978).

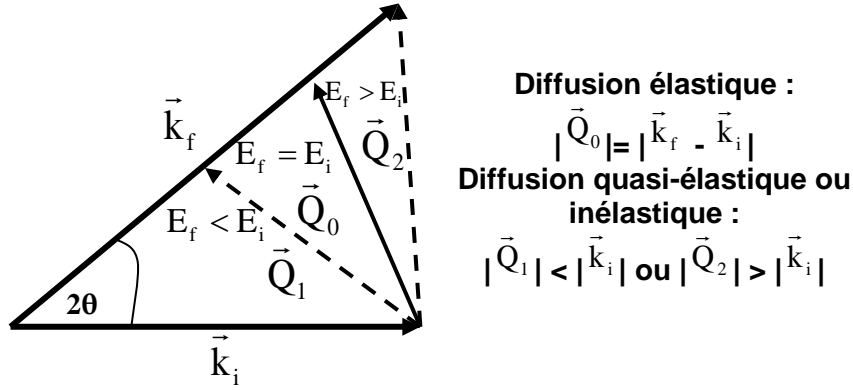


FIG. A1.1.1 : Schéma d'une expérience de diffusion de neutrons dans l'espace réciproque. Le vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i et le vecteur d'onde diffusé \mathbf{k}_f sont séparés d'un angle 2θ appelé angle de diffusion. La notation \mathbf{Q} correspond au vecteur de diffusion. Les diffusions élastique ($|\mathbf{Q}_0| = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i|$ et transfert d'énergie nul), et quasi-élastique ou inélastiques ($|\mathbf{Q}_1| < |\mathbf{k}_i|$ et $|\mathbf{Q}_2| > |\mathbf{k}_i|$ et transfert d'énergie non nul) sont également représentés.

Expérimentalement, on mesure la *section efficace différentielle de diffusion* ($d^2\sigma/d\Omega d\omega$), c'est-à-dire le nombre de neutrons diffusés par unité d'angle solide $d\Omega$ et par unité d'énergie $d\omega$ [256,257]. La théorie de la diffusion, basée sur la description de mécanique quantique de l'interaction neutron – noyau, permet d'exprimer la section efficace de diffusion selon l'expression :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi} \sum_{ij}^N \overline{b_j b_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A1.1.8})$$

où N est le nombre de noyaux diffusants dans l'échantillon, $\mathbf{R}_j(t)$ et $\mathbf{R}_i(0)$ sont les positions de ces diffuseurs, t est le temps.

D'après les définitions des longueurs de diffusion cohérente et incohérente (équations (A1.1.2) et (A1.1.3)), la section efficace différentielle de diffusion s'exprime sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi} b_{\text{coh}}^2 \sum_{ij}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A1.1.9})$$

$$+ \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi} b_{\text{inc}}^2 \sum_i^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(t)} \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} \quad (\text{A1.1.10})$$

$I(\mathbf{Q}, t)$ est définie comme la *fonction de diffusion intermédiaire*. Pour les parties cohérente et incohérente, on obtient :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (\text{A1.1.11})$$

[257] F. Mezei, *Les Houches session Part II*, 1989, 630-687.

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i^N \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(t)} \right\rangle \quad (\text{A1.1.12})$$

La transformé de Fourier temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion est appelée : *fonction de diffusion* ou encore *facteur de structure dynamique* $S(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\mathbf{Q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A1.1.13})$$

La section efficace de diffusion se réécrit à partir de l'équation (A1.1.9) :

$$\frac{1}{N} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left(b_{\text{coh}}^2 S(\mathbf{Q}, \omega) + b_{\text{inc}}^2 S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) \right) \quad (\text{A1.1.14})$$

La transformé de Fourier spatiale de la fonction intermédiaire de diffusion est une fonction de corrélation de paire dépendante en temps, notée $G(\mathbf{r}, t)$:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\mathbf{Q}, t) \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{Q} \quad (\text{A1.1.15})$$

$G(\mathbf{r}, t)$ est la fonction de corrélation qui, considérant une particule p à l'origine de l'espace $r = 0$ et à $t = 0$ donne la probabilité de trouver une particule (une autre ou la même) à une distance r et au temps t . Le facteur de structure dynamique est la transformé de Fourier sur l'espace et le temps de $G(\mathbf{r}, t)$:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{r}, t) \cdot e^{-i(\omega t - \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r})} d\mathbf{Q} dt \quad (\text{A1.1.16})$$

Les fonctions de diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ et les fonctions intermédiaires de diffusion $I(\mathbf{Q}, t)$ sont des quantités accessibles directement à partir d'expériences de diffusion de neutrons, alors que la fonction de corrélation paire dépendante du temps est une quantité usuelle en simulations par dynamique moléculaire. Ces trois quantités contiennent les mêmes informations soit dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque du temps ou de l'espace. Elles sont reliées entre elle par des transformés de Fourier directes ou inverses, notées FT et FT^{-1} :

$$G(\mathbf{r}, t) \xrightarrow{\text{FT}^{-1}(\mathbf{r})} I(\mathbf{Q}, t) \xrightarrow{\text{FT}(t)} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{A1.1.17})$$

$$\xleftarrow{\text{FT}(\mathbf{r})} \xleftarrow{\text{FT}^{-1}(t)}$$

$G(\mathbf{r}, t)$ peut se scinder en une contribution «self» $G_s(\mathbf{r}, t)$ et une contribution «distinct» $G_d(\mathbf{r}, t)$:

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A1.1.18})$$

$G_s(\mathbf{r}, t)$ donne la probabilité de trouver la particule initiale p à r au temps t , tandis que $G_d(\mathbf{r}, t)$ donne la probabilité d'y trouver une particule autre que p . Le formalisme de van Hove [258] opère un lien direct entre les fonctions de corrélations et l'intensité diffusée. En particulier, on obtient dans le cas de la « self corrélation » :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_s(\mathbf{r}, t) \cdot e^{-i(\omega t - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{Q} dt \quad (\text{A1.1.19})$$

L'intensité cohérente porte une information collective étant reliée à la fois aux termes « distinct » et « self ». L'intensité incohérente du système n'est reliée qu'à la partie « self » $G_s(\mathbf{r}, t)$ et elle ne porte donc qu'une information individuelle. Elle ne permet pas la détermination de structures. En fonction du domaine en énergie associé à la diffusion incohérente on définit : (1) la diffusion incohérente élastique qui permet d'accéder à des informations sur la localisation des atomes (écarts quadratiques moyens associés aux vibrations, espaces de confinement...), (2) la diffusion incohérente quasi-élastique qui permet la mesure de coefficients de self-diffusion, temps de résidence...et (3) la diffusion incohérente inélastique qui permet de déterminer des densités d'états vibrationnels, c'est à dire la distribution en énergie des modes de vibration du système.

Les notions de cohérence et d'incohérence permettent de faire expérimentalement la distinction entre les comportements collectifs et individuels. Le Tableau A1.1.1 regroupe les valeurs des sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente d'espèces chimiques ou d'isotopes qui constituent l'essentiel des atomes des systèmes que nous avons étudiés.

Tableau A1.1.1 : Sections de diffusion (1barn = 10^{-24} cm²) cohérente et incohérente de neutrons des isotopes pertinents dans le cadre de cette étude [259].

	σ_{coh} (barn)	σ_{inc} (barn)	σ_{abs} à 1.8 Å (barn)
H	1.75	80.27	0.33
D	5.59	2.05	0
C	5.55	0.001	0.004
O	4.23	0	0
Li ₆ (7.5 %)	0.51	0.46	940
Li ₇ (92.5 %)	0.78	0.78	0.04
Li	0.454	0.92	70.5
Al	3.45	0.008	0.231

Expérimentalement, une mesure de diffusion est toujours une combinaison des diffusions cohérente et incohérente. La distinction la plus directe entre ces deux diffusions se

[258] L. Van Hove, *Physical Review*, 1954, **95**, 249-262.

[259] <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>

matérialise par la dépendance en \mathbf{Q} des intégrales en énergie des facteurs de structure dynamique :

$$\int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = S(\mathbf{Q}) \quad (\text{A1.1.20})$$

$$\int S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = 1 \quad (\text{A1.1.21})$$

Contrairement au facteur de structure cohérent $S(\mathbf{Q})$ (équation (A1.1.20)) qui se présente comme une fonction structurée en \mathbf{Q} (pics de Bragg, halo dans les liquides...), l'intensité incohérente intégrée est parfaitement indépendante de \mathbf{Q} (équation (A1.1.21)). Le Tableau A1.1.2 résume l'ensemble de ces processus de diffusion (cohérent, incohérent, élastique, inélastique).

Tableau A1.1.2 : Récapitulatif de l'ensemble des processus de diffusion (élastique, inélastique, cohérent, incohérent) intervenant au cours d'une expérience de diffusion de neutrons. Pour chaque processus est indiqué à titre d'exemple des spectromètres et leurs applications possibles. Cette liste n'est pas exhaustive. On distingue en fonction de la composition isotopique du système : les diffusions cohérente et incohérente, chacune faisant intervenir des phénomènes élastiques et inélastiques. Pour chaque diffusion (cohérente ou incohérente), c'est le spectromètre qui va être sensible à la partie élastique et/ou à la partie inélastique de la diffusion. Ces 4 processus permettent de sonder l'ensemble des propriétés structurales et dynamiques de la matière molle ou condensée.

Diffusion de neutrons	$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \frac{k_f}{k_i} (b_{\text{coh}}^2 S(\mathbf{Q}, \omega) + b_{\text{inc}}^2 S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega))$ $S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (G_S(\mathbf{r}, t) + G_D(\mathbf{r}, t)) e^{-i(\omega t - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{Q} dt$	
Effets de la composition isotopique	Diffusion cohérente $b_{\text{coh}} \gg b_{\text{inc}}$	Diffusion incohérente $b_{\text{coh}} \ll b_{\text{inc}}$ $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_S(\mathbf{r}, t) e^{-i(\omega t - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{Q} dt$
Diffusion élastique	<u>Spectromètres :</u> - diffusion de neutrons aux petits angles - diffraction de neutrons <u>Applications :</u> - détermination de structure - détermination de la composition chimique Remarque : possibilité de variation de contraste	<u>Spectromètres :</u> - temps de vol (scan élastique) - rétrodiffusion - diffraction de neutrons <u>Application :</u> - détermination précise de la composition chimique (évaluation du niveau d'incohérent)
Diffusion inélastique	<u>Spectromètres :</u> - temps de vol - rétrodiffusion - écho de spin - 3 axes <u>Application :</u> - détermination de la fonction de corrélation (self+distinct) dans les études dynamiques - courbes de dispersion de phonons	<u>Spectromètres :</u> - temps de vol - rétrodiffusion - écho de spin <u>Applications :</u> - détermination de la fonction de self corrélation dans les études dynamiques (coefficient de self diffusion) - détermination de la densité d'états vibrationnels - détermination de la géométrie de confinement (EISF)

Dans le cas d'étude statique (cas de la diffusion de neutrons aux petits angles (Annexe 2) ou de la diffraction (Annexe 3)), l'intensité totale (intégrée sur tous les transferts d'énergie) des diffusions cohérentes et incohérentes est analysée en fonction de l'angle de diffusion. La diffusion cohérente reflète les corrélations de diffuseurs équivalents et la présence d'un ordre de structure à longue distance dans l'échantillon se manifeste par une série de pics de Bragg. Ces pics permettent, comme dans le cas de la diffusion des rayons X ou de la lumière, d'étudier la structure de l'échantillon. L'intensité incohérente se manifeste comme un bruit de fond plat (équation (A1.1.21)).

Pour l'étude dynamique (diffusion à temps de vol ou spin écho (Annexe 6)), l'information essentielle est contenue dans la distribution en énergie des neutrons diffusés pour un angle de diffusion donné. Ceci s'applique aussi bien aux neutrons diffusés de façon cohérente ou incohérente et, en théorie, l'information dynamique peut être obtenue par l'une ou l'autre des contributions. Toutefois, l'équation (A1.1.9) montre qu'il est difficile d'accéder au mouvement d'une seule particule dans la mesure où la diffusion cohérente est toujours présente. En pratique, pour un système avec une composition atomique donnée, c'est le poids relatif de la diffusion cohérente par rapport à l'incohérente qui décide quel signal est exploitable pour l'analyse dynamique.

Généralement, le poids relatif des deux contributions peut être ajustée ou inversée en utilisant la substitution isotopique. Dans la plupart des cas, il est supposé que la substitution isotopique n'affecte pas les propriétés structurales et dynamiques du système. La substitution la plus répandue est celle entre les atomes d'hydrogène et de deutérium. L'atome d'hydrogène a une section efficace de diffusion incohérente très importante, 40 fois plus élevée que celle du deutérium (Tableau A1.1.1). Dans les composés hydrogénés, la contribution incohérente de l'hydrogène domine donc largement les contributions cohérente et incohérente des autres atomes du composé. Le facteur de structure dynamique incohérent peut donc être directement relié à la dynamique individuelle des atomes d'hydrogène de l'échantillon.

2. Étude dynamique par diffusion incohérente de neutrons

Nous nous concentrons ici sur la diffusion de neutrons de type incohérente, et nous introduisons son interprétation en termes de mouvements atomiques dans un échantillon. Le signal incohérent est directement relié au mouvement d'une seule particule. L'interprétation de la diffusion incohérente fait appel à deux approximations principales : (1) le découplage des modes des mouvements atomiques et/ou moléculaire en fonction du transfert d'énergie, (2) dans l'approximation classique, les transferts de moments et d'énergies mis en jeu sont tels que $\hbar\omega \ll (1/2)k_B T$ et $(\hbar^2 Q^2)/(2m) \ll (1/2)k_B T$, où $(1/2)k_B T$ est l'énergie thermique par degré de liberté d'un atome diffusant [138,255].

Si l'on considère les échelles de temps associées aux modes des différents mouvements intervenant en matière molle et en matière condensée (translation 10^{-9} - 10^{-10} s, rotation 10^{-11} - 10^{-12} s, vibration 10^{-14} - 10^{-15} s), l'approximation de découplage des modes apparaît raisonnable. Dans le cadre d'une analyse dynamique, l'information essentielle est contenue dans la distribution d'énergie des neutrons diffusés à un angle de diffusion donné. Pour un angle de diffusion donné, à l'exception de la diffusion élastique (transfert d'énergie nul), les mouvements de translation et rotation donnent naissance à une intensité quasi-élastique (petits transferts d'énergie) alors que les mouvements de vibrations sont associés à une intensité inélastique (large transfert d'énergie) [138,255].

L'effet du découplage de modes des mouvements atomiques se traduit par la factorisation de la fonction de corrélation, et l'expression (A1.1.12) s'écrit alors :

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\text{trans}}(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\text{trans}}(t)} \right\rangle \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\text{rot}}(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\text{rot}}(t)} \right\rangle \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\text{vib}}(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\text{vib}}(t)} \right\rangle \quad (\text{A1.2.1})$$

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = I_{\text{inc}}^{\text{trans}}(\mathbf{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^{\text{vib}}(\mathbf{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\mathbf{Q}, t) \quad (\text{A1.2.2})$$

De façon analogue, dans la mesure où la transformé de Fourier d'un produit est le produit de convolution des transformés de Fourier, l'expression du facteur de structure dynamique se met sous la forme :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{inc}}^{\text{trans}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{vib}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{A1.2.3})$$

La partie vibrationnelle est composée d'une partie élastique et d'une partie inélastique à laquelle contribuent les vibrations internes $S_{\text{inc}}^{\text{V}}(\mathbf{Q}, \omega)$ et externes $S_{\text{inc}}^{\text{L}}(\mathbf{Q}, \omega)$ du système étudié. En introduisant $\langle u^2 \rangle$ le déplacement carré moyen des atomes associé à l'amplitude des vibrations, on obtient :

$$S_{\text{inc}}^{\text{vib}}(\mathbf{Q}, \omega) = e^{-\langle u^2 \rangle \mathbf{Q}^2 / 3} \left(\delta(\omega) + S_{\text{inc}}^{\text{V}}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{\text{inc}}^{\text{L}}(\mathbf{Q}, \omega) \right) \quad (\text{A1.2.4})$$

Le terme $e^{-\langle u^2 \rangle \mathbf{Q}^2 / 3}$ fait référence au facteur de Debye-Waller, où l'exposant est obtenu en effectuant une moyenne de poudre dans le cas d'échantillon isotrope : $\langle (\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u})^2 \rangle = \mathbf{Q}^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2(\theta) \rangle = 1/3 \mathbf{Q}^2 \langle u^2 \rangle$. Pour les techniques de diffusion de neutrons, où la quantité mesurée est $S(\mathbf{Q}, \omega)$, la représentation graphique du logarithme de l'intensité quasi-élastique totale en fonction de \mathbf{Q}^2 permet d'extraire une pente de $-\langle u^2 \rangle / 3$. Un écart de linéarité de $\langle u^2 \rangle$ en fonction de la température est caractéristique de l'apparition d'une dynamique inharmonique et/ou l'apparition de modes dynamiques non vibrationnels, par exemple de la diffusion.

Le produit de convolution se simplifie à partir des expressions (A1.2.3) et (A1.2.4) :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \left[S_{\text{inc}}^{\text{trans}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{\text{inc}}^{\text{I}}(\mathbf{Q}, \omega) \right] e^{-\langle u^2 \rangle Q^2/3} \quad (\text{A1.2.5})$$

$S_{\text{inc}}^{\text{I}}(\mathbf{Q}, \omega)$ est un terme inélastique qui provient de la convolution des vibrations internes et externes par les termes de translation et de rotation [138]. Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur l'analyse de la partie quasi-élastique qui se réduit à :

$$S_{\text{inc}}^{\text{qel}}(\mathbf{Q}, \omega) = \left[S_{\text{inc}}^{\text{trans}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\mathbf{Q}, \omega) \right] e^{-\langle u^2 \rangle Q^2/3} \quad (\text{A1.2.6})$$

En plus de l'approximation de découplage des modes, nous avons mentionné l'approximation classique selon laquelle $\hbar\omega \ll (1/2)k_{\text{B}}T$ et $(\hbar^2Q^2)/(2m) \ll (1/2)k_{\text{B}}T$. Cette approximation implique que tous les niveaux d'énergie d'un atome diffusant soient peuplés uniformément, et que la fonction de diffusion peut être considérée comme symétrique $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{inc}}(-\mathbf{Q}, -\omega)$. À basse température, l'hypothèse d'une répartition uniforme sur tous les niveaux d'énergie n'est plus valable du fait de la faible occupation des hauts niveaux d'énergie. Pour rendre compte des effets de températures, on introduit le facteur de population de Bose :

$$n = 1/(e^{-\hbar\omega/k_{\text{B}}T} - 1) \quad (\text{A1.2.7})$$

A vecteur de diffusion donné \mathbf{Q} , l'intensité observée est une fonction du transfert d'énergie mais également de la température :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} = \frac{k_{\text{f}}}{k_{\text{i}}} \frac{1}{2\pi} b_{\text{inc}}^2 n_{\text{B}}(\omega, T) S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{A1.2.8})$$

avec $n_{\text{B}}(\omega, T) = n+1$ si $\omega < 0$ et $n_{\text{B}}(\omega, T) = n$ si $\omega > 0$. La même relation s'applique au cas de la diffusion cohérente.

Les signaux associées à $I_{\text{inc}}^{\text{qel}}(\mathbf{Q}, t)$ et à $S_{\text{inc}}^{\text{qel}}(\mathbf{Q}, \omega)$ sont des fonctions complexes. Elles dépendent à la fois du temps (ou du transfert d'énergie) et du vecteur d'onde. Il existe plusieurs modèles de translations, rotations à l'échelle moléculaire. Ces modèles sont associées à différentes fonctions complexes pour $I_{\text{inc}}^{\text{qel}}(\mathbf{Q}, t)$ et $S_{\text{inc}}^{\text{qel}}(\mathbf{Q}, \omega)$. Les modèles pertinents dans le cadre de notre étude sont présentés dans le corps du manuscrit. À titre d'exemple, nous présentons le modèle le plus simple de la particule en diffusion translationnelle à longue distance.

Tous les modèles de diffusion à longue distance doivent satisfaire l'équation de diffusion macroscopique qui décrit l'évolution d'un système sous un gradient de concentration (loi de Fick). Cette équation s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial G_{\text{s}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{\text{t}} \nabla^2 G_{\text{s}}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A1.2.9})$$

où $G_S(\mathbf{r}, t)$ est la fonction d'auto-corrélation sur l'espace et le temps (équation (A1.1.19)).

La solution de l'équation différentielle (A1.2.9) est une gaussienne :

$$G_S(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_t T)^{3/2}} e^{-\mathbf{r}^2/4D_t t} \quad (\text{A1.2.10})$$

Le passage dans l'espace réciproque se fait par transformée de Fourier sur l'espace :

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = e^{-D_t \mathbf{Q}^2 t} \quad (\text{A1.2.11})$$

Le facteur de structure dynamique incohérent est obtenu par transformée de Fourier sur le temps, et on aboutit à une lorentzienne :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t \mathbf{Q}^2}{(D_t \mathbf{Q}^2)^2 + \omega^2} \quad (\text{A1.2.12})$$

où D_t est le coefficient de diffusion translationnelle. Le terme $D_t \mathbf{Q}^2$ est la demi-largeur à mi-hauteur (Half Width Half Maximum HWHM en anglais). La notation $L(\omega, D_t \mathbf{Q}^2)$ est utilisée pour désigner cette fonction. La représentation de la demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne quasi-élastique en fonction de \mathbf{Q}^2 est une droite de pente D . On parle de loi en $D\mathbf{Q}^2$.

La dynamique individuelle des atomes d'un système est décrite par la fonction d'auto-corrélation de van Hove qui s'écrit à $t = 0$:

$$G_S(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{A1.2.13})$$

Si après perturbation le système relaxe vers son état d'équilibre initial, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune corrélation entre les positions des atomes diffuseurs à $t = 0$ et $t = +\infty$, la fonction intermédiaire de diffusion se met sous la forme :

$$I_S(\mathbf{Q}, t = +\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_S(\mathbf{r}, t = +\infty) \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{A1.2.14})$$

$I_S(\mathbf{Q}, t = +\infty)$ est le facteur de forme de la portion de l'espace accessible à l'atome. Cette grandeur est indépendante du temps. On peut donc décomposer $I_S(\mathbf{Q}, t)$ en un terme dépendant du temps et un terme indépendant du temps $I_S(\mathbf{Q}, t = +\infty)$. Par T.F., on obtient :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = I_S(\mathbf{Q}, t = +\infty) \cdot \delta(\omega) + S_{\text{inc}}^{\text{qe}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{A1.2.15})$$

$S_{\text{inc}}^{\text{qe}}(\mathbf{Q}, \omega)$ rend compte de l'intensité quasi-élastique au pied du pic élastique $\delta(\omega)$.

L'intensité du pic élastique d'un spectre de diffusion incohérente de neutrons d'une particule soumise à un mouvement de diffusion est étroitement liée au facteur de forme de son espace de confinement. On parle de *facteur de structure élastique incohérent*, EISF (Elastic Incoherent Structure Factor).

On détermine l'EISF expérimentalement par le rapport :

$$\text{EISF}(\mathbf{Q}) = \frac{I^{\text{el}}(\mathbf{Q})}{I^{\text{el}}(\mathbf{Q}) + I^{\text{qe}}(\mathbf{Q})} \quad (\text{A1.2.16})$$

où $I^{\text{el}}(\mathbf{Q})$ et $I^{\text{qe}}(\mathbf{Q})$ sont respectivement les intensités élastique et quasi-élastique. La comparaison de cette grandeur expérimentale avec un EISF issu d'un modèle théorique permet de déterminer la géométrie des mouvements. Une description plus phénoménologique est donnée FIG. A1.2.1.

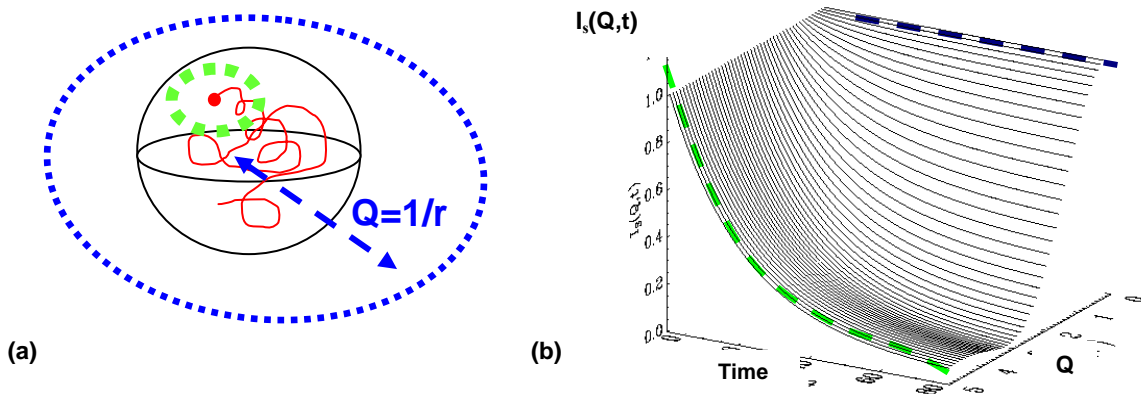


FIG. A1.2.1 : Facteur de Structure Élastique Incohérent : EISF. (a) Considérons une particule (point rouge) soumise à un mouvement de diffusion (trajectoire en rouge) dans un espace de confinement (sphère noire). (b) Représentation de l'évolution en fonction de $I_s(\mathbf{Q},t)$. Quelque soit l'échelle d'observation, à tous les \mathbf{Q} , $I_s(\mathbf{Q},t=0)=1$ car par définition de la fonction d'auto-corrélation, à $t=0$, on connaît la position de la particule. À temps plus longs, si on regarde le système à une échelle très locale (pointillé vert) la particule diffuse et on perd rapidement l'information sur sa position. $I_s(\mathbf{Q},t)$ tend vers zéro. À une échelle plus grande que la sphère de confinement, à tout instant, on connaît la position de la particule à l'intérieur de la sphère et $I_s(\mathbf{Q},t)=1$ (pointillés bleu). À des échelles intermédiaires, $I_s(\mathbf{Q},t)$ est une combinaison linéaire de ces deux situations limites [260].

Dans le cas d'une particule diffusant librement sur une sphère de rayon b , le facteur de structure dynamique incohérent s'écrit en bonne approximation sous la forme [261] :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = B_0(\mathbf{Q}) \cdot \delta(\omega) + (1 - B_0(\mathbf{Q})) \cdot L(\Gamma_r, \omega) \quad (\text{A1.2.17})$$

où D_r est le coefficient de diffusion rotationnel, $B_0(\mathbf{Q}) = j_0(\mathbf{Q}b)^2$ et $L(\Gamma_r, \omega)$ désigne la lorentzienne de mi-largeur à mi-hauteur $\Gamma_r = 2D_r$. Contrairement au cas de la diffusion libre, le fait que la particule soit confinée sur une sphère induit l'existence d'un EISF et donc la présence d'un pic élastique, de plus Γ_r est indépendant de \mathbf{Q} comme tout mouvement de réorientation. De façon générale, on peut réécrire l'expression (A1.2.6) où le facteur de structure dynamique quasi-élastique incohérent se met sous la forme suivante :

$$S_{\text{inc}}^{\text{qe}}(\mathbf{Q}, \omega) = [A_0(\mathbf{Q}) \cdot \delta(\omega) + (1 - A_0(\mathbf{Q})) \cdot L(\mathbf{Q}, \omega)] e^{-\langle u^2 \rangle \mathbf{Q}^2 / 3} \quad (\text{A1.2.18})$$

[260] J.-M. Zanotti, *Journal de Physique IV*, 2005, **130**, 87–113.

[261] V. F. Sears, *Canadian Journal of Physics*, 1966, **44**, 1279-1297.

Annexe 2.

La diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles permet de sonder les propriétés statiques de la matière sur une échelle spatiale allant de quelques dixièmes à quelques dizaines de nanomètres et donc de caractériser des objets de taille comprise entre 1 et 50 nm. Dans son principe, une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles est similaire aux autres expériences de diffusion de rayonnement (rayon X, lumière).

1. Spectromètre de DNPA

L'expérience consiste à envoyer, sur un échantillon, un faisceau collimaté de neutrons monochromatiques. Les neutrons diffusés sont mesurés par un détecteur en fonction de leur angle de diffusion. Les détecteurs sont soit un croisement de fils horizontaux et verticaux (détecteurs XY), soit des anneaux (détecteur centré) qui sont placés dans une atmosphère de BF_3 . Ce gaz capte les neutrons et réémet un gamma créant une différence de potentiel entre les fils qui assure la détection des neutrons diffusés. Un schéma d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles est présentée FIG. A2.1.1.

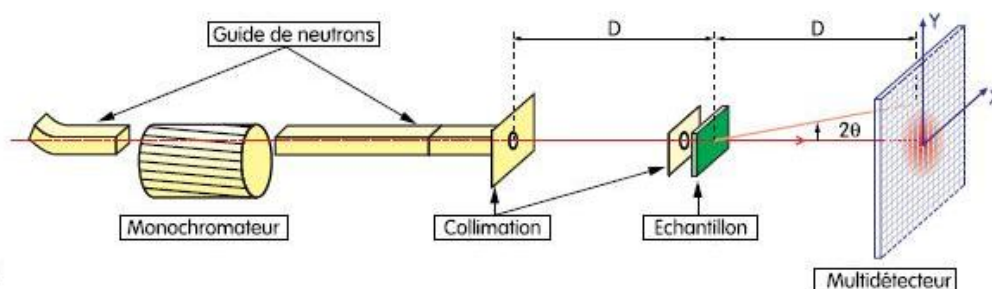


FIG. A2.1.1 : Schéma d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles [262].

L'intensité diffusée est étudiée en fonction du vecteur de diffusion \mathbf{Q} . On suppose une diffusion élastique : les ondes incidentes et diffusées ont la même longueur d'onde. Le vecteur de diffusion est relié à l'angle de diffusion 2θ et à la longueur d'onde λ par :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (\text{A2.1.1})$$

Pour accéder à différentes valeurs de Q , on fait varier soit la distance échantillon détecteur soit la longueur d'onde. Les longueurs d'onde sont généralement comprises entre 4 et 25 Å et les distances entre 1 m et 7 m. Les valeurs extrêmes accessibles sont de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ à 0.5 \AA^{-1} . Il est nécessaire d'utiliser plusieurs configurations (longueur d'onde et distance), pour avoir accès à une gamme de vecteur d'onde suffisamment étendue.

[262] www-llb.cea.fr, plaquette du laboratoire.

2. Intensité diffusée en DNPA

Lorsque qu'un neutron interagit avec un atome, l'onde est diffusée dans toutes les directions et devient sphérique. La probabilité que le neutron soit diffusé est proportionnelle à la section efficace de diffusion σ . La section efficace $\sigma = 4\pi b^2$, avec b la longueur de diffusion de l'atome, caractérise la portée des interactions entre les neutrons et l'atome. Dans le cas de la diffusion des rayons X ou de la lumière, la longueur de diffusion est une propriété du cortège électronique des atomes. Dans le cas des rayons X, $b=Z.r_e$, où Z est le numéro atomique et r_e le rayon de l'électron. Dans le cas des neutrons, l'interaction est nucléaire et la longueur de diffusion dépend de l'isotope.

Dans une expérience de DNPA, on se place dans le cadre de l'approximation statique, on s'intéresse donc à la section efficace de diffusion intégrée en énergie :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \int \frac{d^2\sigma(\mathbf{Q})}{d\Omega d\omega} d\omega \quad (\text{en cm}^2) \quad (\text{A2.2.1})$$

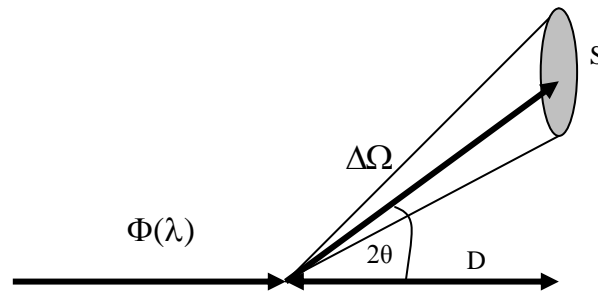


FIG. A2.2.1 : Schéma d'une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles. L'intensité diffusée à l'angle 2θ est le produit de la section efficace différentielle de diffusion ($d\sigma/d\Omega$), du flux $\Phi(\lambda)$ du faisceau incident et de l'angle solide $\Delta\Omega=S/D^2$, D étant la distance échantillon détecteur et S l'aire du compteur (d'après [263]).

L'intensité $I(\mathbf{Q})$, diffusée à l'angle de diffusion 2θ et mesurée à une distance D de l'échantillon (FIG. A2.2.1), s'exprime en fonction du flux de faisceau incident Φ d'intensité I_0 , de l'angle solide $\Delta\Omega=S/D^2$, S étant la surface du compteur, et de la section efficace différentielle de diffusion [263,264] :

$$I(\mathbf{Q}) = \Phi \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \Delta\Omega = \frac{I_0}{D^2} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \quad (\text{en s}^{-1}) \quad (\text{A2.2.2})$$

On définit aussi la section efficace de diffusion différentielle par unité de volume :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \quad (\text{en cm}^{-1}) \quad (\text{A2.2.3})$$

[263] J.-P. Cotton, *Journal de Physique IV*, 1999, **9**, 21-49.

[264] P. Linder and T. Zemb, *Neutrons, X-rays and Light: scattering methods applied to soft condensed matter*, ED. North Holland Delta Series, (2002).

$$I(\mathbf{Q}) = \Phi \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \Delta\Omega V \quad (\text{en s}^{-1}) \quad (\text{A2.2.4})$$

Pour un ensemble de n noyaux du même élément ayant plusieurs isotopes, la section efficace différentielle de diffusion qui représente la probabilité de trouver un atome de longueur de diffusion b_i et un autre atome de longueur de diffusion b_j séparés de $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$, s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{ij}^n b_i b_j \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} \rangle \quad (\text{A2.2.5})$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = n b_{\text{incoh}}^2 + b_{\text{coh}}^2 \sum_{ij}^n \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} \rangle \quad (\text{A2.2.6})$$

Le premier terme est associé à la section efficace de diffusion incohérente $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi b_{\text{inc}}^2$ et provient des fluctuations d'isotopes et de spins pour un même élément. Cette diffusion est indépendante du vecteur de diffusion et n'intervient ici que comme un bruit de fond isotrope qu'il faudra soustraire. Le second terme, la diffusion cohérente, rend compte des corrélations spatiales entre objets diffusants du système. On ne s'intéressera par la suite qu'à la section efficace différentielle de diffusion cohérente :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = b_{\text{coh}}^2 \sum_{ij}^n \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} \rangle = b_{\text{coh}}^2 S_{aa}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.2.7})$$

Pour un ensemble de N entités comportant chacune n atomes, on généralise les relations (A2.2.6) et (A2.2.7) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{\alpha}^N n b_{\text{incoh}}^2 + \sum_{\alpha\beta}^{NN} \langle b_{\text{coh}}^{\alpha} \rangle \langle b_{\text{coh}}^{\beta} \rangle \sum_{ij}^{nn} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}^{\alpha_j}} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}^{\beta_i}} \rangle \quad (\text{A2.2.8})$$

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{\alpha\beta}^{NN} b_{\text{coh}}^{\alpha} b_{\text{coh}}^{\beta} S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.2.9})$$

Si l'on considère, une espèce a constituée de n diffuseurs identiques de volume v_a , diluée dans un solvant s , on définit la densité de longueur de diffusion ρ :

$$\rho_a = \frac{1}{v_a} \sum_{k \in a} b_k \quad (\text{A2.2.10})$$

On définit la longueur de contraste k de l'espèce a par rapport au solvant et le terme de contraste $\Delta\rho$ entre l'espèce a et le solvant. La section efficace différentielle de diffusion cohérente dans un système binaire incompressible s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = v_a^2 [\rho_a - \rho_s]^2 \sum_{ij}^n \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} \rangle \quad (\text{A2.2.11})$$

$$\left(b_a - b_s \frac{v_a}{v_s} \right)^2 = v_a^2 [\rho_a - \rho_s]^2 = v_a^2 (\Delta\rho)^2 = k^2 \quad (\text{A2.2.12})$$

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = v_a^2 [\rho_a - \rho_s]^2 S_{aa}(\mathbf{Q}) = k^2 S_{aa}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.2.13})$$

De façon similaire, l'expression (A2.2.9) se généralise :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{\alpha\beta}^{\text{NN}} k_\alpha k_\beta S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.2.14})$$

3. Traitements des données

Une fois l'acquisition effectuée, un traitement des données brutes est nécessaire afin d'obtenir une intensité absolue de l'intensité diffusée : la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume ($d\Sigma/d\Omega$) (exprimée en cm^{-1}) en fonction du vecteur de diffusion \mathbf{Q} (exprimé en \AA^{-1}). En adaptant l'équation (A2.2.4), l'intensité diffusée aux petits angles ($\theta \leq 10^\circ$) par un échantillon peut s'écrire :

$$I(\mathbf{Q}) = \Phi \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) \Delta\Omega E A e_p T = C(\lambda) \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) e_p T \quad \text{en } s^{-1} \quad (\text{A2.3.1})$$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{I(\mathbf{Q})}{C(\lambda) e_p T} \quad \text{en } \text{cm}^{-1} \quad (\text{A2.3.2})$$

avec E l'efficacité des détecteurs, A la section d'ouverture du faisceau incident, e_p l'épaisseur de l'échantillon et T sa transmission [264,265]. La transmission est le rapport de l'intensité transmise par l'intensité incidente :

$$T(\lambda) = \frac{I_{\text{trans}}(\lambda)}{I_{\text{incid}}(\lambda)} = \exp(-\mu(\lambda)e_p) \quad (\text{A2.3.3})$$

μ étant le coefficient d'atténuation apparent dû à l'absorption réelle, liée à la capture des neutrons, et à l'atténuation résultante de la diffusion. L'intensité diffusée est constituée d'un terme $C(\lambda)$ qui est une constante d'appareil définie par la configuration expérimentale, les autres termes de l'expression sont spécifiques à l'échantillon.

Il est donc nécessaire de faire plusieurs corrections avant d'obtenir le signal en intensité absolue. L'intensité mesurée I_{exp} est normalisée par sa transmission T_{exp} et son épaisseur. Il est nécessaire de soustraire également la diffusion des cellules de mesures utilisées. Le signal est ensuite normalisé par l'efficacité des détecteurs E qui s'évalue par la mesure d'un incohérent pur (tel que l'eau légère, une plaque de plexi) dont la diffusion est constante à tous les vecteurs de diffusion. Une telle normalisation est indispensable car elle permet de corriger les données des variations d'efficacité des différents détecteurs. Comme le spectre

[265] P. Calmettes, *Journal de Physique IV*, 1999, **9**, 83-93.

de diffusion est normalisé par celui d'un diffuseur incohérent, il est nécessaire de mesurer la section efficace différentielle par unité de volume de cette référence et on aboutit à l'expression :

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ech}}(\mathbf{Q}) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{plexi}}(\mathbf{Q}) \frac{\frac{I_{\text{exp}}(\mathbf{Q})}{e_p T_{\text{exp}}} - \frac{I_{\text{CV}}(\mathbf{Q})}{e_p T_{\text{cv}}}}{\frac{I_{\text{plexi}}(\mathbf{Q})}{e_{\text{plexi}} T_{\text{plexi}}}} \quad \text{en cm}^{-1} \quad (\text{A2.3.4})$$

Il faut également tenir compte de l'atténuation du faisceau direct. Il s'agit de mesurer le spectre de diffusion d'un graphite (ou d'un téflon) atténué et non atténué. Le facteur d'atténuation F_a est le rapport des deux spectres de diffusion. L'intensité du faisceau direct s'écrit alors :

$$I_{\text{FD}}(\mathbf{Q}) = F_a A \Phi \quad (\text{A2.3.5})$$

D'après les expressions (A2.3.1) et (A2.3.5), on déduit donc :

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{plexi}}(\mathbf{Q}) = \frac{I_{\text{plexi}}(\mathbf{Q})}{e_{\text{plexi}} T_{\text{plexi}}} \left[\frac{F_a D^2}{S I_{\text{FD}}} \right] \quad (\text{A2.3.6})$$

Remarque : dans les représentations graphite, on utilise $I(\mathbf{Q})$ pour désigner l'intensité absolue au lieu de $(d\Sigma/d\Omega)$.

4. Facteur de forme et facteur de structure

Considérons un polymère de masse molaire M , dispersé dans un milieu continu (matrice ou solvant) de volume V . Ce polymère est constitué d'un ensemble de n chaînes de polymère. Chaque chaîne est constituée de N monomères de masse moléculaire m et de volume élémentaire v . On note ρ_m la masse volumique associée du monomère, b la longueur de diffusion du monomère (somme des longueurs de diffusion des différents éléments constituant le monomère). On note N_a le nombre d'Avogadro. La densité de longueur de diffusion s'exprime à partir de l'équation (A2.2.10) selon l'expression :

$$\rho = \frac{1}{v} b_{\text{coh}} = \frac{N_a \cdot \rho_m}{m} b_{\text{coh}} \quad (\text{A2.4.1})$$

Dans l'expression de la section efficace différentielle de diffusion, on peut séparer les termes dus aux interférences entre diffuseurs appartenant au même objet (facteur de forme $P(\mathbf{Q})$) et les interférences entre diffuseurs d'objets différents (facteur de structure inter-objet $Q(\mathbf{Q})$). L'expression (A2.2.11) se réécrit alors sous la forme suivante [263,266,267,268] :

[266] M. Rawiso, *Journal de Physique IV*, 1999, **9**, 147-195.

[267] D. Lairez and J. Pelta, *Journal de Physique IV*, 2005, **9**, 39-62.

[268] L. Auvray and A. Brûlet, *Collection SFN*, 2007, **8**, 179-205.

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \sum_{\alpha,\beta}^{n,n} \sum_{ij}^{N,N} \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j^\alpha} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^\beta} \right\rangle \quad (\text{A2.4.2})$$

$$P(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij}^{N,N} \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j^\alpha} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^\alpha} \right\rangle \quad (\text{A2.4.3})$$

$$Q(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij}^{N,N} \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j^\alpha} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^\beta} \right\rangle \quad (\text{A2.4.4})$$

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot n \cdot N^2 \cdot (P(\mathbf{Q}) + n \cdot Q(\mathbf{Q})) \quad (\text{A2.4.5})$$

Dans le cas particulier, de n particules centrosymétriques (N diffuseurs élémentaires par particule) de volume v dispersées dans un milieu homogène avec une fraction volumique x , la section efficace différentielle de diffusion cohérente peut se mettre sous la forme du produit des informations sur la forme (facteur de forme : $P(\mathbf{Q})$) et sur l'organisation de ces particules (facteur de structure : $S(\mathbf{Q})$). On peut écrire l'équation (A2.4.5) de la façon suivante :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = n \cdot N^2 \cdot v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(\mathbf{Q}) \cdot S(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.4.6})$$

Dans un système dilué, il n'y a pas de corrélations entre diffuseurs élémentaires appartenant à des objets différents. L'intensité diffusée se simplifie :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot n \cdot N^2 \cdot P(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.4.7})$$

Finalement, l'intensité diffusée en intensité absolue peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{v^2}{V} (\Delta\rho)^2 \cdot n \cdot N^2 \cdot P(\mathbf{Q}) = \frac{M}{N_a \cdot \rho_m} (\Delta\rho)^2 \cdot x \cdot P(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.4.8})$$

Deux échelles spatiales peuvent être considérées suivant que l'on mesure des distances moyennes supérieures ou inférieures au rayon de giration du polymère. On rappelle que le rayon de giration (R_G) est défini comme la longueur quadratique et caractérise la dimension globale d'un objet. Dans l'espace réciproque, on définit le domaine de Guinier ($Q \cdot R_G \ll 1$) et le domaine asymptotique ($Q \cdot R_G > 1$) [263,266,267,268]. Dans le domaine de Guinier, le facteur de forme $P(\mathbf{Q})$ s'écrit :

$$P(\mathbf{Q}) = \exp\left(-\mathbf{Q}^2 \cdot \frac{R_G^2}{3}\right) \quad (\text{A2.4.9})$$

Dans le domaine asymptotique, $P(\mathbf{Q})$ varie comme $Q^{-\alpha}$, l'exposant α permet d'identifier la forme de l'objet. Les valeurs expérimentales de α peuvent être comparées aux valeurs déduites de formes analytiques de $P(\mathbf{Q})$ calculés pour différents modèles (chaîne gaussienne, polymère à volume exclu, bâton, disque...).

La chaîne idéale ou chaîne gaussienne est la description la plus simple de la conformation d'un polymère (celle d'une marche aléatoire de N pas de longueur l). Le facteur de forme est la fonction de Debye :

$$P(\mathbf{Q}) = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) \quad \text{avec } X = \mathbf{Q}^2 \cdot R_g^2 = \mathbf{Q}^2 \cdot \frac{N \cdot \ell^2}{6} \quad (\text{A2.4.10})$$

Un polymère à volume exclu, modèle plus réaliste, n'a pas de facteur de forme analytique mais dans le domaine intermédiaire son facteur de forme varie en $Q^{-1.7}$.

En pratique, si la chaîne est gaussienne, la mesure du rayon de giration faite dans le domaine de Guinier, permet de déterminer la longueur de persistance l_p :

$$R_g^2 = \frac{l_p}{3 \cdot M_L} M \quad \text{avec} \quad M_L = \frac{M}{L} \quad (\text{A2.4.11})$$

avec L la longueur de la chaîne. La longueur de persistance permet de distinguer les polymères flexibles ($l_p/L \ll 1$) ou rigides ($l_p/L \gg 1$).

5. Méthodes de variation de contraste en DNPA

La spécificité de la diffusion de neutrons réside dans la possibilité de modifier le contraste entre les différents constituants d'un système.

5.1. Variation de contraste

Le principe de la variation de contraste consiste à remplacer un noyau par son isotope et elle concerne principalement le couple H/D dont les longueurs de diffusion sont respectivement $b_H = -3.74 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ et $b_D = 6.67 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$. On procède généralement à la variation du contraste du solvant. Par mélange de deux solvants isotopiques, on peut faire varier la longueur de diffusion (moyenne) du solvant :

$$b(x_D) = x_D b_D + (1 - x_D) b_H \quad (\text{A2.5.1})$$

avec x_D la fraction volumique de solvant deutéré qui peut varier entre 0 et 1.

Quant elle est employée dans le cas de systèmes binaires (particules dans un solvant), cette technique permet, par exemple, de déterminer expérimentalement la longueur de diffusion de l'une des composantes du système. La méthode consiste à réaliser plusieurs mélanges de solvants jusqu'à éteindre le signal cohérent. La composition pour laquelle $b_{\text{solvant}} = b_{\text{particule}}$ (i.e. $\Delta\rho = 0$) est appelée composition de matching.

5.2. Marquage isotopique : application aux fondus de polymères.

Un mélange incompressible d'objets identique ne diffuse pas. Un intérêt majeur de la diffusion de neutrons est de pouvoir créer, par substitution isotopique, un contraste au sein d'un tel système. Un moyen possible est de substituer par exemple des protons par des deutériums.

Dans le cas d'un polymère en volume, on considère ainsi un mélange de chaînes hydrogénées et de chaînes deutérées (fraction volumique x_d de chaînes deutérées (b_h et b_d les longueurs de diffusion). La section efficace de diffusion différentielle s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = (b_h - b_d)^2 \cdot x_d \cdot n \cdot N^2 \cdot (P(\mathbf{Q}) + n \cdot Q(\mathbf{Q})) \quad (\text{A2.5.2})$$

En supposant que $P(\mathbf{Q})$ et $Q(\mathbf{Q})$ ne dépendent pas du marquage (pas d'effet isotopique sur la structure), on écrit la même relation en considérant la fraction $(1 - x_d)$ d'objets non marqués :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = (b_h - b_d)^2 \cdot (1 - x_d) \cdot n \cdot N^2 \cdot (P(\mathbf{Q}) + n \cdot Q(\mathbf{Q})) \quad (\text{A2.5.3})$$

$$P(\mathbf{Q}) = -n \cdot Q(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.5.4})$$

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = (b_h - b_d)^2 \cdot x_d \cdot (1 - x_d) \cdot n \cdot N^2 \cdot P(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.5.5})$$

Finalement, l'intensité diffusée s'exprime sous la forme suivante [269] :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{M \cdot N_a \cdot \rho_m}{m^2} (b_h - b_d)^2 \cdot x_d \cdot (1 - x_d) \cdot P(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.5.6})$$

L'intensité est maximale pour une fraction de 50 % de chaîne marquée. Mais quelque soit la fraction en chaîne marquée, l'intensité diffusée ne mesure que le facteur de forme d'une seule chaîne au milieu des autres. La DNPA associée à la technique de marquage sélectif est la seule technique qui permet de déterminer le facteur de forme de polymères à l'état fondu.

5.3. Contraste moyen nul : applications aux systèmes confinés

Dans le cas d'un système à trois composants (2 objets et un solvant ou une matrice), l'intensité diffusée résulte de trois facteurs de structures partiels. À partir de l'expression (A2.2.14) l'intensité diffusée se met sous la forme :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = k_1^2 S_1(\mathbf{Q}) + k_2^2 S_2(\mathbf{Q}) + 2k_1 k_2 S_{12}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.5.7})$$

avec k les longueurs de contraste définies à l'expression (A2.2.14) et les $S(\mathbf{Q})$ les facteurs de structures partiels des différentes espèces.

[269] J.-P. Cotton and F. Hardouin, *Progress in Polymer Science*, 1997, **22**, 795-828.

La détermination des facteurs de forme et des interactions nécessite d'effectuer plusieurs expériences ou l'on variera ou annulera le contraste des objets.

La méthode de contraste moyen nul consiste à effectuer un mélange de solvant H et D tel que la moyenne de la densité de longueur de diffusion du solvant soit égale à celle de la moyenne de l'objet. Cette technique ne nécessite qu'une seule mesure.

Considérons un mélange de polymère H/D confiné dans une matrice (solvant) poreuse. Ce cas est similaire à celui d'une solution de n objets semblables dont une fraction x_D est marquée. On écrit les facteurs de structures partiels :

$$\begin{aligned} S_{DD}(\mathbf{Q}) &= nx_D P(\mathbf{Q}) + n^2 x_D^2 Q(\mathbf{Q}) \\ S_{HH}(\mathbf{Q}) &= n(1-x_D)P(\mathbf{Q}) + n^2(1-x_D)^2 Q(\mathbf{Q}) \\ S_{DH}(\mathbf{Q}) &= n^2(1-x_D)^2 x_D^2 Q(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (\text{A2.5.8})$$

On en déduit :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = k_H^2 S_{HH}(\mathbf{Q}) + k_D^2 S_{DD}(\mathbf{Q}) + 2k_H k_D S_{HD}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.5.9})$$

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = n(x_D k_D^2 + (1-x_D)k_H^2)P(\mathbf{Q}) + n^2(x_D k_D + (1-x_D)k_H)^2 Q(\mathbf{Q}) \quad (\text{A2.5.10})$$

L'intérêt de cette méthode est d'annuler la contribution du terme d'interaction, l'intensité diffusée ne dépend que du facteur de forme de l'objet :

$$x_D k_D + (1-x_D)k_H = x_D v_D [\rho_D - \rho_s] + (1-x_D) v_H [\rho_H - \rho_s] = 0 \quad (\text{A2.5.11})$$

On peut faire varier soit la composition du solvant, soit la fraction d'objets marqués. Dans le cas où les objets sont confinés dans une matrice, la condition (A2.5.11) est remplie pour :

$$x_D = \frac{[\rho_H - \rho_s]}{[\rho_D - \rho_H]} \quad (\text{A2.5.12})$$

Annexe 3.

La diffraction de neutrons

La diffraction de neutrons sur un monocristal ou sur échantillon polycristallin (ou de poudre) est une technique très utilisée pour déterminer la structure cristalline d'un composé. Dans son principe, la diffraction de neutrons est identique à la DNPA. L'expérience consiste à envoyer sur un échantillon placé en transmission un faisceau de neutrons monochromatique et d'enregistrer l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Un schéma de diffractomètre (2 axes) est présenté FIG. A3.1.

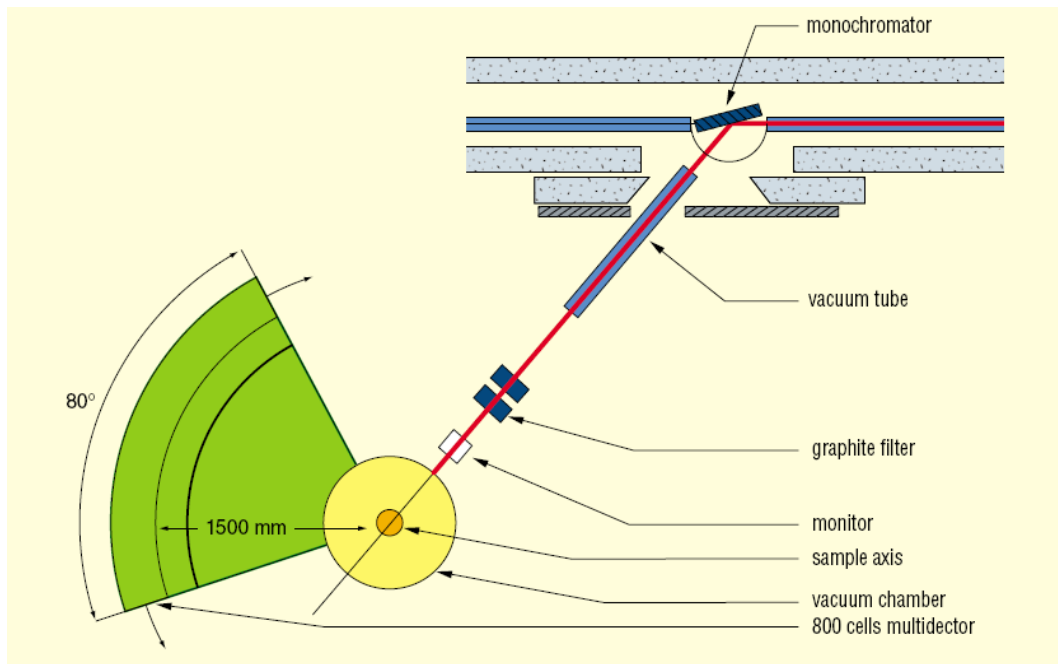


FIG. A3.1 : Schéma d'un diffractomètre de poudre (G 4.1 LLB) [262].

L'intensité diffusée est ensuite étudiée en fonction du vecteur de diffusion. $I(\mathbf{Q})$ fournit une information sur l'arrangement spatial tridimensionnel des atomes dans la maille et permet de déterminer la structure cristalline de l'échantillon.

De façon similaire à la DNPA, on suppose une diffusion élastique. Le vecteur de diffusion est relié à l'angle de diffusion 2θ et à la longueur d'onde λ par l'expression (A2.4.1) et l'intensité diffusée en intensité absolue est la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume (équation (A2.4.4)).

Pour un cristal composé de n mailles de N atomes, la section efficace différentielle de diffusion s'écrit alors de façon similaire à l'expression (A2.4.9) :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{\alpha,\beta}^{n,n} \langle \mathbf{b}_{\text{coh}}^{\alpha} \rangle \langle \mathbf{b}_{\text{coh}}^{\beta} \rangle \sum_{ij}^{N,N} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j^{\alpha}} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^{\beta}} \rangle \quad (\text{A3.1})$$

Cette expression se simplifie pour des objets centrosymétriques (A2.4.6) :

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = n N^2 \overline{b_{\text{coh}}}^2 S(\mathbf{Q}) P(\mathbf{Q}) \quad (\text{A3.2})$$

$$P(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij}^{N,N} \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j^\alpha} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i^\alpha} \right\rangle \quad (\text{A3.3})$$

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{n} \sum_{\alpha h, \beta k}^{n,n} \left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_h^\alpha} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_k^\beta} \right\rangle = \frac{1}{n} |F_{hkl}| \quad (\text{A3.4})$$

avec $P(\mathbf{Q})$ le facteur de forme et $S(\mathbf{Q})$ le facteur de structure, les indices h et k font références aux centres de gravités des objets. $P(\mathbf{Q})$ intervient dans l'élargissement des raies lorsque la taille des cristallites est faible (inférieure à 1 μm). $|F_{hkl}|$ est appelé également facteur de structure et correspond à l'amplitude diffusée par l'ensemble des atomes de la maille.

Pour un cristal périodique parfait, la fonction de diffusion n'est non nulle que pour certaines valeurs du vecteur de diffusion respectant la condition dite de Bragg. Les conditions de diffraction se produisent si un vecteur \mathbf{H} du réseau réciproque satisfait les équations de Laue:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= h\mathbf{x}^* + k\mathbf{y}^* + l\mathbf{z}^* \\ \mathbf{R} &= r_x\mathbf{x}^* + r_y\mathbf{y}^* + r_z\mathbf{z}^* \end{aligned} \quad (\text{A3.5})$$

L'exposant $*$ correspond au réseau réciproque. Les nombres entiers h , k et l sont les indices de Miller ou indices associés à chacune des taches de diffraction. $|F_{hkl}|$ s'écrit alors :

$$|F_{hkl}| = \sum_i^n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} = \sum_i^n e^{2\pi i\mathbf{H}\cdot\mathbf{R}_i} \quad (\text{A3.6})$$

Annexe 4.

La diffusion de Rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont les longueurs d'ondes vont d'environ 10^{-2} à 10^2 Å, mais ceux utilisés pour étudier la structure des matériaux ont une gamme de longueurs d'onde plus étroites autour de 0.5 à 2.5 Å. Ces valeurs sont de l'ordre de la distance entre atomes dans la matière condensée. La diffusion de rayons X permet ainsi d'explorer la matière en sondant une gamme de vecteur d'onde similaire à la diffusion de neutrons. Ces deux techniques permettent d'obtenir des informations sur la structure, l'ordre et la composition des matériaux.

1. Comparaison des diffusions de neutrons et de rayons X

Dans leurs principes, les diffusions de neutrons et de rayons X sont très similaires et leur formalisme est proche. Ces techniques se différencient cependant sur plusieurs points parmi lesquels on peut citer les gammes d'espace sondés, les durées d'expériences ou encore la nature des interactions. Le Tableau A4.1 donne en quelques points des éléments de comparaison entre les deux techniques.

Tableau A4.1 : comparaison des particularités de la diffusion de neutrons et de la diffusion des rayons X.

	Neutrons	Rayons X
Source	Réacteur nucléaire - Flux moyen. Echelle d'énergie : le meV.	Rayonnement synchrotron : très intense. Echelle d'énergie : le keV.
Absorption	Faible et dépend de l'isotope. Mesures en volume. Application : neutronographie.	Forte (Z^4). Mesures sur petits échantillons. Mais information fourni au voisinage des seuils d'absorption. Application : EXAFS
Interaction	Avec les noyaux. Elle dépend de l'isotope et de l'état de spin nucléaire. Possibilité de variation de contraste	Avec les électrons. Proportionnelle à Z (problème de contraste).
Interaction magnétique	Forte. Interagi avec les spins des électrons non appariés. Utilisation de neutrons polarisés ou non.	Faible. N'interagi pas directement le spin.
Résolution	Moyenne en longueur d'onde. Bonne ou très bonne en énergie. Nombreuses possibilités de mesures en diffusion inélastique.	Excellente en longueur d'onde, mais pas en énergie. Information généralement intégrée en énergie. Accès très réduit aux propriétés dynamiques.

Contrairement aux neutrons, l'énergie des photons issus des synchrotrons est très élevée, de l'ordre de 10^4 eV, pouvant parfois endommager les échantillons. La durée de mesure en diffusion de rayons X est généralement plus courte que pour la diffusion de neutrons, mais il faut tenir compte du contraste entre les densités électroniques des constituants.

2. La diffusion de Rayons X aux petits angles

Le principe général d'une expérience de diffusion de rayons X aux petits angles est similaire à celui des neutrons. L'expérience consiste à envoyer, sur l'échantillon, un faisceau collimaté de photons monochromatiques. Les photons sont ensuite diffusés par l'échantillon dans plusieurs directions et mesurés par un détecteur en fonction de leur angle de diffusion. La représentation schématique d'un spectromètre de DXPA est présentée Fig. A4.2.

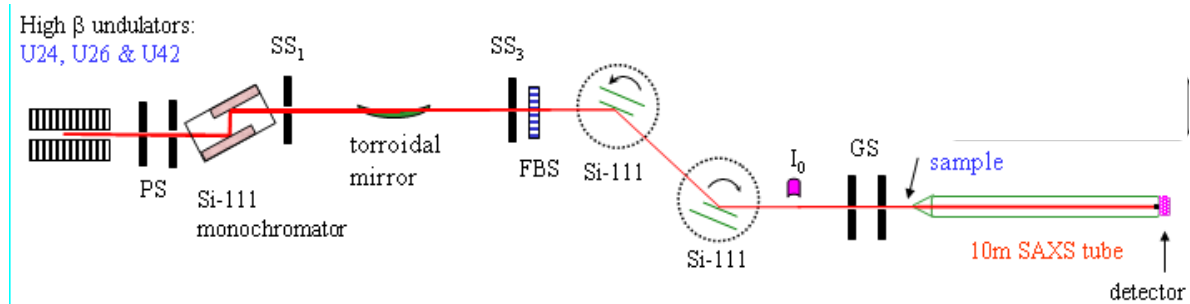


FIG. A4.2 : Schéma d'un spectromètre de DXPA (ID2 ESRF) [270]. Les ondulateurs U24, U26 et U42 fournissent un flux de photon élevé avec une faible divergence. Seule la partie centrale de l'ondulateur est utilisée. L'optique est constituée d'un monochromateur et d'un miroir focalisant. La taille standard d'un faisceau est de l'ordre de $200 \mu\text{m} * 400 \mu\text{m}$ avec une divergence de l'ordre de $20 \mu\text{rad} * 40 \mu\text{rad}$.

Dans le cadre de l'approximation statique, la diffusion cohérente est une diffusion élastique dans le sens où il n'y a aucun échange d'énergie entre le photon et l'électron et donc conservation de la longueur d'onde et de la phase. C'est cette diffusion qui est intéressante dans le cas de la détermination de structures.

Dans le cas général, où un faisceau de rayons x, de flux initial Φ_0 , éclaire une particule placée à une distance D du détecteur. La section efficace de diffusion différentielle pour un faisceau non polarisé s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = r_e^2 P(\theta) \quad (\text{A4.2.1})$$

$$r_e = \frac{e^2}{mc^2} \quad (\text{A4.2.2})$$

[270] <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SCMatter/ID02/BeamlineLayout>

avec m la masse de la particule, e sa charge, c la vitesse de la lumière et 2θ l'angle de diffusion. r_e est le *rayon classique* de la particule [271]. Le facteur $P(\theta)$ est appelé le facteur de polarisation. L'expression du facteur de polarisation écrite ici n'est valable que dans le cas où le faisceau incident n'est pas polarisé. Ce n'est pas le cas du faisceau issu d'un synchrotron qui est lui fortement polarisé.

L'équation (A4.2.2) est valable aussi bien pour des électrons que pour des noyaux. Comme la section efficace de diffusion varie en $1/m^2$, on peut négliger la diffusion des noyaux, leur masse étant significativement supérieure à celle des électrons. Seuls les électrons diffusent dans une expérience de diffusion de rayons X.

On définit également la longueur de diffusion d'un électron :

$$b_e = r_e (P(\theta))^{1/2} \quad (\text{A4.2.3})$$

La section efficace de diffusion (cohérente) d'un ensemble de n atomes s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = A_0^2 b_e^2 f(\mathbf{Q})^2 \sum_{ij}^n \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} \rangle \quad (\text{A4.2.4})$$

avec $f(\mathbf{Q})$ le facteur de diffusion atomique, A_0 est l'amplitude du faisceau incident [271].

L'expression (A4.2.4) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = K^2 f(\mathbf{Q})^2 S_{aa}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A4.2.5})$$

Sous cette forme, l'expression de la section efficace de diffusion en rayons X est analogue à celle de l'expression (A2.4.8) de la section efficace de diffusion pour les neutrons. Les relations établies dans le cas de la diffusion de neutrons aux petits angles (Annexe 2) peuvent donc être utilisées pour la diffusion de rayons X à petits angles

[271] R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, USA (2000).

.

Annexe 5. Principe du Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses qui permet d'avoir accès rapidement aux informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Il présente de nombreux avantages parmi lesquels on peut citer son utilisation simple, une préparation rapide des échantillons, une grande souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, ou encore la possibilité de faire de la microanalyse.

Le fonctionnement du MEB (FIG. A5.1) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des électrons avec l'échantillon.

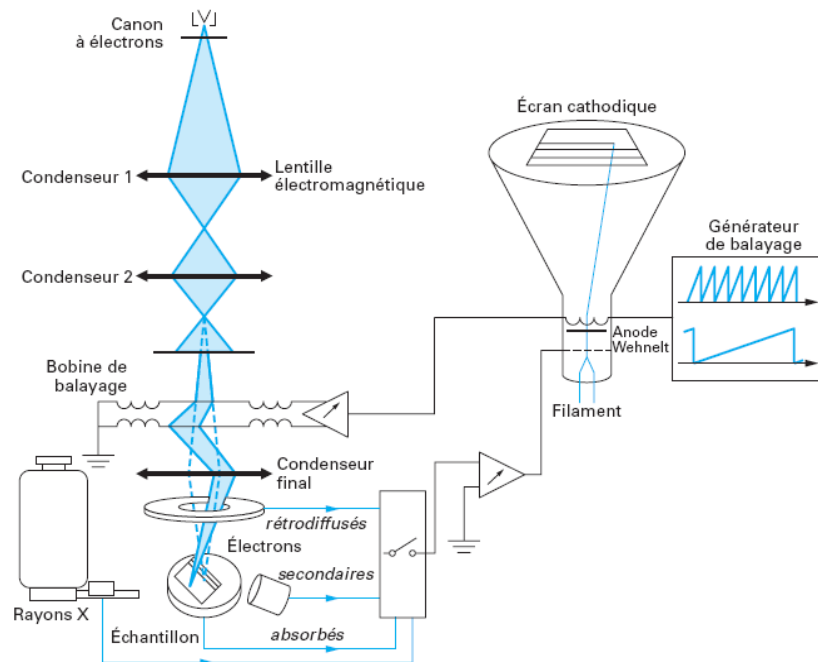


FIG. A5.1 : Schéma d'un MEB [272].

Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" dont le volume dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

FIG. A5.2 décrit les radiations pouvant être émises simultanément lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon et qui rendent possible l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

[272] H. Paqueton and J. Ruste, Techniques de l'ingénieur – Analyse et caractérisation, **P-865v2**, 1-16.

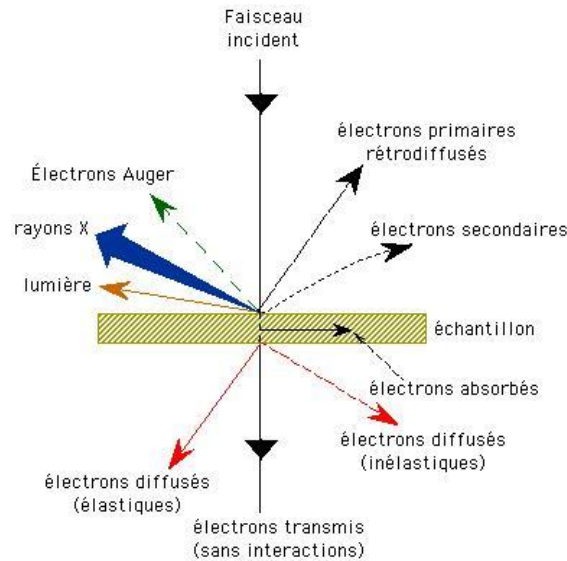


FIG. A5.2 : Signaux produits par l'interaction d'un faisceau primaire avec un échantillon [273].

Les principales interactions électron/matière sont les suivantes :

- *les électrons rétrodiffusés* d'énergie comparable à celle des électrons incidents sont issus du choc élastique entre un électron incident et un atome de l'échantillon et sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Leur sensibilité topographique est faible.
- *les électrons secondaires* sont éjectés lors du passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant une ionisation par éjection de cet électron. Seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (<10 nm) peuvent être diffusés hors de l'échantillon. Les électrons secondaires sont sensibles à la moindre variation topographique.
- *l'émission d'un photon X* permet à un atome ionisé de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome est éjecté, un électron d'une couche externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces couches émet d'un photon X d'énergie caractéristique à chaque élément. Ces photons sont analysés suivant leurs énergies (EDX) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour déterminer la composition de l'échantillon.
- *les électrons Auger*, de très faible énergie, sont étudiés que dans des conditions d'ultra-vide.
- *les photons visibles* (cathodoluminescence) sont spécifiques de certains matériaux.

L'interaction électron/matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface. Elles sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur. Dans le cas d'un isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective. Il est alors nécessaire de déposer une couche mince de métal à la surface.

[273] www.mssmat.ecp.fr

Une solution alternative, est d'utiliser un MEB à « émission de champ » (FEG - *Field Emission Gun*) qui permet, par rapport aux sources thermoélectroniques (filament de tungstène), d'améliorer considérablement la brillance d'un facteur cent à mille. Le principe consiste à appliquer un champ électrique très intense en pointe de cathode pour extraire ou amplifier l'extraction des électrons. Ces pointes d'émission sont plus coûteuses et nécessitent un vide encore plus poussé avec une stabilité d'émission plus faible. Il existe plusieurs techniques qui permettent d'obtenir un meilleur compromis brillance/stabilité. On peut citer les canons à effet « Schottky » dont le principe consiste à diminuer le travail de sortie des électrons par l'application d'un très fort champ électrique au niveau de la cathode qui est constituée d'une pointe très fine en tungstène, revêtue d'un film d'oxyde de zirconium ZrO et dont le travail de sortie est plus faible (2.7 eV) que celui du tungstène (4.5 eV). La brillance obtenue est légèrement affectée mais la stabilité d'émission est améliorée et l'intensité électronique peut être rendue très supérieure. Ils permettent donc d'observer des échantillons isolants avec des tensions et des courants très faibles tout en conservant une bonne résolution.

Annexe 6.

Spectromètres pour l'étude du comportement dynamique

Plusieurs techniques sont disponibles pour étudier le comportement dynamique d'un échantillon en matière molle et en matière condensée. Ces techniques se distinguent par le type de fonction de diffusion mesurée, la manière dont sont mesurés les transferts d'énergie et les fenêtres d'énergie accessibles. Ces techniques sont regroupées en trois catégories : le temps de vol (TOF), la rétrodiffusion (BS) et l'écho de spin (NSE). Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes concentrés sur les techniques de temps de vol et de spin-écho.

Le domaine spatial naturel pour les données en diffusion de neutrons est l'espace réciproque (caractérisé par son vecteur d'onde \mathbf{Q}), alors que le domaine de temps peut être soit réel dans le cas de l'écho de spin ($I(\mathbf{Q}, t)$), soit réciproque dans le cas du temps de vol ($S(\mathbf{Q}, \omega)$). Dans ces domaines, les échelles d'observations pour l'espace et le temps accessibles expérimentalement sont définies par le choix des réglages de l'instrument. De façon générale, pour observer les mouvements atomiques dans un système, il est nécessaire d'ajuster la fenêtre d'observation accessible par l'appareil avec celle des mouvements atomiques du système. Il est indispensable de comprendre que l'état mobile et immobile d'une particule est toujours associé à une échelle de temps et d'espace. Pour une comparaison des données dynamique à partir de plusieurs techniques, il est nécessaire d'identifier les zones de recouvrement de leurs échelles d'observations (FIG. A6.1).

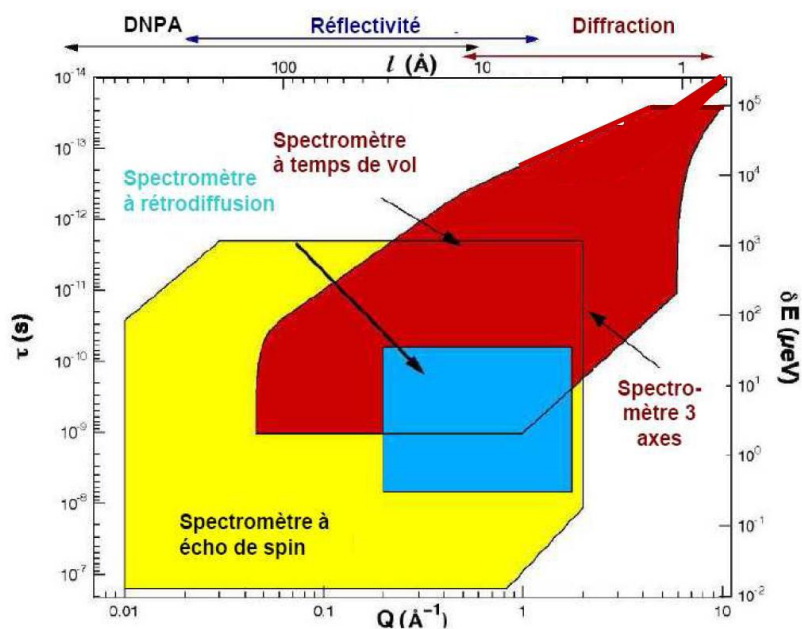


FIG. A6.1 : Schéma des fenêtres d'énergie et de moment en fonction des techniques de diffusions [274].

[274] D. Neumann, www.ncnr.nist.gov

1. Spectromètre à temps de vol

Lorsque, au-delà de leur « position moyenne », on veut étudier la dynamique des atomes de l'échantillon, le spectromètre doit mesurer le nombre de neutrons qui ont subi un changement d'énergie $\hbar\omega$ au cours du processus de diffusion. Cependant, il n'existe pas de phénomène physique qui mesure (ou sélectionne) directement l'énergie des neutrons.

Le temps de vol (Time-of-Flight, TOF, en anglais) est une technique classique en diffusion de neutrons quasi-élastique. La diffusion quasi-élastique des neutrons est relative aux faibles transferts d'énergie entre les neutrons incidents et l'échantillon. Ces transferts sont de l'ordre de $\pm 1 - 2$ meV et résultent de l'interaction entre les neutrons et les atomes de l'échantillon sur une échelle de temps de l'ordre de 100 - 1 ps.

Nous nous concentrons ici sur la description du temps de vol en géométrie directe (ou spectromètre à choppers). Un faisceau de neutron monochromaté et pulsé interagit avec un échantillon. L'énergie (la vitesse) des neutrons diffusés est déduite de leur « temps de vol » sur la distance connue échantillon/détecteur [138,255].

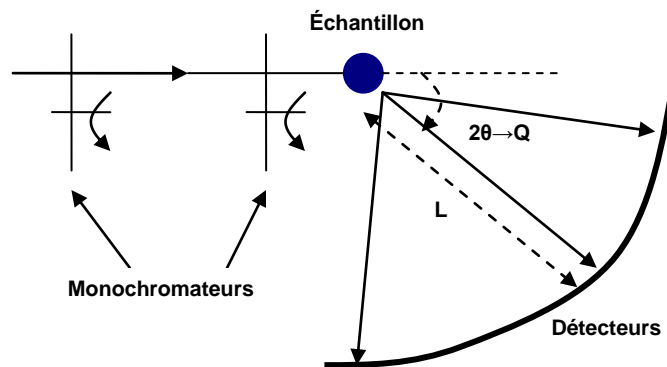


FIG. A6.1.1 : Représentation d'un spectromètre à temps de vol. Un faisceau de neutrons pulsé et monochromaté est envoyé sur un échantillon. Les neutrons diffusés sont détectés simultanément sur un large domaine de d'angle de diffusion 2θ (d'après [262]).

Le faisceau incident monocinétique est préparé sous forme de bouffées grâce à un monochromateur à disques (ou chopper). Un chopper est un disque en rotation absorbant les neutrons dans lequel a été aménagé une ou plusieurs fentes. L'instant de passage de la bouffée dans l'échantillon est repéré par la production d'une impulsion électrique synchronisée à l'ouverture du dernier disque. En déclenchant à cet instant un « chronomètre », on mesure le temps mis par chaque neutron pour « voler » de l'échantillon au détecteur situé à la distance L. Bien évidemment, la mesure se répète à l'identique à chaque bouffée produite par le monochromateur. Une mesure en temps de vol consiste donc simplement à compter le nombre de neutrons en fonction de leur temps d'arrivée au niveau des détecteurs placés sur un large domaine d'angle 2θ à partir de la direction des neutrons incidents (FIG. A6.1.1).

Les neutrons arrivant à un détecteur en fonction du temps, se distingue à la fois par leur énergie (FIG. A6.1.2) et par leur vecteur d'onde (FIG. A1.1.1). On distingue trois types de diffusions : la diffusion inélastique à transfert d'énergie important qui permet de sonder les vibrations du système, la diffusion élastique sans transfert d'énergie, et la diffusion quasi-élastique à transfert d'énergie faible. De l'analyse de la forme de l'élargissement quasi-élastique et de son évolution en fonction de Q , il est possible d'obtenir des informations sur la nature et les caractéristiques des mouvements des atomes sondés : le type de mouvement, les temps caractéristiques associés, la forme et taille du domaine de confinement dans le cas de mouvements restreints ou les coefficients de diffusion.

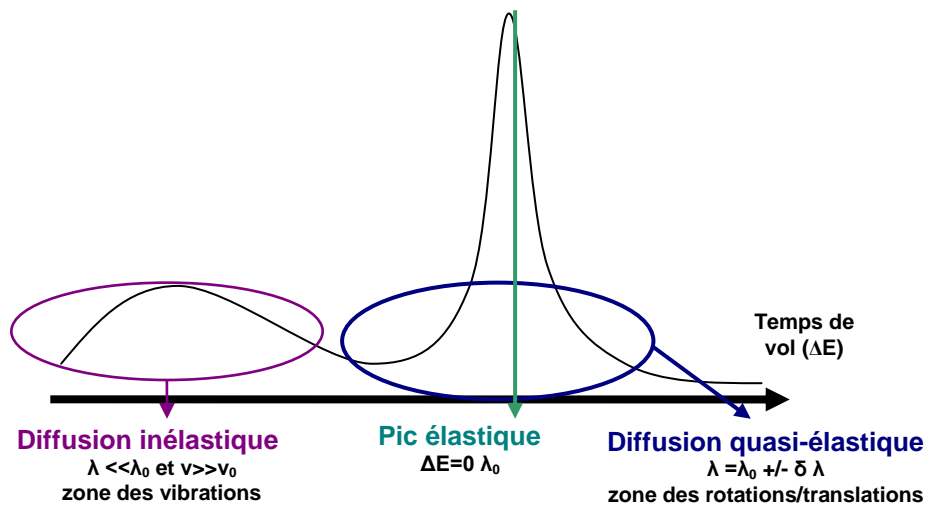


FIG. A6.1.2 : Le signal de chaque détecteur est une dispersion de neutrons de différentes longueurs d'onde dans la mesure où les neutrons arrivent en fonction du temps (les neutrons les plus rapides, ceux aux courtes longueurs d'ondes, arrivent en premier et ont gagné de l'énergie dans l'interaction avec l'échantillon). L'augmentation du transfert d'énergie permet de sonder des mouvements allant des vibrations, aux mouvements de rotation ou de translations (d'après [255]).

Les données brutes dans le domaine $(2\theta, t_{\text{TOF}})$ peuvent être converties dans le domaine de la fonction de diffusion (\mathbf{Q}, ω) . La conversion du temps (t_{TOF}) en énergie est non linéaire :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m l^2 \left(\frac{-\Delta t_{\text{TOF}}}{t_0^2 + t_0 \Delta t_{\text{TOF}}} \right)^2 \quad (\text{A6.1.1})$$

où m est la masse du neutron, l la distance échantillon détecteur, v la vitesse du neutron, t_0 est le temps de vol des neutrons diffusés de façon élastique et Δt_{TOF} la différence entre les temps de vols des neutrons diffusés dans la zone quasi-élastique et ceux diffusés de façon élastique. En combinant les équations de transferts de moment et de transferts d'énergie ((A1.1.6) et (A1.1.7)), on aboutit à la relation reliant (\mathbf{Q}, ω) à $(2\theta, t_{\text{TOF}})$:

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{Q}^2}{2m} = 2E_i - \hbar\omega - 2 \cos(2\theta) \sqrt{(E_i)^2 - E_i \hbar\omega} \quad (\text{A6.1.2})$$

Le signal collecté par un détecteur correspond à une coupe dans l'espace (\mathbf{Q}, ω) . Dans un traitement rigoureux, la fonction de diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ doit être reconstruite à partir de toutes ces coupes [138].

Pour les temps de vols utilisés, les bouffées de neutrons monocinétiques sont extraites du faisceau blanc (équivalent à une distribution Maxwellienne de longueur d'onde piquée sur 5 Å pour Mibémol LLB), à l'aide d'une combinaison de choppers. L'utilisation de 6 choppers assure la sélection de la longueur d'onde désirée et empêche le recouvrement des pulses de neutrons consécutifs (Les choppers 5 et 6 sont déphasés par rapport aux deux premiers et tournent à la même vitesse. Leurs fentes ne coïncident qu'un certain temps après que le soient les choppers 1 et 2. Cet ensemble de 2 x 2 choppers pulse le faisceau blanc et sélectionne la longueur d'onde désirée. Les choppers 3 et 4 servent à éliminer les harmoniques et à éviter les recouvrements (anti-overlapp) des bouffées) [260].

Le terme résolution est utilisé pour désigner le plus petit transfert d'énergie détectable. L'une des causes de la résolution en énergie finie, ΔE , est l'existence d'une distribution en longueur d'onde $\Delta \lambda$ au niveau des détecteurs :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2\Delta \tau}{\tau} \quad (\text{A6.1.3})$$

où τ est le temps de vol des neutrons et $\Delta \tau$ la distribution en temps associée. La résolution augmente avec la longueur des neutrons incidents et en diminuant la distribution en longueur d'onde. La solution la plus intuitive pour réduire la résolution en énergie est de limiter la distribution en énergie des neutrons incidents et donc de limiter le temps d'ouverture des choppers en jouant sur leur vitesse de rotation. Le prix à payer est le faible flux au niveau de l'échantillon. Cet effet couplé entre résolution et flux est une limitation majeure en diffusion à temps de vol.

De manière générale, on ne peut pas mesurer directement un signal moins large que la résolution de l'appareil. La gamme des valeurs de Q mesurables dépend elle aussi de λ_0 , et Q_{\max} est d'autant plus grand que λ_0 est petite. Un compromis est donc nécessaire entre la gamme de Q à laquelle on souhaite accéder et la résolution de l'appareil. Dans le même temps, la mesure simultanée sur un large domaine d'angles de diffusion est un avantage pour l'acquisition de donnée en temps de vol en comparaison au cas du spin écho (mesure des angles solides plus faibles).

Les traitements de résolution en diffusion de neutrons ont été réalisés à partir d'un échantillon de vanadium (diffuseur incohérent) pour toutes les longueurs d'ondes incidentes utilisées. En première approximation, le signal $S(\mathbf{Q}, \omega)$ expérimental est le produit de convolution du signal théorique (que l'on mesurerait si l'appareil était infiniment résolu) par la résolution expérimentale $R(\omega)$. En pratique, un modèle dynamique est convolué à la fonction de résolution et comparé aux données expérimentales.

2. Spectromètre à écho de spin

Le spectromètre à écho de spin est, au même titre que le spectromètre à temps de vol ou le spectromètre à rétrodiffusion, un outil dédié à l'étude de la diffusion quasi-élastique des neutrons. Développée au début des années 1970 par F. Mezei, la technique de diffusion par écho de spin (NSE) est basée sur la détection du changement de polarisation d'un faisceau de neutron après son interaction avec l'échantillon [275]. Cette technique permet de mesurer de faibles transferts d'énergie associés aux processus de diffusion des neutrons dans l'échantillon. Cette mesure indirecte du transfert d'énergie permet d'accéder à une meilleure résolution en énergie que les autres techniques de diffusion quasi-élastiques. L'originalité de la technique est que la très bonne résolution en énergie (neV) est obtenue sans précaution particulière sur le degré de monochromatisation ($\Delta\lambda/\lambda \sim 15\%$) du faisceau de neutrons incident. En contrepartie, le vecteur d'onde diffusé est mal défini. D'autre part, cette technique nécessite de travailler avec des neutrons polarisés (flux réduit). Une autre originalité est que cette technique permet de mesurer directement la fonction intermédiaire de diffusion $I(\mathbf{Q},t)$ et non pas le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q},\omega)$.

En diffusion de neutrons par échos de spins, le signal mesuré à un angle de diffusion donné n'est pas la simple somme des contributions cohérentes et incohérentes. La quantité mesurée est la polarisation du faisceau de neutrons.

La diffusion d'un neutron par un diffuseur incohérent entraîne une inversion du spin du neutron et du noyau diffuseur. Ce processus (incohérent) étant isotrope, sa projection selon chaque direction de l'espace le pondère d'un facteur 1/3. Les processus cohérents n'entraînent aucune inversion de spin. La polarisation résultante, $P(\mathbf{Q})$, s'écrit sous la forme :

$$P(\mathbf{Q}) = I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}) * (+1) + I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}) * (-1) * \frac{2}{3} + I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}) * (+1) * \frac{1}{3} = I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{3} I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}) \quad (\text{A6.2.1})$$

où $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})$ et $I_{\text{inc}}(\mathbf{Q})$ sont les intensités cohérentes et incohérentes.

Le principe qui gouverne la technique du spin-écho est le comportement d'un neutron dans un champ magnétique [138]. Lorsqu'une particule de spin $\frac{1}{2}$ est placée dans un champ magnétique, la projection du moment de spin suivant l'axe du champ ne peut prendre que deux valeurs discrètes $|+\rangle$ et $|-\rangle$ (respectivement appelées up and down). Lorsqu'au temps $t=0$, un faisceau polarisé suivant la direction \mathbf{x} (faisceau dont toutes les projections des composantes de spin suivant une direction donnée sont identiques) est soumis à un champ magnétique statique B_0 , orienté selon \mathbf{z} , le spin du neutron entre en précession dans la direction du champ magnétique perpendiculaire à la direction de son spin (FIG. A6.2.1(b)).

[275] F. Mezei, *Z. Physik*, 1972, 255, 146-160.

La précession a pour fréquence angulaire la pulsation de Larmor :

$$\omega_s = \gamma B_0 \quad (\text{A6.2.2})$$

où γ est le rapport gyromagnétique du neutron et B_0 le champ magnétique appliqué.

Dans une expérience d'écho de spin (FIG. A6.2.1(a)), un faisceau de neutrons polarisés entre dans une première région de champ magnétique (B_0 , le 1^{er} bras du spectromètre) avant d'interagir avec l'échantillon. Le faisceau est de nouveau soumis à un champ magnétique (B_1 , le 2nd bras du spectromètre) avant d'être analysé.

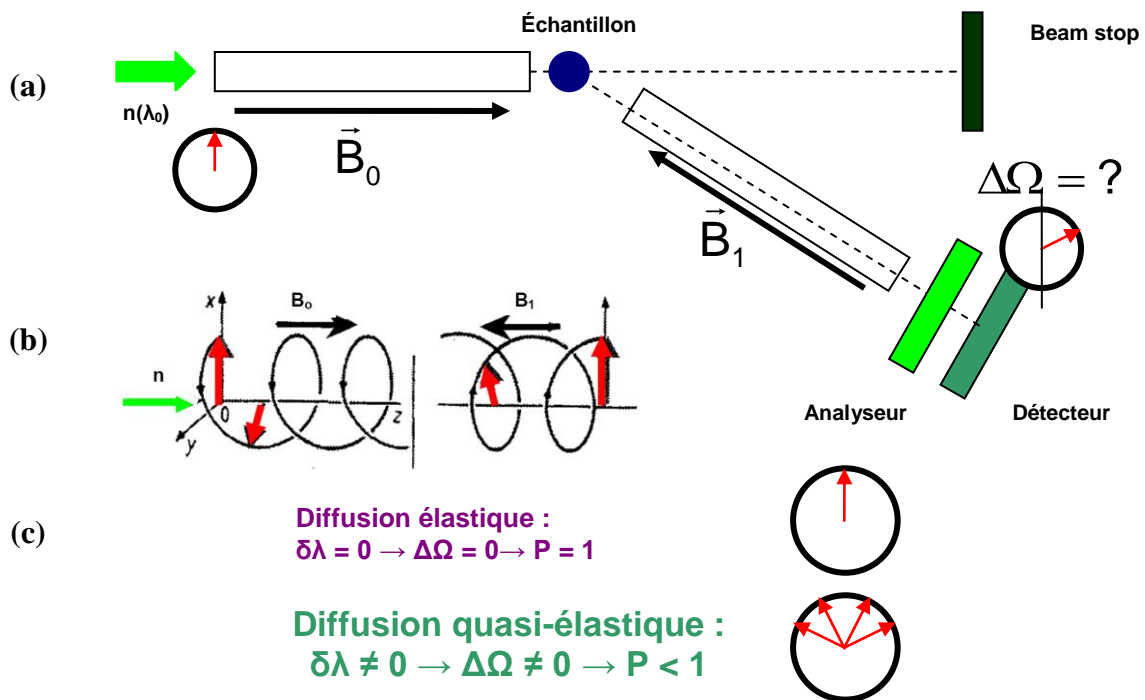


FIG. A6.2.1 : Schéma d'un spectromètre à écho de spin (a) Le spectromètre est constitué de deux bras au milieu desquels est placé l'échantillon. Chaque bras est soumis à un champ magnétique constant (B_0 et B_1 respectivement). Ces champs sont de sens opposés. (b) Principe de l'écho de spin, évolution spatiale de la polarisation (d'après [138]). (c) différence entre les processus de diffusion élastique et inélastique.

Le nombre de précession (N_λ) effectué par le spin dans chaque bras est directement proportionnel au temps durant lequel il a été soumis au champ magnétique, et en appliquant la formule de Broglie on obtient :

$$N_\lambda = \frac{\omega t}{2\pi} = \frac{|\gamma|Bl}{2\pi v} = \frac{|\gamma|Bl\lambda m}{2\pi h} \quad (\text{A6.2.3})$$

où $t = l/v$ et $v = h/(\lambda m)$. l est la longueur du bras, m la masse du neutron, v la vitesse du neutron et h la constante de Planck.

Pour une distribution de longueur d'onde du neutron, le nombre de précessions pour un neutron de longueur d'onde λ est simplement relié au nombre de précessions correspondant au neutron de longueur d'onde maximale λ' :

$$N_{\lambda} = N_{\lambda'} \frac{\lambda}{\lambda'} \quad (\text{A6.2.4})$$

Le faisceau de neutrons polarisé traverse alternativement deux bobines dont les champs ont des directions identiques mais dont les sens sont opposés. Si les champs ont même intensité et les bobines même géométrie, alors le nombre de précessions opérées par chaque neutrons dans les deux parties sont identiques mais de sens contraire ($N_{\lambda}^0 = N_{\lambda}^1$). L'angle résiduel final pour un neutron de longueur d'onde λ et de longueur d'onde finale $\lambda + \delta\lambda$ est [276] :

$$\delta\Omega = -2\pi N_{\lambda} \frac{\delta\lambda}{\lambda'} \quad (\text{A6.2.5})$$

Cette expression est indépendante de la longueur d'onde λ , c'est seulement le changement de longueur d'onde $\delta\lambda$ qui détermine l'angle final. On réalise facilement qu'à l'« écho », quand le processus de diffusion est élastique (la longueur d'onde ne varie pas), l'angle résiduel final est nul (FIG. A6.2.1 c).

Le signal mesuré est la polarisation, c'est-à-dire la projection de l'orientation finale du spin du neutron par rapport à l'axe de la polarisation du faisceau incident :

$$P = \cos(\delta\Omega) \quad (\text{A6.2.6})$$

Dans le cas d'un processus élastique $P=1$ et $P<1$ dans le cas d'un processus inélastique.

Si l'on ne considère plus un seul neutron, mais un faisceau de neutron de distribution en longueur d'onde finie, le signal mesuré est la moyenne des angles résiduels de tous les neutrons pris individuellement. Dans le cadre de l'approximation quasi-élastique ($\delta\lambda \ll \lambda$) et de l'approximation classique ($k_B T \gg \Delta E$), la polarisation du faisceau diffusé peut s'écrire :

$$\langle P \rangle \approx \int_0^{+\infty} I(\lambda) d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) \cos(\omega \tau_{\text{NSE}}) d\omega \approx I(\mathbf{Q}, \tau_{\text{NSE}}) \quad (\text{A6.2.7})$$

avec $I(\lambda)$ la distribution en longueur d'onde et τ_{NSE} est le temps de Fourier :

$$\tau_{\text{NSE}} = \frac{m^2 \gamma \int B dz}{2\pi h^2} \lambda^3 \quad (\text{A6.2.8})$$

[276] R. E. Lechner and S. Longeville, Neutron Scattering in Biology Techniques and Applications, 309-354, Springer, New York (2006).

En pratique, on s'intéresse à la polarisation normalisée :

$$\langle P \rangle = \langle \cos(\delta\Omega) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) \cos(\omega\tau_{\text{NSE}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega} = \frac{I(\mathbf{Q}, \tau_{\text{NSE}})}{I(\mathbf{Q}, 0)} \quad (\text{A6.2.9})$$

Les mesures à temps long nécessitent des champs magnétiques B_0 et B_1 forts et sont donc délicates. Le spectromètre à écho de spin par résonance (NRSE) est une variante du spin écho (NSE) et a été développée par R. Gähler et R. Golub dans les années 1980 en remplaçant les solénoïdes qui produisent les champs magnétiques statiques par quatre bobines radiofréquences séparées par des régions de champs magnétiques nuls (FIG. A6.2.2) [277].

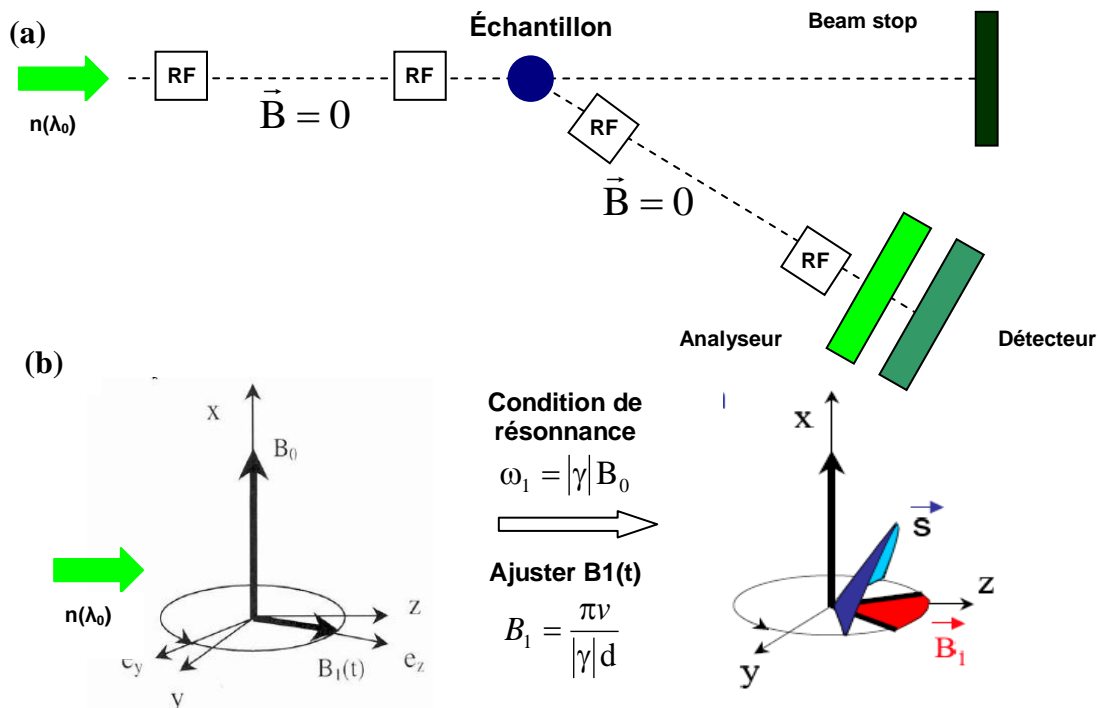


FIG. A6.2.2 : Schéma d'un spectromètre à écho de spin par résonance. (a) Le spectromètre est constitué de deux bras au milieu desquels est placé l'échantillon. Les champs magnétiques constants le long des deux bras sont remplacés par 4 bobines radiofréquences (RF) aux extrémités et séparés par un champ magnétique nul. Ces champs sont de sens opposé. (b) Principe de l'écho de spin par résonance : pour obtenir un spin flip d'un angle π au niveau de chaque bobine RF, il est nécessaire d'ajuster la fréquence et l'amplitude du champ oscillant $B_1(t)$ (d'après [277,278]).

Les spin-flippers (bobines radiofréquences) constituent le cœur de ces spectromètres. Le principe est d'associer simultanément l'effet de deux champs, un champ statique B_0 (selon l'axe \mathbf{x}) et un champ dépendant du temps $B_1(t)$, perpendiculaire au premier. La géométrie des champs, à l'intérieur des bobines est représenté FIG. A6.2.2 avec respectivement ω_0 et ω_1 les

[277] S. Longeville, *Journal de Physique IV*, 2000, **10**, 59-75.

[278] Thèse de N. Malikova., *Dynamique de l'eau et des ions dans des argiles de type montmorillonite par simulation microscopique et diffusion quasi-élastique des neutrons* (2005).

pulsations de Larmor des champs B_0 et B_1 . L'intensité du champ B_0 et la fréquence de rotation du champ $B_1(t)$ sont déterminées de façon à ce que l'on se place dans les conditions où pulsations sont égales et où le spin décrit simplement un mouvement de précession autour du champ $B_1(t)$, il s'agit de la condition de résonance :

$$\omega_1 = |\gamma| B_0 \quad (\text{A6.2.10})$$

L'intensité du champ $B_1(t)$ est définie à partir de la vitesse du neutron v et de la largeur, d , des bobines RF telle que :

$$B_1 = \frac{\pi v}{|\gamma| d} \quad (\text{A6.2.11})$$

Dans ces conditions, les neutrons sont tous polarisés et leur spin se situe dans le plan yz en arrivant dans la première bobine RF, où ils précessent d'un angle π autour du champ $B_1(t)$. Les neutrons sortent de la première bobine avec leur spin dans le plan yz . Entre les deux bobines, le champ central est nul, le neutron ne précesse pas et pénètre dans la seconde bobine avec un changement de phase relative au champ oscillant $B_1(t)$. Ce changement de phase est directement relié à la distance entre les deux bobines, l'épaisseur de la bobine et la vitesse du neutron. De façon similaire au cas du NSE, dans le cas d'un neutron diffusé de façon élastique, le changement de phase est annulé dans le second bras pas les bobines 3 et 4, alors qu'un changement de phase résiduel est détecté dans le cas d'un processus inélastique.

La principale différence entre les techniques de NSE et de NRSE est la façon d'initier la précession du spin. La polarisation est calculée de façon similaire et peut s'exprimer par l'équation (A6.2.9) avec :

$$\tau_{\text{NSE}} = 2\omega_1 \frac{(l+d)m}{2\pi h^2} \lambda^3 \quad (\text{A6.2.12})$$

En pratique, pour une expérience de spin écho, on réalise une série de mesure à \mathbf{Q} donné pour différents temps de spin échos (équivalent à des temps de Fourier). La valeur des temps est obtenue en changeant l'intensité des champs B_0 et B_1 dans la partie NSE du signal et en changeant la fréquence du champ oscillant $B_1(t)$ dans la partie NRSE. Pour un \mathbf{Q} donné (déterminé par l'angle 2θ entre les bras du spectromètre), la série de mesures pour les différents temps doit être normalisée par la polarisation au temps $t = 0$, et corrigée de la résolution de l'appareil. En effet, la grandeur réellement mesurée par le spectromètre est le produit de la fonction intermédiaire de diffusion $I(\mathbf{Q}, \tau_{\text{NSE}})$ par la résolution $R(\mathbf{Q}, t)$. La résolution est obtenue en mesurant un diffuseur purement élastique (graphite, quartz). La fonction intermédiaire de diffusion $I(\mathbf{Q}, t)$ est donc obtenue à partir des données brutes en appliquant les corrections suivantes :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{P(\mathbf{Q}, t)}{P(\mathbf{Q}, t=0)} \frac{P_{\text{res}}(\mathbf{Q}, t=0)}{P_{\text{res}}(\mathbf{Q}, t)} \quad (\text{A6.2.13})$$

Annexe 7.

Analyses thermiques par DCS et ATG

On regroupe sous le terme « analyse thermique » toutes les méthodes d'analyse qui ont pour objet l'étude de l'évolution d'un paramètre physique ou d'une propriété d'un matériau en fonction du temps. Ici, nous parlerons essentiellement de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse calorimétrique différentielle (DSC en notation anglaise).

1. L'analyse calorimétrique différentielle

Les changements de l'état physique d'un matériau tel qu'une fusion ou une transformation structurale s'accompagnent de variations d'enthalpie, induisant soit un dégagement soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage est conçue pour déterminer ces variations en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence à la même température.

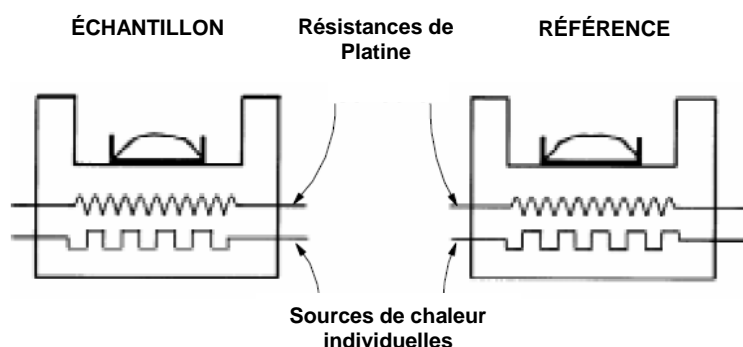


FIG. A7.1 : Schéma du système d'analyse thermique de la DSC. Le principe consiste à enregistrer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence à la même température lorsqu'ils sont chauffés à vitesse constante. Le signal électrique fourni par un ensemble de thermocouples au niveau des parois externes de la cellule contenant les creusets est proportionnel au flux de chaleur total échangé entre l'échantillon et le four (d'après [279]).

Une mesure de DSC consiste à enregistrer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence à la même température lorsqu'ils sont chauffés à vitesse constante (FIG. A7.1) :

$$T = T_0 + vt \quad (\text{A7.1})$$

avec v la vitesse de balayage.

[279] <http://www.tainstruments.com>

Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (transition de phase endothermique, exothermique ou différence de capacité thermique), la DSC ajuste la puissance de chauffe de façon à réduire cette différence tout en conservant la température moyenne du système à la température souhaitée. Un ensemble de thermocouples tapisse la paroi externe de la cellule contenant les creusets. Le signal électrique fourni par cet ensemble de thermocouples est alors proportionnel au flux de chaleur total échangé entre l'échantillon et le four.

Quand un échantillon est soumis à une rampe de température linéaire, le flux de chaleur est proportionnel à la chaleur spécifique instantanée :

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{A7.1.2})$$

où C_p est la chaleur spécifique de l'échantillon (en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), m la masse de l'échantillon (en g), et $v = dT / dt$ la vitesse de balayage (en K.min^{-1}).

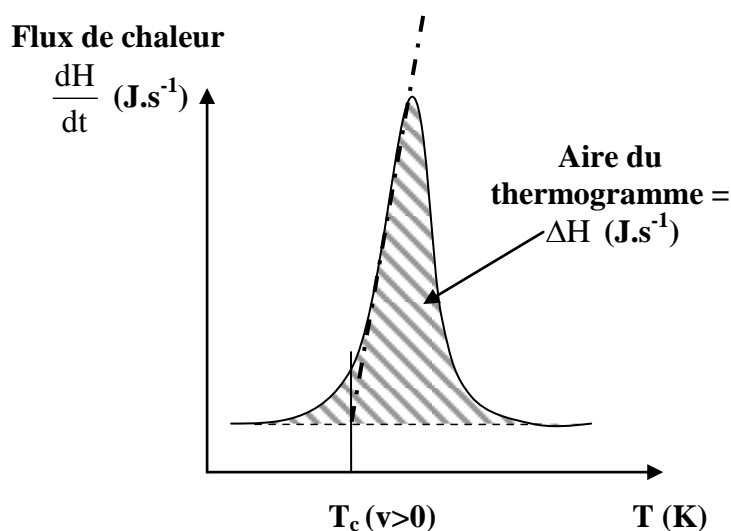


FIG. A7.2 : Signal du flux de chaleur en fonction de la température. La quantité de chaleur (aire du pic) correspond à la variation d'enthalpie ΔH de la réaction. Le début de la transition est repéré à la base du pic. L'allure du pic change en fonction de la vitesse de balayage.

Concrètement, on obtient la courbe de la puissance échangée en fonction de la température (FIG. A7.2). Cette courbe se compose de différents types de pics, à chaque pic correspond une transition. L'aire du pic donne accès à la chaleur consommée ou dégagée par la transformation. Ainsi on peut déterminer par DSC les points de fusion, les transitions vitreuses, les exothermes de polymérisation, etc. Les domaines de températures de travail sont compris entre -180°C et 550°C .

2. *L'analyse thermogravimétrique*

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette technique de mesure globale des propriétés macroscopiques d'un échantillon peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément et ou parallèlement (comme la DSC).

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui mesure la perte de masse d'un échantillon soumis à une vitesse de chauffe constante. Cette méthode permet d'obtenir des renseignements sur la stabilité thermique, la composition de l'échantillon initial, des produits intermédiaires et du résidu. On sait ainsi qu'à chaque perte de masse il y a eu une réaction au sein de l'échantillon. On obtient alors une courbe de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. À chaque saut est associée une transformation au sein de l'échantillon.

Couplées, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse calorimétrique différentielle donnent une bonne approche de l'évolution de l'échantillon en fonction de la température et donne accès à des grandeurs thermodynamiques moyennées sur l'ensemble de l'échantillon. En effet, grâce à ces analyses, on peut déterminer lorsque l'échantillon subit une transformation (ceci se traduisant par une perte de masse), et quelle est la chaleur dégagée ou consommée lors de cette transformation.

Annexe 8.

Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil largement utilisé dans de nombreux domaines de recherche parmi lesquels on peut citer la corrosion, la cinétique aux électrodes, les membranes, les polymères conducteurs, les semi-conducteurs, le traitement de surface, les batteries et les piles à combustibles, les phénomènes aux interfaces... Parmi toutes ces applications, nous nous intéresserons à la conductivité ionique. La détermination de la conductivité ionique (dc) est l'application la plus simple et la plus largement utilisée. La conductivité est directement reliée à la diffusion sous un gradient de concentration, et la spectroscopie d'impédance a été utilisée pour déterminer des coefficients de diffusion pour différents systèmes tels que des membranes, des couches minces d'oxydes ou des alliages.

Un aspect essentiel de cette technique est la possibilité de relier le comportement d'un système réel à celui d'un circuit modèle constitué d'une série de composants électriques. En pratique, les données d'impédance sont ajustées par un circuit équivalent qui est la représentation des processus physique intervenant dans le système au cours de l'expérience. Il faut néanmoins être conscient que les circuits équivalents sont rarement uniques. Seuls les circuits les plus simples permettent de décrire sans ambiguïtés les données expérimentales, dans le cas de circuit complexes, il est nécessaire de s'appuyer sur d'autres données physiques pour pouvoir trancher. Les électrolytes, les interfaces, etc... ne sont modélisés qu'approximativement par des circuits équivalents dans la limite des conditions expérimentales [280].

1. Principe d'une mesure par spectroscopie d'impédance

Cette méthode se base sur l'application d'une petite perturbation de potentiel ou de courant qui peut être une onde simple ou la superposition de plusieurs ondes de différentes fréquences. L'amplitude de l'impédance et le changement de phase sont déterminés à partir de la perturbation appliquée et de la mesure de sa réponse. Dans la mesure où il s'agit d'une technique de spectroscopie, les paramètres sont mesurés en fonction de la fréquence de la perturbation. Une condition essentielle à une mesure d'impédance est qu'il est nécessaire de travailler avec de petits signaux pour satisfaire la condition de linéarité.

Pour effectuer une mesure par spectroscopie d'impédance, un échantillon, d'épaisseur connue d , est placé dans une cellule de mesure constituée de deux électrodes en acier inoxydable de même géométrie et de section A (Fig. A8.1.1). Chaque cellule est définie par sa constante K , appelée constante de cellule exprimée en cm^{-1} :

[280] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, Second Ed, John Wiley & Sons, New Jersey (2005).

$$K = \frac{d}{A} \quad (\text{A8.1.1})$$

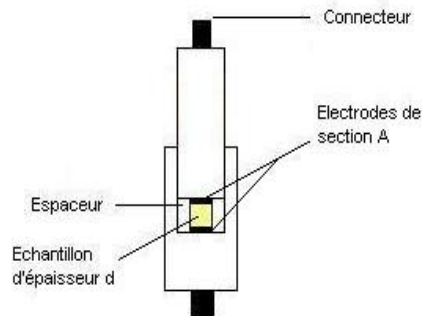


FIG. A8.1.1 : Schéma d'une cellule de mesure. L'échantillon, d'épaisseur d , est placé entre deux électrodes de section A .

Pour une gamme de fréquences choisie, l'impédance électrochimique est mesurée en appliquant un potentiel alternatif à une cellule électrochimique puis en mesurant le déphasage et l'amplitude du courant résultant à travers la cellule. Le signal envoyé doit être de faible amplitude pour que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire. En effet, dans un système linéaire (ou pseudo-linéaire), la réponse en courant à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde de la même fréquence mais déphasée. La valeur de conductivité de l'échantillon n'est accessible qu'après une étape de traitement de données. L'enregistrement de la réponse stationnaire à un balayage de fréquence permet alors d'obtenir un diagramme dont la modélisation par un circuit équivalent permet d'accéder à la conductivité du matériau.

Les grandeurs complexes associées sont respectivement la tension appliquée au dipôle et le courant le traversant :

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{A8.1.2})$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{A8.1.3})$$

E_t est le potentiel au temps t , E_0 l'amplitude du signal, $\omega = 2\pi f$ la pulsation, I_t le courant au temps t avec un déphasage de φ avec la tension et d'amplitude I_0 .

La réponse en fonction de la fréquence est alors modélisée sous forme d'un circuit diélectrique équivalent. À partir d'une expression analogue à la loi d'Ohms, on exprime l'impédance complexe de ce circuit :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z' + jZ'' = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (\text{A8.1.4})$$

Z peut être représenté dans le plan complexe : soit en fonction de son module et de son angle de déphasage, soit en fonction de sa partie réelle Z' et de sa partie imaginaire Z'' .

2. Modélisation par des circuits équivalents

À l'échelle de temps concernée par les phénomènes électrochimiques étudiés ($> 1\mu\text{s}$), un champ électrique peut interagir avec un solide selon : (1) la réorientation des défauts porteurs de moments dipolaires et (2) le mouvement de diffusion des porteurs de charges.

La première interaction conduit à :

$$i = \frac{d\mathbf{D}}{dt} \quad (\text{A8.2.1})$$

avec \mathbf{D} le vecteur de déplacement électrique (définie comme la densité totale de charge aux électrodes). \mathbf{D} est relié au champ électrique \mathbf{E} , à la permittivité du vide ϵ_0 ($\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ A.S.V⁻¹.m⁻¹) et à la polarisation du matériau diélectrique \mathbf{P} par la relation suivante :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{A8.2.2})$$

Le second type d'interaction conduit à une réelle mesure de conductivité σ :

$$i = \sigma \mathbf{E} \quad (\text{A8.2.3})$$

Un matériau solide possède donc une conductivité σ , et une permittivité relative ϵ_r . Pour les polymères couramment utilisés, la conductivité en courant continu est souvent faible et les dissipations d'énergie en courant alternatif proviennent principalement de la relaxation des différentes polarisations. On connaît quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation (dite de Debye), interfaciale. Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative ϵ_r . Le circuit équivalent à ce matériau du point de vue de sa réponse à un balayage de fréquence est analogue à un circuit RC (résistance R, capacité C) (Fig. A8.2.1) d'impédance complexe :

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{A8.2.4})$$

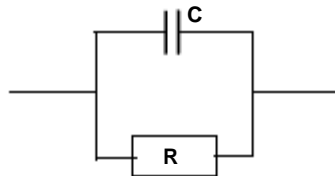


FIG. A8.2.1 : Circuit RC parallèle. Ce circuit équivalent simple présente un seul temps caractéristique.

Ce circuit présente un seul temps caractéristique τ :

$$\tau = R \cdot C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma} \quad (\text{A8.2.5})$$

où σ en S.cm⁻¹ et la permittivité relative s'expriment à partir de la constante de cellule k_c :

$$\sigma = \frac{1}{R} k_c = \frac{1}{R} \frac{d}{A} \quad (\text{A8.2.6})$$

$$\varepsilon_r = \frac{k_c C}{\varepsilon_0} \quad (\text{A8.2.7})$$

Ce circuit équivalent se traduit par un demi-cercle dans un diagramme de Nyquist également appelé Diagramme Cole-Cole (FIG. A8.2.2 a). Dans ce diagramme, on représente la variation de la partie imaginaire (Z'') de l'impédance $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle (Z'). Usuellement, on trace ($-Z''$) en fonction de Z' . Chaque point du diagramme correspond à l'impédance associée à une fréquence donnée.

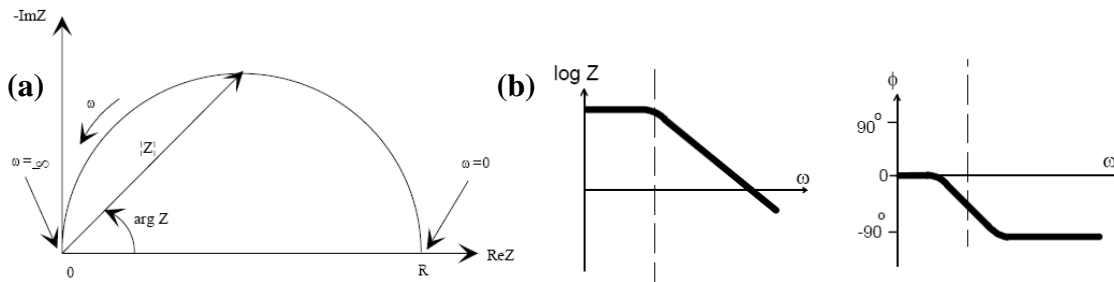


FIG. A8.2.2 : Circuit RC parallèle. Ce circuit équivalent simple présente un seul temps caractéristique. (a) Représentation dans l'impédance dans le diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode [281].

Pour étudier la dépendance en fréquence de l'impédance, on préfère une autre représentation : le diagramme de Bode (FIG. A8.2.2 (b)). Il s'agit de représenter sur deux diagrammes séparés : le module de l'impédance et le déphasage ϕ en fonction du logarithme de la fréquence.

Dans un système réel, les données expérimentales suivent rarement un demi-cercle entier avec son centre sur l'axe réel. Trois perturbations qui peuvent affecter le demi-cercle décrit précédemment (FIG. A8.2.3) : (1) l'arc de cercle ne passe pas par l'origine soit parce qu'il y a d'autres demi-cercles qui apparaissent aux hautes fréquences soit parce que $R_\infty > 0$; (2) le centre du demi-cercle est généralement déplacé en dessous de l'axe réel : le système ne présente pas un seul temps de relaxation mais une distribution continue autour d'une valeur moyenne $\tau_m = \omega_m^{-1}$. L'angle θ est relié à la largeur de la distribution en temps ; (3) l'arc peut apparaître distordu en raison de l'existence d'autres temps de relaxation.

La réponse en impédance de ces systèmes nécessitent d'introduire un nouveau composant pour prendre en compte les effets de distribution de temps de relaxation : l'élément de phase constante noté CPE [280] :

$$Z_{\text{CPE}} = A_0 (j\omega)^{w_{zc}} = (j\omega \tau_{\text{RC}})^{w_{zc}} \quad (\text{A8.2.8})$$

[281] www.solartronanalytical.com

avec ψ_{RC} est l'exposant fractal. Ce composant décrit une capacité idéale quand $\psi_{RC} = 1$ ou une résistance idéale $\psi_{RC} = 0$. Dans le cas général $\psi_{RC} \neq 1$ ou 0 du fait de la présence d'inhomogénéités dans le système électrode-matériau qui se traduisent pas une distribution de temps de relaxation [282].

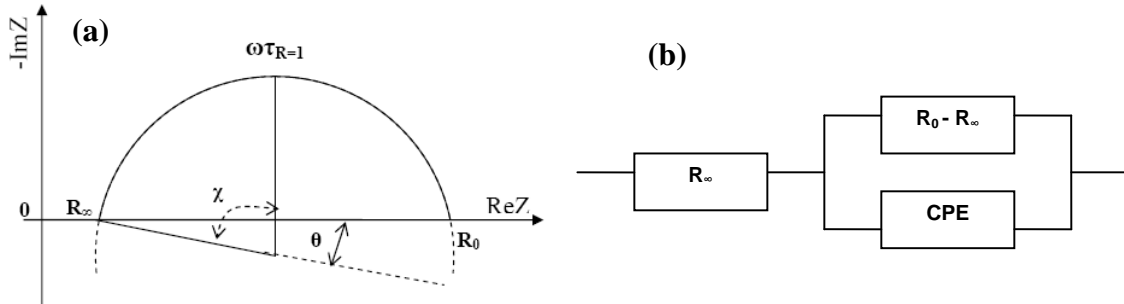


FIG. A8.2.3 : (a) représentation de l'impédance pour un système où il y aurait une distribution d'énergie et où $R_\infty > 0$. (b) Circuit équivalent ZARC. La modélisation du signal d'impédance nécessite de prendre en compte de nouveau composant par rapport au circuit RC idéal. On introduit un élément de phase constante CPE qui illustre la distribution en énergie du système.

FIG. A8.2.3 décrit le circuit équivalent de type ZARC associé au signal d'impédance quand celui ne suit pas un demi-arc de cercle parfait. L'impédance du circuit est donnée par la relation suivante :

$$Z_{ZARC} = \frac{R_0 - R_\infty}{1 + B_0 (j\omega)^{\psi_{ZC}}} \quad (A8.2.9)$$

Avec $B_0 = \tau_{RC}^\psi = A_0 (R_0 - R_\infty)$. On exprime également la relation entre ψ et l'angle θ :

$$\psi_{ZC} = 1 - \frac{\pi}{2} \theta \quad (A8.2.10)$$

Considérons à présent un matériau conducteur ionique, où en plus des phénomènes de polarisation du matériau, la diffusion des espèces ioniques doit être prise en compte. L'élément le plus usuel pour prendre en compte des effets de diffusion est celui de l'impédance de Warburg [280]. Cette impédance est obtenue à partir de la seconde loi de Fick pour la diffusion unidirectionnelle d'une particule dans un espace semi-infinie. L'impédance de Warburg dépend de la fréquence du potentiel appliqué :

$$Z_w = \frac{A_w}{j\omega} = \sigma(\omega)^{-1/2} \cdot (1 - j) \quad (A8.2.11)$$

Dans un diagramme de Nyquist, l'impédance de Warburg est représentée par une diagonale de pente de 0.5. Dans une représentation de Bode, le changement de phase associé est de 45° .

[282] J. R. Macdonald and M. K. Brachman, *Review in Modern Physics*, 1956, **28**, 393-422.

Cette forme de l'impédance de Warburg n'est valable que si la couche de diffusion est infinie. Or dans la plupart des cas, les systèmes sont de tailles finies et présente une diffusion qui n'est pas uniforme. Pour rendre compte de ces effets, comme dans le cas du CPE, l'élément de diffusion s'exprime sous la forme suivante :

$$Z_D = \frac{A_d}{(j\omega)^p} \quad (\text{A8.2.12})$$

La puissance p est directement reliée à l'angle α de la pente de diffusion (FIG. A8.2.) :

$$\alpha = (1-p)\frac{\pi}{2} \quad (\text{A8.2.13})$$

Le circuit équivalent à une couche de diffusion d'épaisseur finie est décrit pas le circuit équivalent de Randles (FIG. A8.2.4) [283]. Les phénomènes de transfert de charge sont représentés par une résistance unique R . La diffusion au sein du matériau est représentée par une impédance de Warburg Z_w ou de diffusion Z_D . À l'interface électrode-matériau, la présence d'une double couche est représentée par une capacité C_{dl} . La résistance du solide R_s .

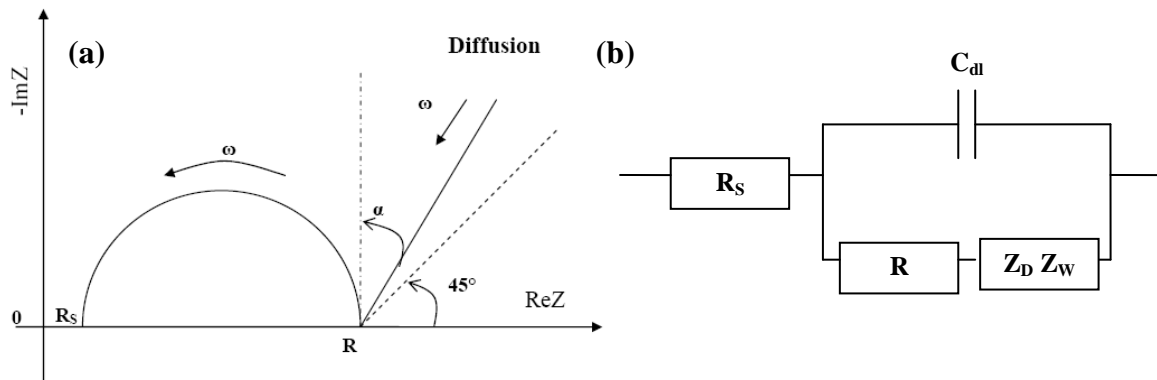


FIG. A8.2.4 : (a) Diagramme d'impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion finie. Dans la partie "diffusion" du diagramme d'impédance, l'angle de la droite de diffusion est également à 45° on est dans le cas où l'impédance de diffusion est celle de Warburg. L'angle α est directement relié à la puissance p dans l'impédance de diffusion Z_D . (b) circuit équivalent de Randles (d'après [280]).

Le diagramme FIG. A8.2.4 est constitué d'un arc de cercle à hautes fréquences. Il rend compte des propriétés de conductivité du matériau étudié dans la mesure où les impédances des autres phénomènes tels que l'accumulation de charges, la résistance de jonction, etc. sont négligeables. En effet, ces phénomènes sont observés à basses fréquences et sont associés à la diffusion dans la branche linéaire du diagramme.

Dans le cas où les constantes de temps propres aux phénomènes de transferts de charge sont largement inférieures à celles des phénomènes de diffusion, le modèle de Randles se simplifie en ramenant la capacité de double couche aux bornes de la résistance de transfert de charge. Si les phénomènes de transferts de charges sont associés à une distribution de temps

[283] E. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 11.

de relaxation, on peut introduire l'élément de phase constante. Le modèle se compose alors de 2 ensembles en série (FIG. A8.2.5) : le circuit équivalent ZARC (FIG. A8.2.3) et l'impédance de diffusion.

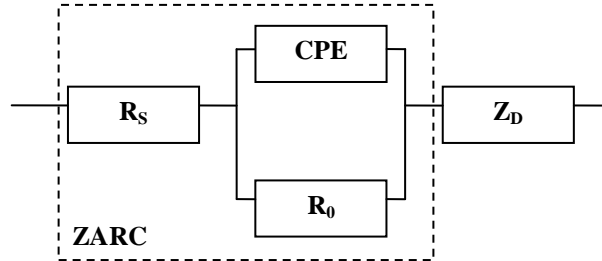


FIG. A8.2.5 : Circuit équivalent de Randles simplifié. Le circuit équivalent se compose de deux éléments en série : un circuit équivalent de ZARC et de l'impédance de diffusion Z_D .

3. Conductivité

La résistance R et la capacitance C , caractéristiques du matériau varient avec la température. Cependant le temps caractéristique $\tau = RC$ est constant. En plus du temps caractéristique, l'énergie nécessaire pour qu'une espèce chargée puisse diffuser et induire la conductivité ionique, est une donnée essentielle pour caractériser un mécanisme de conduction. Cette énergie E_a est appelée énergie d'activation.

La conductivité d'une espèce chargée, activée thermiquement s'exprime par :

$$\sigma = \frac{(D \cdot e)([C] \cdot e)}{k_B T} \quad (\text{A8.3.1})$$

où D est le coefficient de diffusion de Fick de l'espèce, $[C]$ la concentration de l'espèce considérée et de charge e , k_B la constante de Boltzmann.

En supposant un comportement de type Arrhenius, c'est à dire une activation thermique, D et $[C]$ suivent les relations suivantes :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (\text{A8.3.2})$$

$$[C] = [C]_0 \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (\text{A8.3.3})$$

où E_d et E_f sont respectivement les enthalpies de diffusion et de formation de l'espèce.

L'expression (A8.3.1) se réécrit à partir des relations (A8.3.2) et (A8.3.3) :

$$\sigma = \frac{\left[D_0 [C]_0 e^2 \exp\left(-\frac{E_d + E_f}{k_B T}\right) \right]}{k_B T} \quad (\text{A8.3.4})$$

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{A8.3.5})$$

$$\sigma_0 = \frac{D_0 [C]_0 e^2}{k_B} \quad \text{et} \quad E_a = E_d + E_f \quad (\text{A8.3.6})$$

L'expression (A8.3.5) montre que l'on obtient une évolution linéaire de $\ln(\sigma.T)$ en fonction de la température et que le mécanisme de conduction suit un comportement de type Arrhenius. Une déviation à ce comportement devra être interprétée par un changement de mécanisme.

Annexe 9.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

Les accumulateurs et les piles sont des systèmes électrochimiques qui permettent de stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques qui ont lieu au sein d'une cellule élémentaire constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Entre 1990 et 1995, le développement de nouveaux types d'accumulateurs, de type nickel métal hydrures dans un premier temps, puis les accumulateurs au lithium ont complètement modifié le paysage énergétique (Tableau A9.1). En particulier, l'un des avantages majeurs de ce type d'accumulateur est que le lithium permet de fournir d'importantes densités d'énergie.

Tableau A9.1 : Comparaison des densités d'énergie massique et du temps de charge pour différentes familles d'accumulateurs [284].

	Pb	NiCd	NiMH	Li-ion
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	30	30-50	70-80	150-170
Temps de charge (minutes)	300-600	180-300	180-300	90-120

Lors de la décharge (FIG. A9.1), le cation Li^+ relâché par l'électrode négative migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant un courant électrique. Cette filière technologique est appelée « lithium-ion », car le lithium est sous forme Li^+ à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.

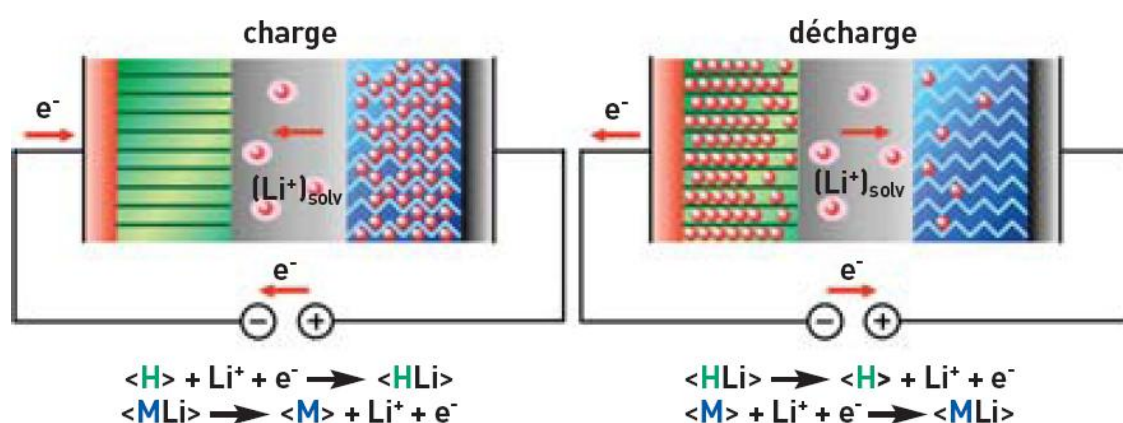


FIG. A9.1 : Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium et des réactions mises en jeu au cours de la charge et de la décharge [284]. L'électrode négative est constituée d'un matériau d'intercalation noté $\langle \text{H} \rangle$, l'électrode positive est un composé d'insertion de type oxyde métallique, noté $\langle \text{M} \rangle$.

L'électrode négative est un "matériau d'intercalation" généralement du graphite, et l'électrode positive est un composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique (tel que Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x-z)}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$). La densité d'énergie massique est proportionnelle à la différence de potentiel entre les électrodes et à la quantité de Li^+ qui se sera intercalé dans l'électrode positive. Cette densité est inversement proportionnelle à la masse totale du système. Le lithium étant le plus léger et le plus réducteur des métaux, il permet d'atteindre des densités d'énergie massique et volumique bien supérieures à celles des batteries conventionnelles ($\sim 140 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour un accumulateur au lithium, 50 Wh.kg^{-1} pour un accumulateur de type nickel Cadmium Ni/Cd).

Les performances des batteries dépendent entre autres de la conductivité ionique de l'électrolyte. Or, celle-ci est très faible à basse température pour les électrolytes classiques (solvant organique + sels de lithium LiPF_6). À l'heure actuelle, le développement de nouveaux électrolytes, sans solvant, obtenu soit à partir de sels fondus à très bas point de fusion, soit à partir de polymère-sel est en plein essor.

Les modèles théoriques décrivant la physique des fondus de polymères en bulk permettent d'établir un lien entre les propriétés rhéologiques et la dynamique des chaînes à l'échelle microscopique. Toutefois, les mécanismes mis en jeu pour les polymères aux interfaces et sous confinement sont encore mal compris. De récents travaux en relaxométrie RMN suggèrent que le diamètre du tube de reptation d'un polymère confiné dans une matrice de confinement isotrope est significativement réduit (cas du POE : $d_{\text{conf}} = 0.6 \text{ nm} \ll d_{\text{bulk}} = 7 \text{ nm}$). On parle de « corset effect ». Nous étendons l'étude du corset effect au cas du POE confiné dans des matrices anisotropes. Nous sondons le phénomène par une technique qui mesure simultanément des corrélations spatiales et temporelles : la diffusion inélastique de neutrons. Les systèmes de confinement que nous synthétisons et caractérisons sont des membranes d'alumine (AAO). Leur structure poreuse est constituée de canaux cylindriques nanométriques parallèles et orientés macroscopiquement. Nous montrons par une étude couplée de microscopie et de diffusion de neutrons aux petits angles que l'ajustement des paramètres de synthèse des AAO permet de parfaitement contrôler leur morphologie. Nous montrons comment tirer parti de l'alignement macroscopique des pores pour découpler les effets d'anisotropie (parallèle et perpendiculaire à l'axe des canaux) sur la dynamique du POE. A grande échelle, on observe une anisotropie dynamique importante. En revanche, nous n'observons pas de corset effect. D'un point de vue appliqué, la conductivité ionique d'un système : POE+sel de Lithium confiné dans des AAO diminue d'un ordre de grandeur.

Mots clefs : confinement, polymère, dynamique, neutrons, poreux, conductivité ionique, polymère électrolyte

Thanks to numerous theoretical developments, it is now possible to draw a close relationship between polymer rheology in bulk and chain dynamics at the molecular level. Nevertheless, the peculiar properties of polymers in interfacial situations or deep confinement are not completely understood. It has been recently observed by NMR relaxometry that the confinement of polymer melts in a nanoscopic isotropic porous matrix leads to chain dynamics dramatically different from the bulk behavior: the reptation tube diameter under confinement is one order of magnitude smaller than the bulk one (for PEO: $d_{\text{conf}} = 0.6 \text{ nm} \ll d_{\text{bulk}} = 7 \text{ nm}$). This phenomenon is called “corset effect”. The aim of the present work is to extend the relaxometry study reported in the literature to the case of PEO confined in an anisotropic matrix. We probe the polymer dynamics using a technique that simultaneously measures the time and space correlations: inelastic neutron scattering. The confining materials are custom-made Anodic Aluminum Oxide (AAO) membranes. The porosity of the AAO matrices is made of micrometers long macroscopically highly oriented cylindrical pores. Thanks to a concurrent small angle scattering and microscopy analysis, we show that the AAO morphology can be fully tailored by controlling the synthesis parameters. We show how to take advantage of the macroscopic orientation of AAO pores to evidence orientational dynamical effect, namely radial or longitudinal by respect to the pore, induced by the highly anisotropic pore geometry. At large scale, we observe a high anisotropic dynamics. Nevertheless, we do not observe any corset effect. From an applied point of view, the ionic conductivity of a system: PEO+Lithium salts confined in an AAO matrix decreases by an order of magnitude compared to the bulk.

Keywords: confinement, polymer, dynamics, neutrons, porous materials, ionic conductivity, polymer electrolyte