

Rapport d'activité du Service Général de Rayons X de l'INAC - 2014 -

INAC/SP2M/SGX

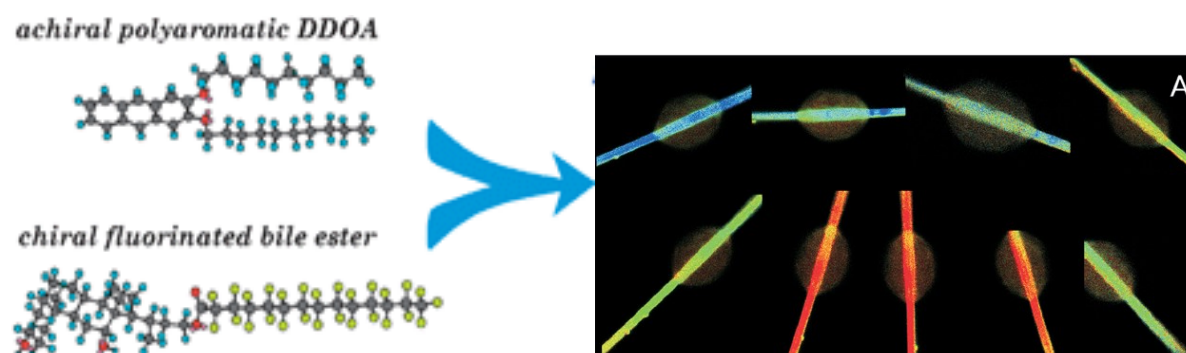
Diffusion aux petits angles

La diffusion aux petits angles qui permet d'étudier les propriétés structurales d'une échelle allant de 1 à quelques 100 nm présente un grand intérêt pour l'étude de nombreux systèmes. La caméra du laboratoire permet de couvrir un large domaine de moment de diffusion ($10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < Q < 4 \text{ \AA}^{-1}$) et est bien adaptée pour l'étude de systèmes multi-échelle (polymères, gels, membranes mésoporeuses, synthèse de nanocristaux). D'autre part, son accessibilité permet de réaliser des études structurales de vieillissement sur des temps longs. Un environnement d'échantillon facilement accessible permet également la réalisation de mesures SAXS/WAXS *in-situ* ou *in-operando*. Plusieurs équipes du SPrAM sont naturellement utilisatrices régulières de l'instrument, mais des collaborations avec d'autres équipes de l'INAC ou, au-delà, du LETI et du LITEN se développent.

Etudes d'aérogels fibrillaires luminescents

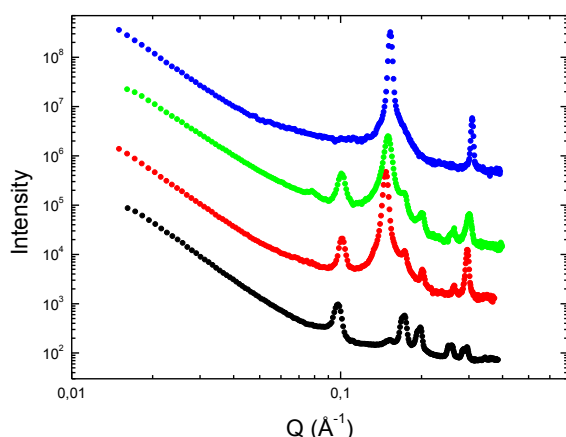
Coll. Univ. Bordeaux/ISM, INAC/SPrAM/PCI

Les possibilités d'application des matériaux aérogels bénéficient de l'obtention de composés hybrides dans lesquels différents constituants induisent mutuellement des propriétés spécifiques. Cette étude montre que le mélange d'un dérivé chiral d'ester perfluoré (composé déoxycholique DC13) et d'un composé achiral (didécylloxanthracène DDOA) ayant chacun la particularité de former un aérogel pur, conduit à l'obtention d'un aérogel hybride DDOA/DC13 présentant des propriétés originales. Les nanofibres constituant l'aérogel hybride DDOA/DC13 sont luminescentes, émettent en lumière bleue polarisée, et présentent des propriétés d'absorption dichroïque en domaine proche UV.



Mélange de deux composés achiral (DDOA) et chiral (DC13) conduisant à un aérogel hybride DDOA/DC13 aux propriétés de fluorescence et de dichroïsme circulaire.

La compréhension des mécanismes d'association des divers constituants conduisant à l'aérogel DDOA/DC13 nécessite des études structurales aux petits angles. Des études SAXS ont été réalisées sur les différents systèmes : l'aérogel DDOA, l'aérogel DC13, et l'aérogel hybride DDOA/DC13. Ces mesures montrent que l'aérogel hybride DDOA/DC13 et les aérogels purs DDOA et DC13 présentent le même type d'organisation hexagonale 2D avec des paramètres de réseau très similaires (aérogel DDOA : $a = 72,6 \text{ \AA}$; aérogel DC13 : $a = 72,7 \text{ \AA}$; aérogel mixte : $a = 72,9 \text{ \AA}$).



Courbes SAXS obtenues pour les aérogels purs [DDOA (noir) et DC13 (rouge)] et hybride DDOA/DC13 (vert) montrant une forte similitude de structure (cinq ordres de diffraction d'une organisation hexagonale 2D sont clairement identifiés). Le spectre du composé perfluoré DC13 à l'état de poudre solide (bleu) montre deux pics lamellaires qui sont également présents dans les spectres à l'état aérogel. Cet ordre local lamellaire provient des interactions entre les chaînes perfluorées.

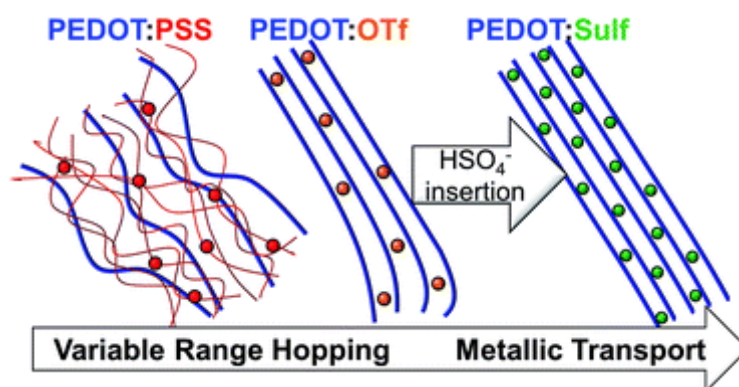
Cette similitude de paramètre de maille entre les aérogels DDOA et DC13 apparaît comme le facteur prédominant permettant la formation d'un aérogel hybride DDOA/DC13 en favorisant l'échange des motifs structuraux DDOA et DC13 au sein des nanofibres du gel mixte. Ce résultat montre que des interactions spécifiques entre constituants ne sont pas toujours une condition pré-requise pour la formation d'un matériau hybride nanostructuré. Par ailleurs, ces aérogels mixtes peuvent être fonctionnalisés grâce à la présence des chaînes perfluorées qui offrent des sites accessibles au sein du réseau fibrillaire pour la fixation par exemple de nanoparticules ZnO.

♠ **Hybrid organogels and aerogels from co-assembly of structurally different low molecular weight gelators.**
S. Banerjee, R. Das, P. Terech, A. de Geyer, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, G. Raffy, U. Maitra, A. Del-Guerzo, J.P. Desvergne, **J. Matter. Chem. C**, 2013, **1**, 3305-3316

Etude de polymères conducteurs électronique

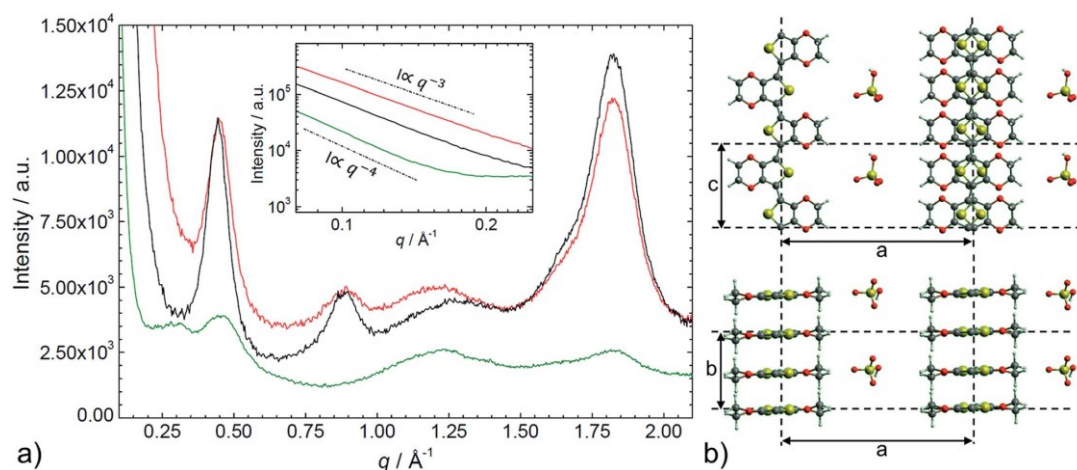
Coll. LITEN/DTNM et INAC/SPrAM/LEMOH

Le polymère conducteur PEDOT [poly(3,4-éthylènedioxithiophène)] est largement utilisé comme électrode transparente ou pour des applications thermoélectriques à température ambiante. L'amélioration des propriétés de conduction électrique de ces matériaux nécessite une meilleure compréhension des relations entre transport et propriétés structurales du polymère. Différents matériaux ont été synthétisés pour étudier l'effet du dopant sur la conduction et les propriétés structurales : (1) PEDOT:PSS dans lequel le polymère PEDOT est dispersé au sein d'une matrice poly(styrènesulfonate) PSS où le polymère PSS agit à la fois comme dopant et comme matrice (isolante) favorisant la dispersion du polymère conducteur PEDOT ; ou utilisant des dopants de plus petite dimension : (2) PEDOT : OTf dans lequel le PEDOT est polymérisé avec des anions trifluorométhanesulfonate OTf et (3) PEDOT:Sulf dans lequel l'anion OTf a été remplacé par des anions sulfoniques. Des mesures de transport de charge ont permis de mettre en évidence un accroissement considérable de conductivité (jusqu'à 80%) pour PEDOT:Sulf avec un changement des propriétés de conduction d'un mécanisme de transport VRH (*Variable Range Hopping*) pour le PEDOT:PSS vers un mécanisme de transport purement métallique pour le polymère PEDOT:Sulf



Modélisation de la structure d'une membrane PEDOT en présence de PSS, et après remplacement du PSS par des molécules de petites tailles (groupement OTf et groupement sulfonique) en relation avec la modification des propriétés de conduction.

Des mesures de diffusion ont été réalisées en régime SAXS/WAXS pour couvrir deux domaines de distances : SAXS pour les organisations à l'échelle des chaînes polymères et WAXS pour caractériser les interactions π - π entre cycles thiophènes.



(a) Profils SAXS/WAXS obtenus pour PEDOT:PSS (courbe verte), PEDOT:OTf (courbe noire) et PEDOT:Sulf (courbe rouge). (b) Modèle de structure des chaînes PEDOT avec la localisation des dopants de petites dimensions (dopant Sulfonique ici représenté).

L'accroissement de conductivité est corrélée au passage d'un régime de transport de type semi-conducteur (PEDOT:PSS) à purement métallique (PEDOT:Sulf) avec un accroissement de la taille des domaines cristallins et un renforcement de régularité le long des chaînes PEDOT. Cet accroissement d'ordre cristallin est favorisé par l'utilisation de dopants d'encombrements plus réduits que les chaînes PSS dans le système initial PEDOT/PSS.

♠ **Metallic behavior in acid doped highly conductive polymers.** N. Massonnet, A. Carella, A. de Geyer, J. Faure-Vincent, J.P. Simonato, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 412-417

Etude de membranes ionomères pour piles à combustible

Coll. INAC/SPRAM/PCI

La microstructure des membranes pour piles à combustibles est largement étudiée par diffusion aux petits angles. Cependant les lois de gonflement des membranes telles que le Nafion® (membrane perfluorée de référence), ou de l'Aquivion® (membrane constituée de chaînes pendantes plus courtes) sont bien connues en atmosphère humide et à température ambiante,

mais nécessitent des études pour les températures réelles de fonctionnement en pile (80°C) et pour les hautes températures (80-140°C), notamment pour des questions de rendement. Or la gestion de l'eau dépend de la microstructure des membranes. Il est donc crucial d'étudier *in situ* la structure de ces membranes en contrôlant l'humidité relative, dans la gamme des hautes températures (80-140°C), à l'équilibre et pour différentes durées de vieillissement.

Une cellule de conditionnement hygrothermale a été conçue, en collaboration avec le MPI Stuttgart (KD Kreuer), et montée sur l'instrument SAXS. Les mesures ont été réalisées *in situ*, sur une large gamme de température et d'humidité relative sur le Nafion®117 (N117) et l'Aquivion E79, ce qui a permis de mettre en évidence un phénomène de vieillissement avec des comportements inattendus des pics matrice et ionomère (Fig. 2).

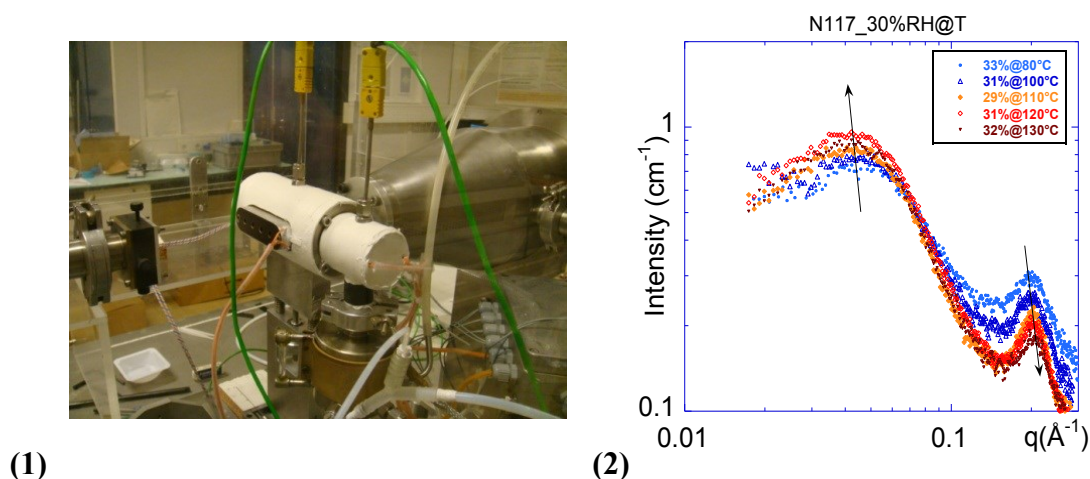


Fig.1: Cellule hygrothermale montée pour l'analyse SAXS *in situ*. Fig.2 : Mesures SAXS pour la membrane Nafion à un taux d'humidité fixe (~ 30%) en fonction de la température (80 °C - 130°C) révélant une évolution inverse entre le pic matrice et le pic ionomère. Les conditions de température utilisées sont proches des conditions d'une pile en fonctionnement (80 °C à 100°C).

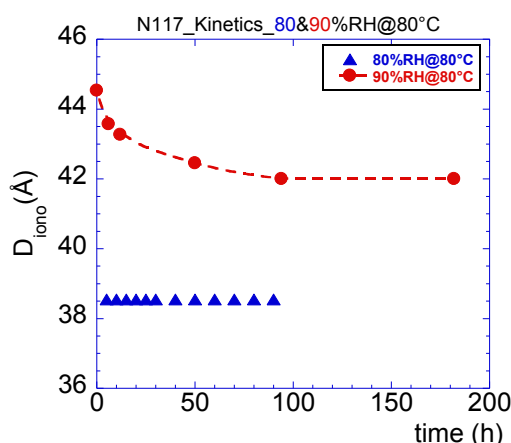


Fig.3 : Evolution en vieillissement de la distance conjuguée du pic ionomère pour une membrane Nafion à température fixe (80°C) en fonction du taux d'humidité. Un seuil de comportement est observé : jusqu'à 80 % d'humidité, il n'y a pas d'évolution du pic ionomère (la distance associée reste fixe); à partir de 90 % d'humidité, la position du pic ionomère évolue avec le temps de sorte que la distance associée diminue. Les mêmes mesures montrent que la membrane Aquivion reste stable pour des conditions équivalentes.

♠ Une publication portant sur ces résultats est en préparation.

♠ A new interpretation of SAXS peaks in sulfonated poly(ether ether ketone) (sPEEK) membranes for fuel cells. H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo Lopez, P.M. Legrand, V.H. Mareau and L. Gonon, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2014, 16, 11228

