

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 octobre 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/101552 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 8/00

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; BREVATOME, 3, rue
du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/050246

(22) Date de dépôt international : 15 avril 2005 (15.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

04 03939 15 avril 2004 (15.04.2004) FR

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33 rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GALIANO,
Hervé [FR/FR]; 13 avenue de Bordeaux, F-37300 JOUE
LES TOURS (FR). CARAVANIER-CAILLON, Magaly
[FR/FR]; 4 chemin des moineaux, F-41150 RILLY SUR
LOIRE (FR). BEBIN, Philippe [FR/FR]; 28 quai de la
gare du canal, F-37000 TOURS (FR). HOURQUEBIE,
Patrick [FR/FR]; 9 les Magnolias, F-37320 ESVRES
SUR INDRE (FR). BERGAYA, Faïza [FR/FR]; 200 rue
des Primevères, F-45590 SAINT CYR EN VAL (FR).
PONCIN-EPAILLARD, Fabienne [FR/FR]; 39 rue Paul
Eluard, F-72000 LE MANS (FR). LAFLECHE, Fabrice
[FR/FR]; 30 rue de suresnes, F-92380 GARCHES (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF PROTON-CONDUCTING CLAY PARTICLES AND COMPOSITE MATERIAL
COMPRISING SAID PARTICLES

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE PARTICULES D'ARGILE CONDUCTRICES DE PROTONS ET MATERIAU
COMPOSITE COMPRENANT DE TELLES PARTICULES

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of proton-conducting clay particles and a composite material, com-
prising the following serial steps: a) an activation step for a clay powder, comprising a stage in which said powder is subjected to
a gas plasma, b) a graft step, comprising a stage in which the activated powder from step a) is brought into contact with a solution
of at least one compound with at least one group selected from -PO₃H₂, -CO₂H, -SO₃H and the salts thereof and comprising at least
one group capable of grafting to the surface of said powder. The invention further relates to the application of said particles to the
production of membranes for fuel cells.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de préparation de particules d'argile conductrices de protons comprenant successi-
vement les étapes suivantes : a) une étape d'activation d'une poudre d'argile comprenant une étape dans laquelle on soumet ladite
poudre à un plasma de gaz ; b) une étape de greffage comprenant une étape de mise en contact de la poudre activée obtenue à l'issue
de l'étape a) avec une solution comprenant au moins un composé comprenant au moins un groupe choisi parmi -PO₃H₂, -CO₂H,
-SO₃H et leurs sels et comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de ladite poudre. Application de ces particules
à la fabrication de membranes de pile à combustible.

WO 2005/101552 A2

**PROCEDE DE PREPARATION DE PARTICULES D'ARGILE
CONDUCTRICES DE PROTONS ET MATERIAU COMPOSITE
COMPRENANT DE TELLES PARTICULES**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de particules conductrices de protons par greffage de composés organiques acides à la surface de particules d'argiles.

La présente invention se rapporte également aux particules obtenues par ce procédé.

Ces particules ont la particularité de présenter une capacité d'échange ionique particulièrement élevée associée à de très bonnes propriétés de rétention d'eau.

De ce fait, ces particules trouvent leur application dans l'élaboration de matériaux conducteurs protoniques, en particulier de matériaux destinés à entrer dans la constitution de membranes conductrices de protons pour piles à combustible, telles que les piles fonctionnant à H_2 /air ou à H_2/O_2 (connues sous l'abréviation PEMFC signifiant « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») ou fonctionnant au méthanol/air (connues sous l'abréviation DMFC signifiant « Direct Methanol Fuel Cell »).

Ainsi, le domaine technique de l'invention peut être défini, de manière générale, comme celui des particules conductrices de protons et des matériaux les contenant.

Plus précisément, l'invention se situe dans le domaine des particules conductrices de protons utilisées dans la constitution de membranes pour piles à combustible fonctionnant à basses températures.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Une pile à combustible est un générateur électrochimique, qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydation d'un combustible en présence d'un comburant en énergie électrique.

Généralement, une pile à combustible comporte une pluralité de cellules électrochimiques montées en série, chaque cellule comprenant deux électrodes de polarité opposée séparées par une membrane échangeuse de protons faisant office d'électrolyte solide.

La membrane assure le passage vers la cathode des protons formés lors de l'oxydation du combustible à l'anode.

Les membranes structurent le cœur de la pile et doivent, par conséquent, présenter de bonnes performances en matière de conduction protonique, ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz réactants (H_2 /air ou H_2/O_2 pour les piles PEMFC et méthanol/air pour les piles DMFC). Les propriétés des matériaux constituant les membranes sont essentiellement la stabilité thermique, la résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation ainsi qu'une certaine flexibilité mécanique.

Des membranes utilisées couramment et remplissant ces exigences sont des membranes obtenues à partir de polymères constitués d'une chaîne principale linéaire perfluorée et de chaînes latérales portant des

groupes acide sulfonique. Parmi les plus connues, on peut citer les membranes commercialisées sous la dénomination NAFION® par la société Dupont de Nemours ou sous la dénomination DOW®, FLEMION® ou Aciplex par les sociétés Dow Chemicals et Asahi Glass. Ces membranes présentent de bonnes performances électrochimiques et une durée de vie intéressante mais néanmoins insuffisante pour les applications PEMFC. De plus, leur coût (plus de 500 euros/m²) reste prohibitif pour la commercialisation. Pour les applications DMFC, elles présentent une perméabilité au méthanol élevée, ce qui limite également leur utilisation avec ce type de combustible. Enfin, ces membranes présentent une importante sensibilité à des températures supérieures à 80°C, ce qui les exclut d'une utilisation dans des piles fonctionnant à des températures élevées, à savoir entre 80°C et 150°C.

Par ailleurs, il est connu que l'efficacité conductrice d'une membrane protonique est fortement liée à la présence d'eau et donc à la capacité de rétention d'eau de la membrane. Or à des températures proches de 100°C, et plus encore au-delà, l'eau est rapidement évacuée de la membrane, provoquant ainsi la chute de la conductivité et augmentant la perméabilité au combustible. A ces températures, cette diminution des performances peut s'accompagner d'une dégradation de la membrane. Pour résoudre les problèmes de dessèchement des membranes dans les piles à combustibles à haute température, à savoir au moins égale à 100°C, le maintien d'une humidité relative maximale de l'ordre de 80% à 100% est requise mais

difficilement réalisable par une source externe d'hydratation.

Afin d'augmenter la rétention d'eau dans les membranes de piles à combustible à haute température, certains auteurs se sont orientés vers le développement de membranes plus complexes comprenant des particules minérales en plus d'une matrice en polymère organique conducteur. Ces membranes sont désignées notamment par la terminologie « membranes hybrides inorganiques-organiques ».

Les premières membranes hydrides ont été développées dès la fin des années 90.

Ainsi, Malhotra et al., dans J.Electrochem.Soc., 1997, 144 [1] décrivent des membranes résistantes à des températures allant jusqu'à 110°C, comprenant un polymère du type Nafion® imprégné avec une solution dopante d'hétéropolyacides minéraux.

D'autres membranes hybrides à base de polymères non sulfonés, comme les polybenzimidazoles (Staiti et al., J.Power Sources, 2000, 90, 231 [2]), les polyaryléthersulfones (Baradie et al., Macromol.Symp., 1999, 138, 85 [3]), les copolymères styrène/éthylène/butène/styrène (Hirate et al., J.Sol-Gel Sci. And Techn., 2000, 17, 61 [4]) incorporant chacun des hétéropolyacides conducteurs de type tungstophosphorique ont également été étudiés.

Toutefois, ces membranes hybrides ont pour inconvénient de nécessiter un taux de charge en hétéropolyacides pouvant atteindre 70% pour se rapprocher des performances des membranes Nafion®.

Afin de contourner les inconvénients liés à l'utilisation de particules du type hétéropolyacides décrits ci-dessus, certains auteurs ont remplacé ce type de particules par des particules d'argile.

Les particules d'argile, lorsqu'elles sont incorporées dans des membranes à base de polymère organique conducteur, se révèlent particulièrement intéressantes pour les raisons suivantes :

- elles confèrent aux membranes d'excellentes propriétés de rétention d'eau ;
- elles se révèlent particulièrement stables à de hautes températures ;
- elles présentent de bonnes propriétés de percolation pour des taux de charge faibles.

Toutefois, les auteurs, qui ont développé ces membranes chargées avec des particules d'argile, ont constaté que l'apport de particules d'argile n'améliorait pas de manière significative la conductivité protonique de la membrane.

Il existe donc un véritable besoin pour des particules conductrices aptes à être incorporées dans des membranes de pile à combustible, et permettant d'assurer à la fois une rétention d'eau élevée même à haute température afin d'éviter le dessèchement des membranes et d'assurer également une amélioration de la conductivité protonique des membranes dans lesquelles elles sont incorporées.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les Inventeurs ont mis au point un procédé de préparation de particules d'argile conductrices de

protons aboutissant à l'obtention de particules présentant les avantages énoncés ci-dessus.

L'invention a donc trait, selon un premier objet, à un procédé de préparation de particules d'argile conductrices de protons comprenant successivement les étapes suivantes :

- a) une étape d'activation d'une poudre d'argile dans laquelle l'on soumet ladite poudre à un plasma de gaz ;
- b) une étape de greffage dans laquelle l'on met en contact la poudre activée obtenue à l'issue de l'étape a) avec une solution comprenant au moins un composé comprenant au moins un groupe choisi parmi $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ et leurs sels et comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de ladite poudre.

On précise que, par greffage, on entend, au sens de l'invention, une immobilisation du ou des composés porteurs d'au moins un groupe choisi parmi $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ sur les particules d'argile par le biais d'une liaison chimique covalente, grâce à la présence sur ces composés d'au moins un groupe apte à se greffer chimiquement à la surface de ces particules.

En variante, le procédé de l'invention peut comprendre successivement les étapes suivantes :

- a') une étape d'activation d'une poudre d'argile dans laquelle l'on soumet ladite poudre à un plasma de gaz ;

b') une étape de greffage dans laquelle l'on met en contact la poudre activée obtenue à l'issue de l'étape a') avec une solution comprenant un premier composé comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de ladite poudre et comprenant au moins un groupe réactif apte à réagir avec un second composé comprenant au moins un groupe choisi parmi $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ et leurs sels ;

c') une étape de mise en contact de la poudre greffée obtenue à l'issue de l'étape b') avec le deuxième composé, de manière à former une liaison covalente entre ledit premier composé et ledit second composé.

Ainsi, les Inventeurs ont modifié l'état de surface d'une poudre d'argile en la soumettant à un plasma de gaz, rendant ainsi possible le greffage de composés à la surface de l'argile, lesquels composés greffés confèrent à cette argile une conductivité protonique grâce à la présence de groupes $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, ou $-\text{SO}_3\text{H}$.

Des argiles particulièrement appropriées pour l'invention sont des argiles appartenant à la famille des smectites. Les argiles smectites peuvent être soit synthétiques, comme la laponite (commercialisée par Laporte Industries, UK), soit naturelles comme la montmorillonite, la beidellite, la saponite ou l'hectorite.

Plus précisément, les argiles smectites sont des phyllosilicates 2:1, di- et/ou trioctaédriques composés de feuillets comprenant une couche octaédrique

dont le centre des octaèdres est occupé par de l'aluminium et éventuellement du magnésium, ladite couche octaédrique étant entourée par deux couches de tétraèdres, dont le centre de chacun des tétraèdres est occupé par du silicium. Ces feuillets s'empilent parallèlement pour former des particules dont les différents assemblages donnent lieu à la formation d'agrégats dont la taille maximum est de l'ordre de 2 micromètres. A l'intérieur des feuillets, des substitutions isomorphes par des ions de valence inférieure interviennent donnant ainsi lieu à un déficit de charges à la surface des feuillets, lequel déficit est compensé par des cations venant se loger dans l'espace lamellaire. En présence de solvants polaires, tels que l'eau, les cations susmentionnés ont la capacité d'accueillir dans leur sphère de coordination des molécules de solvants, entraînant ainsi un éloignement des feuillets. Ce phénomène fait que les argiles smectites sont couramment désignées par l'appellation d'argiles gonflantes, grâce à leur capacité élevée de rétention de solvants polaires, tels que l'eau.

Des argiles particulièrement avantageuses dans le cadre de cette invention peuvent être également des argiles smectites dites «à piliers» (également appelées argiles pontées). Ces argiles résultent de l'intercalation entre leurs feuillets de polycations métalliques simples ou mixtes formant des piliers métalliques entre lesdits feuillets.

De telles argiles sont généralement obtenues par mise en contact d'une suspension argileuse

smectite avec une solution d'hydroxyde métallique (par exemple, d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydroxyde de fer) suivi d'un traitement de calcination, par exemple, à une température allant de 300 à 500°C.

Ces argiles à piliers se révèlent particulièrement avantageuses pour les raisons suivantes :

- elles ne subissent pas de modifications de leur porosité lors d'une exposition à température élevée ;

- elles montrent une surface spécifique, pouvant aller jusqu'à dix fois celles des argiles non pontées ;

- elles se caractérisent par une porosité variable pouvant aller des micropores aux macropores en passant par des mésopores; et

- elles offrent un nombre de sites de greffage plus importants que celles des argiles non pontées.

Comme mentionné précédemment, le procédé selon l'invention comprend, dans un premier temps, une étape consistant à soumettre une poudre d'argile telle que définie ci-dessus à un plasma de gaz, tel qu'un plasma de CO₂, He, ou de mélange He/CO₂.

On précise que, par plasma de gaz, l'on entend un gaz, dont les atomes ou les molécules ont été ionisé(s).

Cette étape est mise en œuvre, classiquement, dans un réacteur plasma, le gaz étant injecté dans une enceinte sous vide, sous une pression pouvant aller de quelques millibars à plusieurs bars,

par exemple, une pression égale à 0,1 mbar. Lorsque le vide souhaité est atteint, une décharge électrique est établie entre deux électrodes placées dans l'enceinte, la fréquence pouvant varier de quelques Hertz à plusieurs milliers de Hertz, par exemple, pouvant être égale à 13,56 MHz. La durée de cette étape peut varier de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes selon le degré d'activation recherchée, étant entendu que plus la durée du traitement et la puissance des décharges électriques seront élevées, plus la poudre d'argile pourra accueillir une proportion importante de molécules greffées.

On précise que, pendant l'étape d'activation, la poudre d'argile est soumise avantageusement à une agitation ultrasonique, de manière à éviter la formation d'agglomérats.

Après l'étape d'activation, la poudre d'argile est mise en contact, selon le premier objet avec une solution comprenant au moins un composé comprenant au moins un groupe choisi parmi $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ et leurs sels et comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de ladite poudre, un tel groupe apte à se greffer pouvant avantageusement être un groupe éthylénique (c'est-à-dire un groupe comprenant une liaison double carbone-carbone).

Par sels, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, des composés tels que définis précédemment dont les protons acides des groupes $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{CO}_2\text{H}$ sont remplacés par des cations, tels que des cations de métaux alcalins (par exemple, Na, K).

Des composés adéquats peuvent être des monomères vinyliques, c'est-à-dire des monomères comprenant au moins un groupe éthylénique (c'est-à-dire comprenant une liaison double carbone-carbone). Ces monomères se révèlent être particulièrement intéressants du fait de la présence de ce groupe éthylénique, qui est un excellent groupe apte à se greffer à la surface des particules d'argile activée.

Parmi les monomères vinyliques susceptibles d'être utilisés, on peut citer l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide vinylacétique et leurs sels.

Parmi les monomères vinyliques susceptibles d'être utilisés, on peut citer encore des monomères styréniques tel que l'acide 4-vinylbenzoïque ou l'acide 3-vinylbenzoïque, l'acide 4-vinylbenzènesulfonique ou l'acide 3-vinylbenzènesulfonique, l'acide 4-vinylbenzènegphosphonique ou l'acide 3-vinylbenzènegphosphonique.

Les monomères vinyliques susceptibles d'être utilisés peuvent être également des monomères fluorés, c'est-à-dire des monomères dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor.

Lors de l'étape de greffage, il se peut que les composés monomères n'ayant pas réagi se polymérisent entre eux ou restent en solution. Afin d'éliminer toutes traces de polymère(s) éventuel(s) ou de monomères n'ayant pas réagi avec les particules d'argile, le procédé selon l'invention peut comprendre,

en outre, une étape de lavage correspondant à un lavage de l'argile greffée par un solvant du ou des monomères utilisés pour le greffage de l'éventuel polymère ou des éventuels polymères correspondants.

En plus des avantages déjà énoncés, le procédé de fabrication de particules conductrices de protons présente encore ceux d'être simple et rapide de mise en œuvre, de ne nécessiter que des équipements couramment utilisés en laboratoire et au niveau industriel, et de conduire à l'obtention de particules sous forme d'une poudre d'argile qui, outre des propriétés très élevées de rétention d'eau, présentent une excellente conductivité protonique.

L'invention a donc aussi pour objet des particules susceptibles d'être obtenues par le procédé tel que décrit précédemment.

De telles particules se présentent sous forme d'une poudre d'argile greffée par des restes de composés comportant au moins un groupe choisi parmi $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, $-SO_3H$ et leurs sels.

Ces restes de composés peuvent être avantageusement des restes de monomères vinyliques, de préférence styréniques, tel que ceux définis ci-dessus.

En plus d'excellentes qualités de rétention d'eau, lesdites particules présentent d'excellentes propriétés de conduction protonique, et donc de mobilité ionique.

Ces particules peuvent donc être utilisées pour la séparation ou la récupération de métaux en solution.

Les particules de l'invention peuvent trouver également leur application dans la conception de matériaux composites conducteurs, tels que des membranes conductrices, notamment des membranes conductrices de protons destinées à être utilisées dans des piles à combustible.

L'invention a donc également pour objet un matériau composite conducteur de protons comprenant une matrice de polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules telles que définies précédemment.

Selon une première alternative, la matrice de polymère peut être une matrice de polymère non conducteurs de protons.

De tels polymères peuvent être des polymères fluorés tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le copolymère tétrafluoroéthylène/éthylène (ETFE) et leurs dérivés. Les polymères fluorés ont notamment pour avantage de présenter une bonne tenue mécanique ainsi qu'une bonne résistance chimique.

De tels polymères peuvent être également des polymères aromatiques ou hétérocycliques. On précise que, par polymères aromatiques ou hétérocycliques, on entend un polymère dont la chaîne principale comprend un enchaînement de motifs aromatiques (par exemple, phénylène) ou hétérocycliques (par exemple, benzimidazole). Parmi ces polymères, on peut citer les polysulfones, les polyaryléthercétones, les polyimides, les polybenzimidazoles, les polyoxydes de phénylène, les polycarbonates. De tels polymères ont pour particularité de conférer au matériau composite,

dans lequel ils sont intégrés, une rigidité et une résistance chimique et thermique élevées, sans nécessiter l'incorporation au matériau composite d'apport de renfort ou de charge.

Selon une deuxième alternative, la matrice de polymère peut être une matrice de polymère conducteurs de protons.

De tels polymères peuvent être des polymères perfluorés sulfonés. On précise que, par polymères perfluorés sulfonés, on entend des polymères comprenant une chaîne principale linéaire perfluorée et des chaînes latérales porteurs de groupements acide sulfonique. De tels polymères sont notamment disponibles dans le commerce sous la marque déposée NAFION® par la société Dupont de Nemours, ou ACIPLEX-S® de la société Asahi Chemical.

Des polymères conducteurs de protons peuvent être également des polymères aromatiques ou hétérocycliques porteurs de fonctions acides choisies parmi $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ et $-CO_2H$. De tels polymères peuvent être des polysulfones, des polyaryléthercétone s, des polyimides, des polybenzimidazoles, des polyoxydes de phénylène, des polycarbonates.

Le matériau composite selon l'invention se présente avantageusement sous forme d'un film, présentant par exemple une épaisseur de 50 à 150 μm .

L'invention concerne également des procédés de préparation d'un matériau composite conducteur de protons tel que défini ci-dessus.

Pour préparer un matériau conducteur de protons de l'invention, deux alternatives sont envisageables, selon l'invention.

Selon une première alternative, le procédé comprend successivement les étapes suivantes :

- mélanger, en l'absence de solvant, un ou plusieurs polymères constitutifs de la matrice avec des particules telles que définies ci-dessus ;
- former à partir du mélange obtenu le matériau composite par voie fondue.

En variante, le procédé peut comprendre successivement les étapes suivantes :

- fondre, en l'absence de solvant, un ou plusieurs polymères constitutifs de la matrice ;
- incorporer, dans le polymère ou le mélange de polymères fondus des particules telles que définies ci-dessus.

Selon la première alternative, le traitement thermique comprend généralement une étape de chauffage du mélange obtenu après la première étape à une température pouvant aller de 100°C à 300°C, de manière à obtenir un mélange fondu et une étape simultanée ou consécutive de mise en forme du mélange, afin d'obtenir le matériau composite voulu, cette mise en forme pouvant consister en un calandrage.

Parmi les traitements thermiques par voie fondue appropriés, on peut citer l'extrusion.

Selon une seconde alternative, le procédé comprend successivement les étapes suivantes :

- une étape de mélange d'une solution comprenant des particules telles que définies précédemment et un ou plusieurs solvants avec un ou plusieurs polymères constitutifs de la matrice ;

- une étape de formation, à partir du mélange obtenu, d'un matériau composite par évaporation du ou des solvant(s).

Selon cette seconde alternative, la solution peut être coulée sur un support, par exemple, en verre, en alumine ou encore en polyéthylène, puis le matériau sous forme de film est formé par évaporation du ou des solvants. A l'issue de ce procédé, on obtient un matériau sous forme de film déposé sur le support. Le film obtenu peut être facilement désolidarisé du support, pour donner un film conducteur protonique auto-supporté.

On précise que les solvants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de ce procédé peuvent être choisis parmi les solvants polaires aprotiques tels que le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le tétrahydrofurane, le diméthylsiloxane, ou encore des solvants chlorés comme le chloroforme, mais aussi des solvants tels que les alcools, les éthers, l'acétone.

Du fait de leurs propriétés mécaniques, ces matériaux peuvent être mis en œuvre efficacement et conduire à des films minces suffisamment résistants pour être utilisés comme membranes pour pile à combustible.

Ainsi l'invention a pour objet une membrane pour pile à combustible comprenant un matériau

composite conducteur protonique tel que défini ci-dessus.

Ces membranes se présentent avantageusement sous la forme de films minces, ayant, par exemple, une épaisseur de 20 à 200 micromètres.

Ces membranes présentent avantageusement une imperméabilité suffisante aux gaz réactants (tels que H_2 et O_2) et sont stables, de préférence, jusqu'à une température d'au moins 150°C.

De préférence, le matériau composite constitutif de la membrane comprend de 1 à 20% en poids de particules d'argile telles que définies précédemment, lorsque la matrice de polymère comprend un ou plusieurs polymères conducteurs de protons.

De préférence, le matériau composite constitutif de la membrane comprend de 5 à 50% en poids de particules d'argile telles que définies précédemment, lorsque la matrice polymère comprend un ou plusieurs polymères non conducteurs de protons.

On précise que les % ci-dessus sont exprimés par rapport au poids total du matériau composite.

Les membranes de l'invention sont préparées par des procédés identiques à ceux définis ci-dessus pour le matériau composite conducteur protonique.

Les membranes tels que définies ci-dessus peuvent être avantageusement incorporées dans des dispositifs de pile à combustible.

Ainsi, l'invention a trait également à un dispositif comprenant au moins un assemblage électrode-

membrane-électrode, dans lequel la membrane est telle que définie ci-dessus.

Le dispositif de pile à combustible comprend généralement plusieurs assemblages électrode-membrane-électrode.

Pour préparer un tel assemblage, la membrane peut être placée entre deux électrodes, par exemple en tissu ou en papier de carbone imprégné d'un catalyseur. L'ensemble formé de la membrane disposée entre les deux électrodes est ensuite pressé à une température adéquate afin d'obtenir une bonne adhésion électrode-membrane.

L'assemblage électrode-membrane-électrode est ensuite placé entre deux plaques assurant la conduction électrique et l'alimentation en réactifs aux électrodes. Ces plaques sont communément désignées par le terme de plaques bipolaires.

L'invention va maintenant être décrite à la lumière des exemples donnés ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure unique est un graphique représentant le taux d'hydratation θ (en %) en fonction du temps t (en min) à 75°C d'une membrane en NAFION® sans particules (courbe dont les points sont représentés par des carrés) et d'une membrane de NAFION® reconstitué et comprenant des particules conformes à l'invention (essai n°14) (courbe dont les points sont représentés par des losanges).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERSEXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation de particules d'argile laponite greffée à 7%.

On entend par «greffée à 7%» une argile ayant subi le traitement décrit dans l'invention de manière à comprendre 7% en masse de soufre issu du greffage de composés comprenant des fonctions $-SO_3H$.

Le protocole de préparation est le suivant.

Une laponite type RD (2 g) est placée dans une coupelle, elle-même introduite dans l'enceinte d'un réacteur plasma, l'ensemble étant soumis à une agitation ultrasonique. Un vide primaire est établi suivi de l'introduction d'hélium dans l'enceinte à une pression de 0,1 mbar. Une décharge électrique est établie entre deux électrodes placées dans l'enceinte à une fréquence de 13,56 MHz. A l'issue de ce traitement, l'on obtient une argile modifiée par traitement plasma.

4 g d'acide styrène para-sulfonique (ou acide 4-vinylbenzènesulfonique) sont dissous dans du diméthylformamide (DMF). L'argile modifiée préalablement est alors mise en contact avec la solution d'acide styrène para-sulfonique dans le DMF et portée au reflux pendant une nuit.

L'argile greffée est ensuite lavée avec le DMF afin d'éliminer toutes traces éventuelles d'homopolymère sulfoné, qui se serait formé lors du greffage.

L'argile ainsi obtenue présente une proportion massique de soufre de 7% (mesurée par

analyse élémentaire), ce qui correspond à une capacité d'échange ionique (CEI) de 1,8 méq/g.

EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre la préparation d'une argile laponite à piliers greffée à 9%.

Les argiles laponites de départ sont des laponites RD pontées à l'Al/Fe (50%/50%) et à l'Al, c'est-à-dire des argiles dans lesquelles des polycations d'aluminium, ou un mélange de polycations d'aluminium et de fer, sont incorporés entre les feuillets des argiles, présentant une surface spécifique de 350 m²/g et un volume mésoporeux d'environ 0,3 cm³/g.

Le mode opératoire mis en œuvre dans cet exemple est le même que celui de l'exemple 1.

Il conduit à des argiles laponites pontées présentant un taux de 9% en soufre (obtenu par analyse élémentaire) correspondant à une capacité d'échange ionique (CEI) de 3 ($\pm$ 0,2) méq/g.

EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation de membranes de compositions différentes par coulée évaporation.

Le protocole général de préparation est le suivant.

Dans un premier temps, l'argile modifiée est mise en dispersion dans un solvant organique approprié (ici le DMF). La masse de solvant représente environ 80% en poids de la masse de polymère à utiliser

pour constituer la matrice. Après agitation vigoureuse de la solution comprenant l'argile et le DMF, au moyen d'un agitateur magnétique, le polymère destiné à constituer la matrice est ajouté progressivement. La solution obtenue est maintenue sous agitation pendant au moins 48 heures jusqu'à une complète dissolution du polymère. Ensuite, la solution résultante est soumise à un bain ultrasonique pendant plusieurs minutes. Si des bulles d'air apparaissent en solution, on procède à un dégazage de celle-ci.

Dans un deuxième temps, le mélange visqueux est déposé sur une plaque de verre au moyen d'un « Hand-Coater » placé sous une hotte à flux laminaire. L'applicateur choisi pour la coulée dépend de la viscosité de la solution qui est fonction de sa composition, et en particulier du taux massique d'argile qu'elle contient. Classiquement, l'entrefer de l'applicateur utilisé varie de 750 μm à 1250 μm . Une évaporation lente du solvant est assurée en plaçant la plaque de verre sur une plaque thermostatée dont la température est fixée à 30°C. Le temps de séchage dure environ de 6 à 7 heures.

Il est à noter que l'argile greffée est stockée, avant utilisation au sein d'une étuve thermostatée. En ce qui concerne le polymère, celui-ci peut se présenter sous la forme d'une poudre fine comme c'est le cas pour le polymère fluoré poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) utilisé dans les essais 1 à 8 ou bien sous forme d'une solution visqueuse comme pour le NAFION® qui est dissous dans un mélange d'alcools utilisé dans les essais 9 à 15.

Différentes membranes ont été préparées suivant la technique décrite ci-dessus. La nature de l'argile et du polymère, ainsi que les proportions de ces éléments pour chacune des membranes figurent dans le tableau 1 regroupant les membranes dont la matrice est en PVDF et dans le tableau 2 regroupant les membranes dont la matrice est en NAFION®.

TABLEAU 1

Essai	% PVDF	ARGILE	
		%	Description
1	100	0	/
2	75	25	non pontée et non greffée
3	75	25	pontée Al et greffée à 9% (Exemple 2)
4	75	25	pontée Al/Fe et greffée à 9% (Exemple 2)
5	75	25	non pontée et greffée à 7% (Exemple 1)
6	70	30	
7	60	40	
8	50	50	

TABLEAU 2

Essai	% NAFION®	ARGILE NON PONTEE	
		%	description
9	100	0	/
10	90	10	non greffée
11	98	2	greffée à 7% (Exemple 1)
12	97	3	
13	95	5	
14	90	10	
15	85	15	

EXEMPLE 4.

Cet exemple illustre la préparation de membranes de compositions différentes par extrusion de film.

Plus précisément, dans cet exemple, des mélanges comprenant le polymère PVDF et l'argile à piliers greffée (exemple 2) ou non greffée ont été préparés par extrusion. Les mélanges sont composés de PVDF commercialisé par Solvay et de différents taux massiques d'argiles à piliers Al greffées à 9% (la teneur de 9% indiquant que les argiles comprennent après modification 9% de soufre) (exemple 2) et non greffées. Avant leur introduction dans l'extrudeuse, les différents constituants du mélange sont étuvés à 80°C pendant 24 heures.

Le PVDF est introduit dans l'extrudeuse par un doseur pondéral au débit constant de 350 g/h. L'argile à piliers est introduite au moyen d'un doseur

pondéral dont le débit est modulé de façon à obtenir différentes compositions contenant de 20 à 40% en poids d'argile.

L'extrudeuse utilisée dans le cadre de cet exemple est une extrudeuse bi-vis co-rotative. Elle est équipée de vis interpénétrés et d'un fourreau et permet d'obtenir des distributions de temps de séjour étroites. L'équilibre des pressions autorise des couples, des vitesses de cisaillement et des débits importants. La zone d'alimentation comporte deux vis de convoyage qui évitent un encombrement de celle-ci et la formation d'un bouchon au niveau de la trémie d'alimentation. Le PVDF est introduit au début de la zone d'alimentation, tandis que l'argile est introduite en aval du point d'alimentation du polymère.

En sortie d'extrudeuse, on obtient des mélanges homogènes.

Après extrusion, les mélanges obtenus sont mis en forme à l'aide d'une filière plate d'entrefer 200 μm et d'un système d'étirage, sous forme de films minces d'épaisseur 100 μm .

Les compositions des différentes membranes préparées selon le protocole exposé ci-dessus sont regroupées dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

Essai	% PVDF	ARGILE	
		%	Description
16	100	/	/
17	80	20	pontée Al et non greffée
18	60	40	
19	80	20	pontée Al et greffée à 9% (Exemple 2)
20	60	40	

EXEMPLE 5.

Cet exemple vise à illustrer les propriétés électrochimiques des membranes obtenues par coulée-évaporation (exemple 3) et extrusion (exemple 4) de l'invention.

Avant de mesurer ces propriétés, les membranes à base de PVDF et de NAFION® ont été soumises à une étape de régénération des fonctions sulfoniques (SO_3H). Cette étape consiste à plonger successivement les membranes dans une solution de H_2O_2 (35%) pendant 1 heure puis dans une solution de H_2SO_4 (0,5 M) pendant 1 heure suivi d'un rinçage dans de l'eau à ébullition pendant 1 heure. Les membranes sont ensuite stockées dans un bain d'eau désionisée pendant au moins 20 minutes. L'épaisseur des films obtenus varie de 80 à 180 μm .

Les membranes sont caractérisées dans cet exemple en termes de conductivité protonique, de taux d'hydratation et de capacité d'échange ionique théorique (CEI calculée).

La conductivité protonique σ , exprimée en $S.cm^{-1}$, est mesurée à l'aide d'un impédancemètre relié à une cellule à électrodes de platine plongeant dans un bain d'eau désionisée à température ambiante. Le contact électrode-membrane est assuré par un ressort situé à l'extrémité d'une des électrodes. L'analyseur de fréquence utilisé est un Solartron 1255 associé à une interface électrochimique Novocontrol (NBS) .

Le taux d'hydratation est déterminé en utilisant un dessiccateur infrarouge. La membrane imbibée d'eau est pesée et la masse humide m_h correspondante est notée. Par l'intermédiaire du dessiccateur infrarouge, la membrane subit un cycle de séchage (15 minutes à $140^{\circ}C$) et sa masse sèche m_s est alors déterminée. Le taux d'hydratation G , exprimé en pourcentage massique, de la membrane peut alors être calculé suivant l'équation :

$$G = ((m_h - m_s) / m_s) * 100$$

Les capacités d'échange ionique théorique (CEI) sont calculées sur le principe que la CEI de la membrane composite respecte une loi d'additivité dans laquelle chacune de ses composantes porteurs de fonctions sulfoniques apporte sa contribution à la CEI globale de la membrane au prorata de son pourcentage massique comme cela est exprimé dans l'équation ci-dessous :

$$CEI_{théorique} = (\%_{polymère} * CEI_{polymère}) + (\%_{argile} * CEI_{argile})$$

L'analyse élémentaire des polymères et des argiles utilisées dans l'invention permet de déterminer le pourcentage massique de l'élément soufre et donc la CEI liée aux fonctions sulfoniques correspondantes.

Les résultats figurent dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

Essai	CEI théorique (méq.g ⁻¹)	Taux d'hydratation (%)	σ (en S.cm ⁻¹)
Nafion®	0,91	31	$2,18.10^{-2}$
9	0,91	40	$1,82.10^{-2}$
10	0,77	87	$1,41.10^{-2}$
11	0,93	44	$2,19.10^{-2}$
12	0,94	52	$2,04.10^{-2}$
13	0,96	51	$1,78.10^{-2}$
14	1,02	80	$4,44.10^{-2}$
15	1,07	71	$3,57.10^{-2}$
1	0	7	10^{-7}
2	0	20	$8,13.10^{-6}$
3	0,70	23	$1,02.10^{-5}$
4	0,70	24	$9,59.10^{-6}$
5	0,50	35	$1,49.10^{-5}$
6	0,60	38	$2,57.10^{-5}$
7	0,80	65	$2,00.10^{-4}$
8	1,00	120	$7,05.10^{-5}$
16	0	7	$<10^{-7}$
17	0	47	$<10^{-7}$
18	0	90	$<10^{-7}$
19	0,60	42	5.10^{-5}
20	1,20	82	8.10^{-4}

L'ajout de particules conformes à l'invention, à du Nafion® (essais 11 à 15) permet de maintenir une CEI théorique du matériau qui soit au moins équivalente à celle du Nafion® initial (essai 9). Pour un même taux de charge ajouté à une matrice en Nafion®, l'incorporation d'argile greffée dans une

matrice en Nafion® permet d'atteindre des valeurs de conduction supérieure à celle de la matrice seule mais également à celle d'une matrice qui incorporerait une quantité d'argile non greffée (essai 10). Dans le cas de matrices ne présentant pas de conduction protonique propre, comme par exemple les matrices à base de PVDF (essais 1 à 8), l'ajout d'argile greffée permet d'accéder à des propriétés de conduction protonique, le copolymère n'en possédant pas à l'état inerte. On note d'ailleurs qu'un maximum de conductivité est atteint pour une proportion en particules de 40% en masse (essai n°7).

De plus, quelle que soit la matrice de polymère utilisée, l'ajout de particules permet en plus une hydratation optimale de la membrane. En effet, l'addition d'argile greffée améliore systématiquement le taux d'hydratation de la matrice utilisée, qu'elle soit conductrice protonique (Nafion® avec essais 11 à 15) ou non (PVDF avec essais 3 à 8 et 17 à 20).

Les résultats obtenus avec les membranes extrudées (essais n°16 à 20) sont en parfait accord avec les conclusions émises dans le cas des membranes réalisées par coulée-évaporation. En comparant les essais n°4 et 19, on peut noter que pour un taux de particules proches (25% et 20% respectivement), la mise en œuvre par extrusion permet d'accéder à des conductivités légèrement supérieures à celles mesurées dans le cas des membranes réalisées par coulée-évaporation. Ce résultat peut être attribué à une meilleure accessibilité des particules dans la membrane

extrudée, due à une meilleure dispersion des particules d'argile par la mise en œuvre du procédé d'extrusion.

On peut ainsi en conclure que :

- l'ajout de particules permet une meilleure hydratation des membranes comparativement aux membranes non chargées. Ce résultat est particulièrement important dans le cas des membranes perfluorées sulfonées compte tenu des défauts d'hydratation que présente le NAFION® à des températures supérieures à 80°C ;

- la présence de particules dans les membranes, telles que des membranes en NAFION®, permet de maintenir les propriétés de conduction du NAFION® compte tenu d'une CEI dans la membrane hybride équivalente à celle du NAFION® non chargé ;

- les particules confèrent une conductivité protonique à des membranes à base de polymères non conducteurs, telles que des membranes à base de PVDF.

L'exemple exposé ci-dessous permet de démontrer que les nanoparticules de l'invention permettent d'améliorer la conductivité protonique ainsi que l'hydratation des membranes dans lesquelles elles sont incorporées.

EXEMPLE 6.

Cet exemple vise à mettre en évidence les propriétés de rétention d'eau des membranes de l'invention. La membrane testée dans cet exemple est celle de l'essai 14 (cf. exemple 3, tableau 2).

Les mesures de cinétique de déshydratation des membranes sont réalisées au moyen d'une étuve dont la température est fixée à 75°C. Les membranes sont préalablement activées suivant le protocole décrit dans l'exemple 5. Les membranes sont ensuite stockées pendant 24 heures dans un bain d'eau désionisée à température ambiante afin d'atteindre un état d'hydratation maximal et stable. Au temps t_0 , les membranes imbibées sont placées dans l'étuve à 75°C puis à intervalles réguliers, la masse des échantillons est relevée. L'évolution du taux d'hydratation de la membrane en fonction du temps permet d'évaluer la cinétique de désorption d'eau à température élevée dans les membranes. A titre d'exemple, les cinétiques de désorption à 75°C, obtenues dans le cas des membranes à base de NAFION® sont reportées sur la figure unique annexée.

On observe sur cette figure que la capacité de rétention d'eau à 75°C est beaucoup plus importante pour les membranes comprenant des particules conformes à l'invention que dans le cas du NAFION® sans charge.

Ainsi, les membranes comprenant des particules conformes à l'invention montrent une bonne capacité de rétention d'eau à haute température grâce à l'ajout de particules conformes à l'invention. En effet, à 75°C, il faut environ 4 fois plus de temps à la membrane comprenant des particules pour perdre son eau d'hydratation que pour le NAFION® seul.

Il peut ainsi être noté que les membranes NAFION® incorporant des particules conformes à l'invention présentent un avantage important par

rapport aux membranes NAFION® sans particules, en ce sens qu'elles offrent un taux d'hydratation et une capacité de rétention d'eau plus importants. On peut en conclure que les membranes à base d'une matrice perfluorée avec des particules de l'invention ont une capacité de gestion de l'eau nettement moins problématique que dans le cas des membranes NAFION® sans particules.

Références citées.

- [1] J. Electrochem. Soc., 1997, 144 ;
- [2] J. Power Sources, 2000, 90, 231 ;
- [3] Macromol. Symp., 1999, 138, 85 ;
- [4] J. Sol-Gel Sci. And Techn., 2000, 17, 61.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de particules d'argile conductrices de protons comprenant successivement les étapes suivantes :

- a) une étape d'activation d'une poudre d'argile dans laquelle l'on soumet ladite poudre à un plasma de gaz ;
- b) une étape de greffage dans laquelle l'on met en contact la poudre activée obtenue à l'issue de l'étape a) avec une solution comprenant au moins un composé comprenant au moins un groupe choisi parmi $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, $-SO_3H$ et leurs sels et comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de ladite poudre.

2. Procédé de préparation de particules selon la revendication 1, dans lequel l'argile est une argile smectite.

3. Procédé de préparation de particules selon la revendication 2, dans lequel l'argile smectite est synthétique ou naturelle.

4. Procédé de préparation de particules selon la revendication 3, dans lequel l'argile smectite synthétique est une laponite.

5. Procédé de préparation de particules selon la revendication 3, dans lequel l'argile smectite naturelle est choisie dans le groupe constitué par la

montmorillonite, la beidellite, la saponite, l'hectorite.

6. Procédé de préparation de particules selon la revendication 1, dans lequel l'argile est une argile smectite à piliers.

7. Procédé de préparation de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le plasma de gaz est un plasma de CO₂, d'hélium ou d'un mélange CO₂/He.

8. Procédé de préparation de particules selon la revendication 1, dans lequel le composé est un monomère vinylique.

9. Procédé de préparation de particules selon la revendication 8, dans lequel le monomère vinylique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide vinylacétique.

10. Procédé de préparation de particules selon la revendication 8, dans lequel le monomère vinylique est un monomère styrénique.

11. Procédé de préparation de particules selon la revendication 10, dans lequel le monomère styrénique est choisi parmi l'acide 4-vinylbenzoïque, l'acide 3-vinylbenzoïque, l'acide 4-vinylbenzènesulfonique, l'acide 3-vinylbenzènesulfonique,

l'acide 4-vinylbenzènegosphonique,
l'acide 3-vinylbenzènegosphonique.

12. Procédé de préparation de particules selon la revendication 8, dans lequel le monomère vinylique est un monomère fluoré.

13. Particules d'argile conductrices de protons susceptibles d'être obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Matériau composite conducteur de protons comprenant une matrice de polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules telles que définies selon la revendication 13.

15. Matériau composite conducteur selon la revendication 14, dans lequel la matrice est un polymère non conducteur de protons.

16. Matériau composite selon la revendication 14, dans lequel le polymère non conducteur de protons est un polymère fluoré.

17. Matériau composite selon la revendication 16, dans lequel le polymère fluoré est choisi parmi le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le copolymère tétrafluoroéthylène/éthylène (ETFE).

18. Matériau composite selon la revendication 15, dans lequel le polymère non conducteur de protons est un polymère aromatique ou hétérocyclique.

19. Matériau composite selon la revendication 18, dans lequel le polymère aromatique ou hétérocyclique est choisi parmi les polysulfones, les polyaryléthercétones, les polyimides, les polybenzimidazoles, les polyoxydes de phénylène, les polycarbonates.

20. Matériau composite selon la revendication 14, dans lequel la matrice est un polymère conducteur de protons.

21. Matériau composite selon la revendication 20, dans lequel le polymère conducteur de protons est un polymère perfluoré sulfoné.

22. Matériau composite selon la revendication 20, dans lequel le polymère conducteur de protons est un polymère aromatique ou hétérocyclique porteur de fonctions acides choisies parmi $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ et $-CO_2H$.

23. Procédé de préparation d'un matériau composite tel que défini selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, comprenant successivement les étapes suivantes :

- mélanger, en l'absence de solvant, un ou plusieurs polymères constitutifs de la matrice avec des particules telles que définies selon la revendication 13 ;

- former à partir du mélange obtenu le matériau composite par voie fondue.

24. Procédé de préparation d'un matériau composite tel que défini selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape de mélange d'une solution comprenant des particules telles que définies selon la revendication 13 et un ou plusieurs solvants avec un ou plusieurs polymères constitutifs de la matrice ;

- une étape de formation, à partir du mélange obtenu, d'un matériau composite par évaporation du ou des solvant(s).

25. Membrane de pile à combustible comprenant un matériau composite conducteur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 14 à 22.

26. Membrane de pile à combustible selon la revendication 25, dans laquelle le matériau composite de la membrane comprend de 1 à 20% en poids de particules d'argile conductrices de protons, lorsque la matrice de polymère comprend un ou plusieurs polymère(s) conducteur(s) de protons.

27. Membrane de pile à combustible selon la revendication 25, dans laquelle le matériau composite de la membrane comprend de 5 à 50% en poids de particules d'argile conductrices de protons, lorsque la matrice de polymère comprend un ou plusieurs polymère(s) non conducteur(s) de protons.

28. Membrane de pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, se présentant sous forme d'un film d'épaisseur allant de 20 à 200 micromètres.

29. Dispositif de pile à combustible comprenant au moins un assemblage électrode-membrane-électrode, dans lequel la membrane est telle que définie selon l'une quelconque des revendications 25 à 28.

