

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 142 481**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **22 12476**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 259/08 (2023.01), C 08 F 14/22, 8/36, 8/02, B 01 D 67/00, C 08 J 5/22, H 01 M 8/023, 8/020**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 29.11.22.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 31.05.24 Bulletin 24/22.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : ARKEMA France Société anonyme — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : BONNET Anthony, DEVISME Samuel, MEHEUST Hélène et BARGAIN François.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA France Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE.

⑤4 **MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS A BASE DE PVDF.**

⑤7 La présente invention concerne une membrane échangeuse de protons, le procédé de préparation de ladite membrane, et l'application de ladite membrane dans les domaines nécessitant un échange d'ions, comme la purification d'effluents et l'électrochimie ou dans les domaines de l'énergie. En particulier, cette membrane est utilisée dans la conception des membranes de piles à combustible.

FR 3 142 481 - A1



Description

Titre de l'invention : MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS A BASE DE PVDF

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne une membrane échangeuse de protons à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF) homopolymère, le procédé de préparation de ladite membrane, et l'application de ladite membrane dans les domaines nécessitant un échange d'ions, comme l'électrochimie ou dans les domaines de l'énergie. En particulier, cette membrane est utilisée dans la conception des membranes de piles à combustible, telles que des membranes conductrices de protons pour des piles à combustible fonctionnant avec H₂/air ou H₂/O₂ (ces piles étant connues sous l'abréviation PEMFC pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») ou fonctionnant au méthanol/air (ces piles étant connues sous l'abréviation DMFC pour « Direct Methanol Fuel Cell »).

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

- [0002] 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, en chaleur et en eau. 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.
- [0003] 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 (H₂/air ou H₂/O₂ 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 tenue mécanique.
- [0004] Des membranes utilisées couramment et remplissant ces exigences sont des membranes obtenues à partir de polymères appartenant, par exemple, à la famille des polysulfones, des polyéthercétones, des polyphénylènes, des polybenzimidazoles. Toutefois, il a été constaté que ces polymères non fluorés se dégradent relativement rapidement dans un environnement de pile à combustible et leur durée de vie reste, pour le moment, insuffisante pour l'application PEMFC.
- [0005] La plupart des membranes échangeuses de protons sont basées sur la chimie de

polymères perfluorés possédant des branchements longs ou courts porteurs de fonction sulfonate. Ces différents polymères présentent, outre leur coût élevé, une faible résistance au radicaux hydroxydes, ce qui limite leur durabilité dans un environnement de type pile à combustible et une faible résistance mécanique. Ces membranes ont de plus un ratio conductivité ionique /perméabilité à l'hydrogène ne permettant pas d'obtenir des membranes fines combinant une imperméabilité élevée et une conductivité élevée. D'autre part, les membranes de type perfluorés présentent une limitation d'utilisation en température ne permettant pas de les faire fonctionner à des températures supérieures à 80°C pendant des temps longs.

- [0006] Pour obtenir une efficacité à long terme en matière de conduction protonique à des températures supérieures à 80°C, certains auteurs ont proposé des matériaux plus complexes comprenant, en plus d'une matrice polymère, des particules conductrices de protons, la conductivité n'étant ainsi plus uniquement dévolue au(x) polymère(s) constitutif(s) des membranes. C'est le cas de la demande WO 2014/173885, qui décrit des matériaux composites comprenant une matrice polymère et une charge consistant en des particules inorganiques échangeuses d'ions, lesdites particules étant synthétisées *in situ* au sein de la matrice polymère fluorée. Ces membranes présentent une répartition plus homogène des particules inorganiques au sein de la matrice polymère. Cependant, ce type de membrane présente des propriétés mécaniques plus faibles par rapport à une membrane faite en matrice polymère seule, un risque de cavitation à l'interface particules - matrice du fait des variations de dimensions lors du fonctionnement de la pile, et est difficile à fabriquer à l'échelle industrielle.
- [0007] Les membranes conductrices d'ions produites par le greffage induit par les radiations constituent une autre option pour améliorer leur stabilité chimique. La réaction de greffage par rayonnement est contrôlée par la diffusion des monomères dans le film et les réactions de polymérisation des monomères. La réaction commence à la surface du film irradié et se déplace progressivement dans la masse du film. Des films à base d'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), éthylène-propylène fluoré (FEP), éthylène-chlorotrifluoroéthylène (ECTFE) ont été décrits, notamment pour des membranes échangeuse d'ions amphotère.
- [0008] Le document PCT/FR2022/051033 décrit une membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, ladite membrane consistant en un film de base en copolymère de fluorure de vinylidène irradié sur lequel sont greffés un monomère styrénique et un monomère nitrilique, ledit film portant des groupes sulfonates échangeurs de protons liés de façon covalente au copolymère de VDF, ledit copolymère présentant une structure hétérogène de type co-continue.
- [0009] Il existe un réel besoin de disposer de membranes échangeuses de protons présentant de propriétés améliorées, notamment d'atteindre une haute conductivité protonique

tout en gardant une bonne tenue mécanique pour des températures allant jusqu'à 120°C.

Résumé de l'invention

- [0010] Pour pallier les inconvénients susmentionnés, les inventeurs ont mis au point une membrane présentant une morphologie très particulière obtenue en partant d'un homopolymère semi-cristallin de PVDF.
- [0011] Les inventeurs ont mis au point une membrane réalisée à partir d'un film d'homopolymère PVDF ayant une Tg bien inférieure à 60°C et présentant une structure cristalline spécifique favorisant la diffusion de monomères au sein du film lors de l'étape de greffage, et ainsi une homogénéité et une conductivité protonique améliorées.
- [0012] Selon un premier aspect, l'invention a trait à une membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, ladite membrane consistant en un film de base en polyfluorure de vinylidène homopolymère irradié et greffé, ledit film présentant une morphologie cristalline de type anisotrope, caractérisée par un facteur d'anisotropie compris entre 0 et 0,5.
- [0013] Le polyfluorure de vinylidène homopolymère est d'abord transformé sous forme de film, par les techniques connues de l'homme de l'art, notamment l'extrusion soufflage. Sur ce film, soumis à une étape préalable d'irradiation, sont ensuite greffés deux monomères vinyliques, ces monomères pouvant être de type styrénique et nitrilique, respectivement, ledit film portant des groupes sulfonates échangeurs de protons liés de façon covalente au PVDF.
- [0014] Selon un deuxième aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication de la membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, ledit procédé comprenant le greffage d'un film irradié en homopolymère de VDF avec un mélange des monomères styréniques et nitriliques, suivi d'un post traitement du film ainsi irradié et greffé par sulfonation.
- [0015] Selon un autre aspect, l'invention concerne les applications de la membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, aux domaines suivants :
- [0016] - les piles à combustible, par exemple, les piles à combustible fonctionnant avec H₂ / air ou H₂/O₂ ou fonctionnant au méthanol/air ;
- [0017] - les électrolyseurs ;
- [0018] - les batteries au lithium, lesdites membranes pouvant entrer dans la constitution des électrolytes.
- [0019] La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Contrairement aux autres membranes greffées, la nature de film PVDF homopolymère permet une bonne diffusion des monomères au sein du film lors de l'étape

de greffage. Les temps de greffage sont donc diminués, et les taux de greffage obtenus sont élevés. De plus, la diffusion favorisée permet un greffage plus homogène du film dans la totalité de l'épaisseur du film assurant ainsi, après sulfonation, une bonne conductivité à travers plan. Cette morphologie cristalline du PVDF permet une nanostructuration lors du greffage et ainsi une conductivité optimisée supérieure aux membranes commerciales. La membrane obtenue présente une tenue thermique largement supérieure à 120°C.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0020] La [Fig.1] est une image de microscopie électronique en transmission (TEM) du film B, soit un film de PVDF homopolymère, selon l'invention, ayant un taux de greffage de 64%.

[0021] La [Fig.2] est une image de microscopie électronique en transmission (TEM) du film D, un film de PVDF homopolymère ayant un taux de greffage de 19%.

[0022] DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0023] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0024] Selon un premier aspect, l'invention concerne une membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, ladite membrane consistant en un film de base en homopolymère de fluorure de vinylidène ayant un facteur d'anisotropie compris entre 0 et 0,5, ledit film étant irradié et greffé.

[0025] Selon diverses réalisations, ladite membrane comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement.

[0026] Le film de base est un PVDF homopolymère semi-cristallin ayant une température de fusion de 168°C, la membrane a donc une tenue mécanique allant jusqu'à cette température.

[0027] Le terme « homopolymère de VDF » inclut les PVDF homopolymères comprenant jusqu'à 2,5% en poids d'un comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène choisi dans la liste : fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, 3,3,3-trifluoropropène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, perfluoropropylvinyléther, perfluorométhylvinyléther, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chloro-trifluoroéthylène, chlorotrifluoropropène, éthylène, et leurs mélanges.

[0028] Le PVDF homopolymère formant le film de base de la membrane selon l'invention peut être obtenu par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en solution, en émulsion ou en suspension.

- [0029] Le PVDF homopolymère peut être synthétisé selon un procédé discontinu ou semi-continu, tel que le procédé décrit dans le document EP 1454923, dans lequel :
- [0030] - on charge dans un réacteur de polymérisation une charge initiale comprenant de l'eau, optionnellement un agent tensioactif, éventuellement une paraffine;
- [0031] - le réacteur est désaéré pour éliminer l'oxygène ;
- [0032] - le réacteur est porté à la température choisie et on charge le fluorure de vinylidène jusqu'à atteindre la pression voulue ;
- [0033] - un agent de transfert est introduit dans le réacteur soit en totalité soit en partie au départ et en partie au cours de la polymérisation ;
- [0034] - on ajoute un initiateur en totalité ou en partie pour démarrer la polymérisation et la baisse de pression qui en résulte est compensée par l'ajout de VDF ;
- [0035] - le reste éventuel de l'initiateur est ajouté au cours de la polymérisation ;
- [0036] - après introduction de la quantité prévue de VDF le réacteur est dégazé et on obtient une dispersion aqueuse de PVDF ;
- [0037] - on sèche par tout moyen la dispersion de l'étape précédente pour récupérer le PVDF en poudre.
- [0038] La poudre ainsi obtenue est ensuite fondue au moyen d'une extrudeuse de type monovis, bi vis co ou contra rotative, co-malaxeur Buss, ou une extrudeuse déshydratante afin d'obtenir via un refroidissement sous eau et suivant le type de système de découpe des granulés tel que décrit précédemment.
- [0039] Ce polymère sous forme de granulés est transformé en film, par les techniques connues de l'homme de l'art, notamment l'extrusion soufflage.
- [0040] Les films de PVDF obtenus présentent une structure semi-cristalline d'orientation variable. Ce degré d'orientation peut être obtenu par diffraction des rayons X aux grands angles en déterminant le facteur d'anisotropie ΔS :

$$\Delta S = \sqrt{(S_{11} - S_{22})^2 + 4S_{12}^2}$$

$$\text{Avec } S_{11} = \langle \cos^2 \psi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\psi) \cos^2 \psi d\psi}{\int_0^{2\pi} I(\psi) d\psi}$$

$$S_{22} = \langle \sin^2 \psi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\psi) \sin^2 \psi d\psi}{\int_0^{2\pi} I(\psi) d\psi}$$

$$S_{12} = \langle \cos \psi \sin \psi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\psi) \cos \psi \sin \psi d\psi}{\int_0^{2\pi} I(\psi) d\psi}$$

- [0041] I étant l'intensité diffractée et ψ l'angle azimutal.
- [0042] Le facteur d'anisotropie ΔS est compris entre 0 et 1, $\Delta S=0$ correspondant à une morphologie cristalline purement isotrope et $\Delta S=1$ correspondant à une morphologie

cristalline purement anisotrope.

- [0043] Dans le film selon l'invention, le facteur d'anisotropie est compris entre 0 et 0,5.
- [0044] Selon un mode de réalisation, le film présente une épaisseur allant de 5 à 150 μm et de façon préférable entre 15 et 120 μm .
- [0045] Avantagusement, ledit film porte des groupes sulfonates échangeurs de protons liés de façon covalente à l'homopolymère de VDF.
- [0046] Ledit film est irradié, ensuite greffé au moyen de deux monomères vinyliques, ces monomères pouvant être de type styrénique et nitrilique, respectivement.
- [0047] Selon un mode de réalisation, sur ledit film sont greffés par irradiation un monomère styrénique et un monomère nitrilique.
- [0048] Le PVDF homopolymère semi-cristallin est transformé sous forme de film par une technique appropriée, telle que l'extrusion soufflage, à partir de PVDF sous forme de granulés de forme lenticulaire ou cylindrique de quelques millimètres. Cette opération favorise la formation d'un film de PVDF ayant une morphologie cristalline, ledit film ayant un facteur d'anisotropie compris entre 0 et 0.5.
- [0049] Cette morphologie cristalline permet une bonne diffusion des monomères destinés à être greffés au sein du film et ainsi l'obtention d'un taux de greffage pouvant varier de 10 à 100% pour une réaction allant jusqu'à 10h. Cette morphologie spécifique favorise une organisation permettant l'obtention de canaux de conduction protonique à travers plan après greffage et sulfonation.
- [0050] Selon un deuxième aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication de la membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, ledit procédé comprenant le greffage par irradiation d'un film en homopolymère de VDF avec un mélange des monomères styréniques et nitriliques, suivi d'un post traitement du film ainsi irradié et greffé par sulfonation.
- [0051] Selon un mode de réalisation, afin de préparer la membrane électrolyte selon l'invention, le film de base décrit ci-dessus est d'abord exposé à un rayonnement ionisant pour introduire des sites actifs. Le film est irradié par une source de type faisceau d'électrons, rayons gamma, ou rayons X, à une dose comprise entre 25 et 150 kgray et de façon préférable entre 50 et 125 kgray. L'irradiation se fait sous vide, sous air ou sous azote.
- [0052] Le polymère de base irradié est ensuite exposé à un mélange de monomères comprenant un monomère styrénique et un monomère nitrilique.
- [0053] Selon un mode de réalisation, le ratio molaire monomère styrénique / monomère nitrilique dans ledit film varie de 0,5 à 1,5.
- [0054] Le PVDF homopolymère semi-cristallin présente une Tg (température de transition vitreuse) comprise entre -45°C et -25°C , donc largement inférieure à la température de greffage (60°C), permettant ainsi une meilleure diffusion des monomères au sein du

film.

- [0055] Selon un mode de réalisation, ledit monomère nitrilique est le 2-méthylène glutaronitrile (MGN).
- [0056] Selon un mode de réalisation, ledit monomère styrénique est de type alpha-alkyl styrène, avec le groupe alkyl choisi parmi : méthyl, éthyle, propyl, butyle, pentyl, et hexyl.
- [0057] Selon un mode de réalisation, ledit monomère styrénique est choisi dans le groupe : α -méthylstyrène, α -fluorostyrène, α -bromostyrène, α -méthoxystyrène, et α , β , β -trifluorostyrène.
- [0058] Selon un mode de réalisation, ledit monomère styrénique est l' α -méthylstyrène (AMS).
- [0059] Selon un mode de réalisation, ledit monomère nitrilique est choisi dans le groupe : acrylonitrile, 2-méthyl-2-butènenitrile, 2-méthylène glutaronitrile et méthylacrylonitrile.
- [0060] Selon un mode de réalisation, le film en PVDF homopolymère est passé dans mélange d' α méthyl styrène et de méthylène glutaronitrile ayant un ratio molaire entre 0,5 et 1,5, préférentiellement entre 0,9 et 1,1 à 60°C pendant une durée comprise entre 2 et 48h, préférentiellement entre 4 et 12h, puis rincé à l'acétone.
- [0061] Selon un mode de réalisation, le film est passé dans un bain d'isopropanol à 60°C contenant entre 30 et 50% d' α méthyl styrène et entre 30 et 50% de méthylène glutaronitrile avant d'être rincé à l'acétone.
- [0062] Selon un mode de réalisation, le film de base décrit ci-dessus est irradié en présence d'un mélange de monomères comprenant ledit monomère styrénique et ledit monomère nitrilique. Le film est irradié par une source de type faisceau d'électrons, rayons gamma, ou rayons X, à une dose comprise entre 25 et 150 kgray et de façon préférable entre 50 et 125 kgray. L'irradiation se fait sous vide, sous air ou sous azote.
- [0063] Les mesures par spectroscopie infrarouge (IR) en transmission, via une courbe de calibration se basant sur le ratio entre l'aire d'un pic spécifique du groupement aromatique et/ou d'un pic spécifique de groupement nitrile par rapport à un pic de référence du PVDF, montrent un taux massique de greffage dans la membrane compris entre 10% et 100%, préférentiellement entre 40% à 80% de prise en masse.
- [0064] Le film greffé est ensuite soumis à une réaction de post-fonctionnalisation. Selon un mode de réalisation, la sulfonation du film obtenu est réalisée dans une solution de dichlorométhane contenant de l'acide chlorosulfonique à température ambiante. Ceci permet d'introduire sur le film la fonction $-\text{SO}_3\text{H}$ échangeuse de cations.
- [0065] Selon un mode de réalisation, le film greffé portant les fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ liées de façon covalente est ensuite rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit à pH neutre avant d'être hydrolysé à 70°C puis séché à l'air. Le film ainsi réalisé voit

son épaisseur et son poids augmenter de 30% à 100%.

[0066] Avantageusement, la capacité d'échange d'ions (IEC) de la membrane électrolyte est supérieure à 0,7 mmol/g. L'IEC est mesuré comme suit : un échantillon de 1cm sur 1cm est immergé dans une solution à 0,5M de KCl pendant une nuit sous agitation. Les ions d'hydrogène présents dans la solution, après l'échange avec K⁺ sur les groupements sulfonés, sont ensuite titrés jusqu'à pH = 7 avec une solution à 0,05 M de KOH. La capacité d'échange d'ion est ensuite calculée suivant l'équation ci-dessous :

$$IEC = \frac{n(H^+)}{W_{dry}} = \frac{c(KOH) \times V(KOH)}{W_K - [M(K^+) - M(H^+)] [c(KOH) \times V(KOH)]}$$

[0067] où $n(H^+)$ est le nombre de moles de protons, W_{dry} est la masse de la membrane sèche sous sa forme H⁺, $c(KOH)$ la concentration en KOH, $V(KOH)$ le volume de la solution de KOH ajoutée pour la titration, W_K la masse de la membrane séchée sous sa forme K⁺, $M(K^+)$ et $M(H^+)$ les masses molaires de K⁺ et H⁺, respectivement.

[0068] Avantageusement, selon un mode de réalisation, la perméabilité à l'hydrogène de la membrane électrolyte selon l'invention est inférieure à 2×10^{-2} mL/min.cm². Pour cette mesure, la membrane est placée dans une cellule d'un perméamètre couplé à chromatographe en phase gazeux. La cellule du perméamètre est purgée à l'hélium puis un flux d'hydrogène est appliqué sur la face supérieure de la membrane à une pression de 0,1 MPa. Le flux d'hydrogène qui diffuse à travers la membrane dans la partie inférieure est ensuite mesurée par chromatographie en phase gazeuse.

[0069] Une analyse thermomécanique faite par analyse mécanique dynamique (DMA) entre -40°C et 230°C montre que la membrane ne présente pas de fusion et que le produit est réticulé. Son allongement à la rupture mesuré à 23°C sous 50% d'humidité relative à une vitesse de 10mm/s pour une épaisseur de film de 20 µm est supérieure à 100%.

[0070] La conductivité dans le plan à 100% d'humidité relative est supérieure à 70mS/cm.

[0071] La largeur de l'échantillon est de 1cm, il est placé dans une cellule Bekketch BT-121x de sorte que la distance entre les deux électrodes soit de 20 mm. La cellule contenant l'échantillon est ensuite plongée dans de l'eau Ultrapure à température ambiante. La cellule est reliée à un appareil de mesure d'impédance type LCR-mètre afin de mesurer la résistance protonique de l'échantillon.

[0072] La conductivité (d) dans le plan est ensuite calculée selon la formule suivante :

$$\sigma (S.cm^{-1}) = \frac{\text{distance entre les deux électrodes (mm)}}{R (k\Omega) \times \text{largeur}_{\text{échantillon}} (cm) \times \text{épaisseur}_{\text{échantillon}} (\mu\text{m})}$$

[0073] où R est la résistance ohmique de l'échantillon.

[0074] Selon un autre aspect, l'invention concerne les applications de la membrane

électrolyte polymère échangeuse de protons, aux domaines suivants :

- [0075] - les piles à combustible, par exemple, les piles à combustible fonctionnant avec H₂ / air ou H₂/O₂ ou fonctionnant au méthanol/air ;
- [0076] - les électrolyseurs ;
- [0077] - les batteries au lithium, lesdites membranes pouvant entrer dans la constitution des électrolytes.
- [0078] Selon un mode de réalisation, la membrane polymère électrolyte est destinée à être insérées dans un dispositif de pile à combustible au sein d'un assemblage électrode-membrane-électrode.
- [0079] Ces membranes se présentent avantageusement sous la forme de films minces, ayant, par exemple, une épaisseur de 10 à 200 micromètres.
- [0080] Pour préparer un tel assemblage, la membrane peut être placée entre deux électrodes. 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.
- [0081] 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.
- [0082] Selon un autre aspect, l'invention concerne une pile à combustible comprenant une membrane telle que définie ci-dessus.

EXEMPLES

- [0083] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.
- [0084] Les films ont été réalisés à partir de granulés de PVDF transformé sous forme de film de 25µm via une extrusion soufflage (film A, B) ou à plat (film D).
- [0085] Tous les films ont été irradiés à 50KGray sous faisceau d'électrons, puis stockés à -30°C pour la conservation des radicaux. Les films ont ensuite été plongés dans une solution d'alphaméthylstyrène et de méthylène glutaronitrile au ratio molaire de 1 :1 à 60°C pendant 6h. Le film A a été greffé pendant 10h.
- [0086] Le taux de greffage est obtenu par gravimétrie suivant la formule suivante :

$$TG = \frac{\text{masse après greffage} - \text{masse initiale}}{\text{masse après greffage}}$$

- [0087] Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

[0088] [Tableaux1]

Exemples	A	B	C	D
Polymère fluoré	PVDF homo-polymère	PVDF homo-polymère	ETFE	PVDF homo-polymère
Tg (°C)	-40	-40	105	-40
Extrusion	Extrusion soufflage	Extrusion soufflage	Extrusion soufflage	Extrusion à plat
Facteur d'anisotropie ΔS	0,28	0,28	0,11	0,53
Epaisseur film	25 μ m	25 μ m	25 μ m	25 μ m
Taux de greffage	78%	64%	11%	19%
IEC (mmol/g)	0,97	0,79	0,16	0,15
Conductivité dans le plan (mS/cm ⁻¹)	104	73	3,17	24,15

[0089] Les films A, B et D sont des PVDF homopolymères. Leur Tg étant de -40°C, le film irradié est dans un état caoutchouteux, ce qui favorise la diffusion des monomères au sein du film.

[0090] Le film C est en ETFE, avec une Tg de 105°C est quant à lui en phase vitreuse à 60°C, température de greffage, ce qui limite la diffusion des monomères. Le taux de greffage obtenu est donc plus faible pour le film C que le film B à iso temps de greffage.

[0091] Les films A et B sont des PVDF homopolymères extrudés par voie d'extrusion soufflage contrairement au film D obtenu par extrusion à plat. De par leur méthode de transformation, les films A et B ne vont pas avoir la même orientation cristalline que le film D. Cette orientation est caractérisée par le facteur d'anisotropie. Les films A et B ayant un facteur d'anisotropie compris entre 0 et 0,5 présentent des lamelles cristallines peu orientées, ce qui favorise la diffusion des monomères au cœur du film. A l'inverse, le film D avec un facteur d'anisotropie supérieur à 0,5 présente des lamelles cristallines fortement orientées, ce qui limite la diffusion des monomères au sein du film.

[0092] Cette orientation cristalline est aussi observée en microscopie électronique en transmission, voir [Fig.1] annexée. Dans le cas du film B, l'extrusion soufflage a favorisé la création d'objet type sphérolite qui correspond à un agrégat de cristallites en aiguilles à structure rayonnante. Cette morphologie favorise la diffusion des monomères au sein du film, permettant l'obtention d'un taux de greffage élevé (64%

de prise en masse).

[0093] Cette morphologie sphérolitique n'est pas observée sur le cliché du film D, obtenu par extrusion à plat, plus orienté ($\Delta S > 0,5$) – voir [Fig.2] annexée. Ces greffons ont été marqués au tétraoxyde de ruthénium afin de ressortir plus contrastés sur le cliché microscopique. Les zones sombres représentent les zones greffées et les zones claires le PVDF. Dans le cas du film B, il est visible que les greffons sont présents sur la totalité du film PVDF, et ce de manière organisée et continue entre les lamelles cristallines du PVDF. Ce sont donc des chemins préférentiels de conduction des protons après sulfonation. Cette morphologie spécifique explique donc les résultats élevés de conductivité protonique obtenus. A l'inverse, l'absence de sphérolite dû à une forte orientation cristalline du film D a limité la diffusion des monomères au sein du film. L'image de microscopie montre que peu de greffons ont été ajoutés au film D, ces greffons sont de plus isolés les uns des autres, limitant ainsi la conductivité protonique.

Revendications

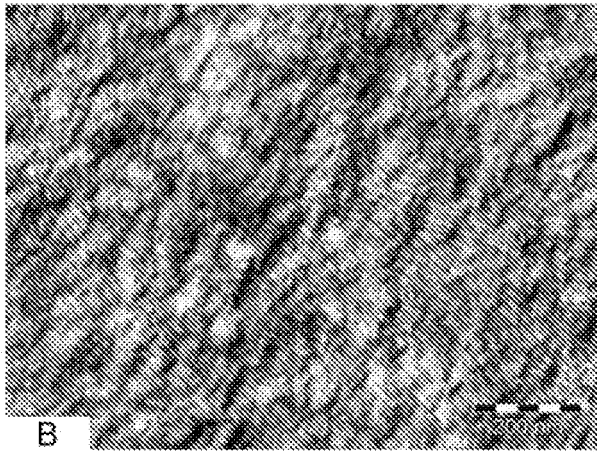
- [Revendication 1] Membrane électrolyte polymère échangeuse de protons, ladite membrane consistant en un film de base en homopolymère de fluorure de vinylidène ayant un facteur d'anisotropie compris entre 0 et 0,5, ledit film étant irradié et greffé.
- [Revendication 2] Membrane selon la revendication 1, dans laquelle ledit film présente une épaisseur allant de 5 à 150 μm et de préférence entre 15 et 120 μm .
- [Revendication 3] Membrane selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle sur lequel ledit film porte des groupes sulfonates échangeurs de protons liés de façon covalente à l'homopolymère de VDF.
- [Revendication 4] Membrane selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle sur ledit film sont greffés un monomère styrénique et un monomère nitrilique.
- [Revendication 5] Membrane selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le taux massique de greffage dans la membrane est compris entre 10% et 100%, préférentiellement entre 40% à 80% de prise en masse.
- [Revendication 6] Membrane selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit film est greffé avec l' α -méthylstyrène et le 2-méthylène glutaronitrile, et est fonctionnalisé avec de l'acide chlorosulfonique.
- [Revendication 7] Membrane selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le ratio molaire monomère styrénique / monomère nitrilique varie de 0,5 à 1,5.
- [Revendication 8] Membrane selon l'une des revendications 1 à 7, ayant une perméabilité à l'hydrogène inférieure à 2×10^{-2} mL/min.cm².
- [Revendication 9] Membrane selon l'une des revendications 1 à 8, ayant une capacité d'échange d'ions (IEC) supérieure à 0,7 mmol/g comme mesuré par titration avec une solution à 0,05 M de KOH.
- [Revendication 10] Membrane selon l'une des revendications 1 à 9, ayant une conductivité dans le plan à 100% d'humidité relative est supérieure à 70mS/cm.
- [Revendication 11] Procédé de fabrication de la membrane électrolyte polymère échangeuse de protons selon l'une des revendications 1 à 10, ledit procédé comprenant le greffage dudit film en homopolymère de VDF irradié avec un mélange des monomères styréniques et nitriliques, suivi d'un post traitement du film ainsi irradié et greffé par sulfonation.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, comprenant les étapes suivantes :
 - exposer ledit film à un rayonnement ionisant choisi parmi les faisceaux d'électrons, rayons gamma, ou rayons X ;
 - exposer le film irradié à un mélange de monomères comprenant un monomère styrénique choisi dans le groupe : α -méthylstyrène, α -

fluorostyrène, α -bromostyrène, α -méthoxystyrène, et α , β , β -trifluorostyrène, et un monomère nitrilique choisi dans le groupe : acrylonitrile, 2-méthyl-2-butènenitrile, 2-éthylène glutaronitrile et méthylacrylonitrile ;

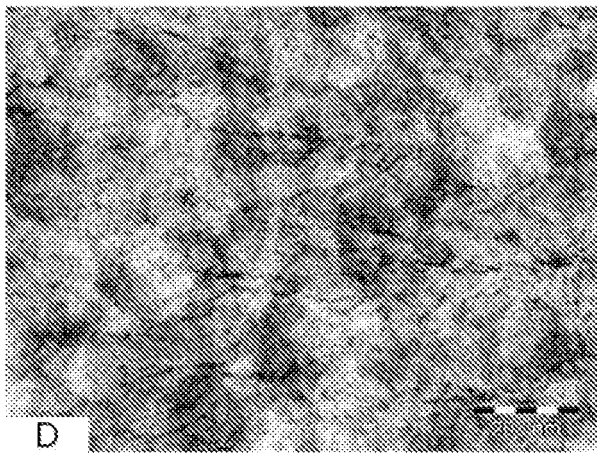
- soumettre le film greffé à une réaction de post-fonctionnalisation avec de l'acide chlorosulfonique, suivie de l'hydrolyse dans l'eau ou une solution alcaline.

[Revendication 13] Pile à combustible comprenant une membrane telle que définie dans une des revendications 1 à 10.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 913116
FR 2212476

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CLOCHARD M-C ET AL: "Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF", POLYMER, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 26, 1 décembre 2004 (2004-12-01), pages 8683-8694, XP004652156, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2004.10.052 * Abrégé; page 8688 *	1-3,8-10	
X	----- WANG YICHENG ET AL: "PVDF based ion exchange membrane prepared by radiation grafting of ethyl styrenesulfonate and sequent hydrolysis", RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, vol. 130, no. 5, 2017, pages 252-258, XP029795614, ISSN: 0969-806X, DOI: 10.1016/J.RADPHYSICHEM.2016.09.009 * Abrégé;	1-3,6, 8-10,13	
Y	figure 6 *	4,5,7, 11,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	----- LI SHUFENG ET AL: "Alkali-Grafting Proton Exchange Membranes Based on Co-Grafting of [alpha]-Methylstyrene and Acrylonitrile into PVDF", POLYMERS, vol. 14, no. 12, 1 janvier 2022 (2022-01-01), page 2424, XP093051873, CH ISSN: 2073-4360, DOI: 10.3390/polym14122424 * Abrégé *	4,5,7, 11,12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 juin 2023		Frison, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	