

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 146 240**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **23 01709**
⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 8/02 (2023.01), H 01 M 8/10, B 01 D 71/00**

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 24.02.23.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.08.24 Bulletin 24/35.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CLHYNN Société par actions simpli-
fiée (SAS) — FR.*

⑦② Inventeur(s) : GAUTHIER-MANUEL Bernard et
BISOTTO Isabelle.

⑦③ Titulaire(s) : CLHYNN Société par actions simplifiée
(SAS).

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

⑤④ **Membrane conductrice ionique, procédé de préparation et applications associées.**

⑤⑦ Membrane conductrice ionique, procédé de prépara-
tion et applications associées

L'invention concerne une membrane conductrice io-
nique comprenant une matrice en un polymère réticulé et
une poudre en un matériau conducteur ionique, ladite
poudre en un matériau conducteur ionique étant dispersée
dans la matrice solide continue et représentant de 33% à
66% en volume, par rapport au volume total de la mem-
brane conductrice ionique.

Figure pour l'abrégé : Néant

FR 3 146 240 - A1



Description

Titre de l'invention : Membrane conductrice ionique, procédé de préparation et applications associées

- [0001] La présente invention concerne une membrane conductrice ionique. En particulier, l'invention concerne une membrane conductrice ionique, notamment une membrane anionique et/ou cationique, pour une pile à combustible, notamment de type PEM (« *Polymer Exchange Membrane* » en anglais).
- [0002] L'un des composants essentiels au bon fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM est la membrane conduisant les ions à l'intérieur de la pile. Traditionnellement, ces piles fonctionnent en mode cationique et cette fonction est assurée par un matériau conducteur cationique (notamment protonique) ionomère tel que le Nafion®. Cependant, cela pose le problème technique d'imposer de fonctionner en régime cationique. Par ailleurs cela nécessite également de travailler avec le platine comme catalyseur. Ces problèmes techniques constituent un frein au développement de ces dispositifs. En effet, le platine est un métal rare et coûteux qu'il conviendrait de remplacer par exemple par d'autres métaux moins coûteux comme le nickel, etc. De tels métaux sont actuellement utilisés dans des installations stationnaires de grande puissance fonctionnant à haute température pour travailler en régime anionique et ainsi remplacer le platine. Cependant, ces procédés imposent de travailler à haute température et il conviendrait donc de disposer de membranes permettant de travailler à température ambiante. Ceci devrait ouvrir la porte aux piles à combustible anioniques miniatures.
- [0003] Afin de surmonter ces difficultés, des matériaux conducteurs anioniques ont été développés.
- [0004] WO 2015/044308 A1 décrit en ce sens des supports cationiques constitués d'un support inorganique poreux, la surface des pores duquel sont revêtues d'un gel de silice fonctionnalisé par des groupements cationiques. Les supports cationiques décrits sont destinés à être utilisés comme membrane anionique dans une pile à combustible.
- [0005] Une autre stratégie a été de fonctionnaliser le Nafion® en vue de le convertir en un matériau conducteur anionique.
- [0006] Une telle approche a notamment été décrite dans Salerno Holly L. S., et al. (« Anion exchange membranes derived from nafion precursor for the alkaline fuel cell », *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 2012, 50, pp 552-562). Cet article enseigne que des membranes conductrices d'hydroxyde robustes sont nécessaires à l'obtention de piles à combustible alcalines (PAC) solides, durables et peu coûteuses. Des membranes échangeuses d'anions (MEA) à base de Nafion® ont été

synthétisées par amination de la membrane précurseur de Nafion® avec de la 1,4-diméthylpipérazine. Cette réaction initiale produit une MEA avec des cations diméthylpipérazinium fixés de manière covalente et neutralisés par des anions fluorure, tandis qu'une réaction ultérieure d'échange d'ions produit une membrane conductrice d'ions hydroxyde. Ces MEA possèdent une grande stabilité thermique et des températures de transition thermique différentes de celles du Nafion®.

- [0007] Une membrane Nafion® modifiée est également connue de Min-suk J. Jung et al. (« *A Perfluorinated Anion Exchange Membrane with a 1,4 Dimethylpiperazinium Cation* », *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, (17), pp 6158-6160) qui ont démontré qu'une membrane échangeuse d'anions perfluorée avec un cation 1,4-diméthylpipérazinium présente une meilleure conductivité des ions hydroxyde et une absorption d'eau réduite par 3, par rapport à une MEA hydrocarbonée avec le même cation. La MEA perfluoré est stable pendant 30 jours dans du KOH 2 M à 60°C et a montré de bonnes performances dans les piles à combustible.
- [0008] Une membrane Nafion® modifiée est également connue de Schmidt, C. et al. (« *Modification of Nafion Membranes by Impregnation with Ionic Liquids* », *Chemical Engineering & Technology*, 2008, 31, No. 1, pp 13-22) qui décrivent l'imprégnation de membranes Nafion® 117 avec différents imidazolium (1-hexyl-3-méthyl-imidazolium/HMI, 1-butyl-3-méthyl-imidazolium/BMI) et pyrrolidinium (1-butyl-1-méthyl-pyrrolidinium/BMPyr) porteurs des anions hydrophobes (tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate/FAP, bis(trifluorométhylsulfonyl)imide/BTSI, hexafluorophosphate/PF 6) et plus hydrophiles (tétrafluoro-borate/BF₄). Lors de ce traitement, les cations des liquides ioniques remplacent partiellement les protons des groupements acide sulfonique du Nafion®. D'après cet article, la modification du Nafion® par des liquides ioniques portant l'anion hydrophobe volumineux FAP semble prometteuse.
- [0009] WO 2021/083922 A1 décrit également un procédé de conversion du Nafion® par polymérisation dans les pores du matériau de monomères porteurs de groupements ammonium quaternaire susceptibles d'interagir ioniquement avec les groupements sulfonates du Nafion®.
- [0010] Cependant, les procédés proposés sont complexes à mettre en œuvre.
- [0011] Le Nafion®, utilisé comme matériau de base dans la plupart des procédés proposés, est par ailleurs coûteux. De plus, le Nafion® est instable géométriquement, ce qui le rend difficile à intégrer dans une pile à combustible. Enfin, l'utilisation d'un cadre est nécessaire en raison de sa sensibilité à l'humidité.
- [0012] La présente invention a pour but de résoudre tout ou partie des problèmes techniques mentionnés ci-dessus.
- [0013] En particulier, l'invention vise à fournir une membrane conductrice ionique

(cationique ou anionique) alternative dont la fabrication est simplifiée, par rapport aux membranes de l'art antérieur.

- [0014] L'invention a également pour but de fournir une membrane conductrice ionique (cationique ou anionique) dont les coûts de fabrication sont réduits, par rapport aux membranes de l'art antérieur. En particulier, l'invention vise à fournir une membrane conductrice ionique préparée à partir de matériaux distincts du Nafion®.
- [0015] La présente invention a également pour but de fournir une membrane conductrice ionique (cationique ou anionique) présentant une tenue mécanique améliorée, par rapport aux membranes de l'art antérieur.
- [0016] Un autre but de l'invention est de fournir une membrane conductrice ionique (cationique ou anionique) pouvant travailler à température ambiante dans une pile à combustible. La présente invention a pour but également de fournir une membrane anionique permettant de remplacer le platine par d'autres métaux en particulier moins coûteux, comme le nickel dans une pile à combustible. La présente invention a également pour but de fournir une membrane anionique stable en milieu alcalin.
- [0017] Ainsi la présente invention a pour but de fournir une membrane peu coûteuse, stable et dont les performances conductimétriques s'approchent de celles des membranes protoniques classiques utilisées dans les piles à combustibles.
- [0018] La présente invention a encore pour but de fournir une membrane utilisable dans un dispositif biologiquement compatible notamment pour l'implanter dans un corps humain ou animal.

Résumé de l'invention

- [0019] L'invention concerne tout d'abord une membrane conductrice ionique comprenant une matrice en un polymère réticulé et une poudre en un matériau conducteur ionique, ladite poudre en un matériau conducteur ionique étant dispersée dans la matrice solide continue et représentant de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total de la membrane conductrice ionique.
- [0020] Selon un mode de réalisation préféré, la matrice solide continue est obtenue par réticulation, notamment par réticulation chimique ou physique, d'un polymère réticulable choisi parmi les polysiloxanes, les résines thermodurcissables, les polyamides, les polyester, les polyoléfines et l'un quelconque de leurs mélanges, de préférence choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les résines époxy et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0021] De préférence, la poudre en un matériau conducteur ionique présente une granulométrie inférieure ou égale à 20 µm, de préférence allant de 100 nm à 10 µm.
- [0022] Préférentiellement, le matériau conducteur ionique est choisi parmi des matériaux inorganiques à base de silicium, éventuellement fonctionnalisés, des matériaux or-

ganiques présentant tels que des résines échangeuses d'ions, ou l'un quelconque de leurs mélanges.

- [0023] Avantageusement, le matériau conducteur ionique est choisi parmi les silicates, éventuellement fonctionnalisés, les résines échangeuses d'ions et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0024] Selon un mode de réalisation, la membrane conductrice ionique selon l'invention est poreuse, de préférence présente une porosité allant de 1 % à 25 %, plus préférentiellement allant de 3 % à 20%.
- [0025] L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous, le procédé comprenant :
- [0026] a) la fourniture (i) d'un polymère réticulable et (ii) d'une poudre en un matériau conducteur ionique,
- [0027] b) la dispersion de ladite poudre dans ledit polymère réticulable de manière à former un mélange homogène, ladite poudre représentant de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total du mélange,
- [0028] c) la formation d'un film à partir du mélange obtenu en b), notamment par dépôt du mélange à la surface d'un support,
- [0029] d) la réticulation du polymère réticulable.
- [0030] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend une étape préalable de fonctionnalisation de la poudre en un matériau conducteur ionique.
- [0031] L'invention a également pour objet une pile à combustible comprenant une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous ou obtenue par un procédé tel que défini ci-dessus et décrit de manière détaillée ci-dessous.
- [0032] L'invention se rapporte enfin à un dispositif biocompatible comprenant une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous ou obtenue par un procédé tel que défini ci-dessus et décrit de manière détaillée ci-dessous.

Description détaillée

- [0033] L'invention concerne tout d'abord une membrane conductrice ionique.
- [0034] Par « membrane conductrice ionique », on entend au sens une membrane semi-perméable permettant d'assurer la conduction ionique entre un premier milieu et un deuxième milieu situés de part et d'autre de ladite membrane. En particulier, une membrane conductrice ionique selon l'invention matériau est capable de transporter, éventuellement de manière sélective, des ions afin de les faire passer du premier milieu vers le deuxième milieu à travers la membrane, tout en étant imperméables aux gaz tels

que le dioxygène ou le dihydrogène.

- [0035] La membrane conductrice ionique selon l'invention comprend typiquement une matrice en un polymère réticulé dans laquelle est dispersée une poudre en un matériau conducteur ionique.

La matrice

- [0036] La matrice de l'invention a pour but de servir de support au matériau conducteur ionique. Elle permet en particulier de procurer à la matrice de l'invention une bonne tenue mécanique.
- [0037] De préférence, la matrice de l'invention est solide.
- [0038] De préférence également, la matrice de l'invention est continue.
- [0039] La matrice de la membrane selon l'invention est typiquement obtenue par réticulation d'un polymère réticulable.
- [0040] De préférence, le polymère réticulable est choisi parmi les polysiloxanes, les résines thermodurcissables, les polyamides, les polyesters, les polyoléfines et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0041] De préférence, lorsque le polymère réticulable est choisi parmi les polysiloxanes, il est choisi parmi les polyalkylsiloxanes, notamment parmi les polyalkylsiloxanes dans lesquels les groupements alkyl sont choisis parmi des groupements alkyl en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₅, encore plus préférentiellement en C₁-C₃.
- [0042] De préférence, les polysiloxanes sont choisis parmi les polydialkylsiloxanes dans lesquels les groupements alkyls est choisis de manière indépendante parmi des groupements alkyl en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₅, encore plus préférentiellement en C₁-C₃.
- [0043] Plus préférentiellement, les substituants alkyles sont tous identiques et sont choisis parmi des groupements alkyl en C₁-C₁₀, plus préférentiellement en C₁-C₅, encore plus préférentiellement en C₁-C₃.
- [0044] Avantageusement, lorsque le polymère réticulable est choisi parmi les polysiloxanes, il est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS).
- [0045] Parmi les résines thermodurcissables, on peut notamment citer les résines phénoliques, les résines esters ou encore les résines époxy.
- [0046] De préférence, lorsque le polymère réticulable est choisi parmi les résines thermodurcissables, il est choisi parmi les résines époxy, plus préférentiellement parmi les résines de type huile de ricin maléinée époxyée.
- [0047] Les résines de type huile de ricin maléinée époxyée sont typiquement obtenues en faisant réagir de l'huile de ricin avec de l'anhydride maléique, suivi d'une étape d'époxydation.
- [0048] Parmi les polyamides, on peut notamment les nylons, les polyacrylamides, les polybisacrylamides ou encore les copolymères d'acrylamide et de bisacrylamide.

- [0049] Parmi les polyesters, on peut notamment citer les poly(téréphtalate d'éthylène) ou encore les poly(téréphtalate de butylène).
- [0050] Parmi les polyoléfines, on peut notamment citer les homopolymères d'oléfines comme par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène ou encore les copolymères de différentes oléfines.
- [0051] A titre d'exemple de copolymères oléfiniques, on peut notamment citer les copolymères à base de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique, typiquement les copolymères de styrène et de divinylbenzène.
- [0052] Avantageusement, le polymère réticulable est choisi parmi les polysiloxanes, les résines thermodurcissables et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0053] Plus avantageusement, le polymère réticulable est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les résines epoxy et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0054] La réticulation du polymère est réalisée selon tout procédé connu de l'homme du métier. Elle peut par exemple être réalisée par réticulation chimique, notamment au soufre, ou encore par réticulation physique, par exemple par traitement thermique ou encore par irradiation par un faisceau d'électrons.
- [0055] La rigidité et/ou la flexibilité de la membrane conductrice ionique finale peuvent être ajustée(s) en sélectionnant le polymère réticulable de départ, utilisé pour former la matrice. En particulier, la sélection d'un ou de plusieurs polymère(s) en vue de préparer une membrane présentant des propriétés mécaniques particulières appartient à l'homme du métier. L'invention donne ainsi accès à des membranes rigides mais aussi à des membranes flexibles, selon le polymère utilisé.
- [0056] De préférence, la matrice représente de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total de la membrane conductrice ionique.

La poudre conductrice ionique

- [0057] La membrane de l'invention comprend en outre au moins une poudre en un matériau conducteur ionique, ladite poudre en un matériau conducteur ionique étant dispersée dans la matrice.
- [0058] Selon un mode de réalisation préféré, la poudre en un matériau conducteur ionique est répartie de manière homogène dans la matrice.
- [0059] Par « matériau conducteur ionique », on entend au sens de l'invention un matériau capable de transporter des ions. Le comportement conducteur ionique d'un matériau est évalué par la mesure de sa conductivité ionique σ_i .
- [0060] La conductivité ionique d'un matériau peut être déterminée selon toute méthode connue de l'homme du métier. Elle peut par exemple être mesurée comme suit : une pastille du matériau dont on souhaite déterminer la valeur de la conductivité électronique est préparée en pressant de la poudre dudit matériau sous 5t/cm² puis en réalisant un frittage à une température 30% inférieure à sa température de fusion

(exprimée en K) pendant 2h. Un film d'or est ensuite déposé à la surface de la pastille, afin d'améliorer le contact entre les collecteurs de courant et l'échantillon. La pastille est enfin placée entre 2 collecteurs de nickel en surface.

[0061] Une mesure d'impédance est ensuite réalisée sur la pastille sur laquelle une tension sinusoïdale d'amplitude de 10mV à différentes fréquences (entre 1MHz et 0.01Hz) est appliquée. Sur le diagramme de Nyquist, le signal des électrodes bloquantes est visible aux plus basses fréquences. L'intersection entre l'extrapolation du signal des électrodes bloquantes et l'axe des valeurs réelles de l'impédance R_T correspond à la somme de la résistance ionique R_i et de la résistance électronique R_e de la pastille.

[0062] La résistance ionique R_i est calculée à partir de la relation $R_i = R_T - R_e$ et la conductivité ionique σ_i est calculée en appliquant la formule suivante :

[0063] [Math.1]

$$\sigma_i = \frac{e}{S \times R_i}$$

[0064] où σ_i représente la conductivité ionique du matériau (en S.m⁻¹), e représente l'épaisseur de la pastille (en m), S la surface de la pastille (en m²) et R_i la résistance ionique du matériau (en Ohm).

[0065] De préférence, le matériau conducteur ionique présente une conductivité ionique supérieure ou égale à 0,1 S.m⁻¹, de préférence supérieure ou égale à 50 S.m⁻¹.

[0066] Plus préférentiellement, le matériau conducteur ionique présente une conductivité ionique allant de 0,1 S.m⁻¹ à 100 S.m⁻¹, de préférence de 10 S.m⁻¹ à 100 S.m⁻¹.

[0067] La nature du matériau conducteur ionique n'est pas particulièrement limitée. Il peut notamment être choisi parmi des matériaux organiques ou inorganiques.

[0068] Les matériaux organiques adaptés à l'invention sont typiquement ceux comprenant des groupements chimiques chargés. A titre d'exemples, on peut notamment citer les résines échangeuses d'ions.

[0069] Parmi les matériaux inorganiques adaptés à l'invention, on peut notamment citer les matériaux à base de silicium.

[0070] Par « matériau à base de silicium », on entend au sens de l'invention des matériaux comprenant un réseau d'atomes de silicium liés entre eux, directement ou indirectement.

[0071] A titre d'exemples de matériaux à base de silicium, on peut notamment citer la silicalite, les gels de silice ou encore les silicates.

[0072] De préférence, lorsque le matériau conducteur ionique est choisi parmi les silicates, il est choisi parmi les aluminosilicates, plus préférentiellement parmi les zéolites, typiquement parmi les zéolites Y.

[0073] De préférence, le matériau conducteur ionique est choisi parmi les silicates, les

résines échangeuses d'ions et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0074] Plus préférentiellement, le matériau conducteur ionique est choisi parmi les aluminosilicates, les résines échangeuses d'ions et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0075] Avantageusement, le matériau conducteur ionique est choisi parmi les zéolites, les résines échangeuses d'ions et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0076] Selon un mode de réalisation particulier, la poudre en un matériau conducteur ionique est sous la forme d'un mélange d'au moins deux matériaux conducteurs ioniques distincts.

[0077] De préférence, selon ce mode de réalisation, la poudre en un matériau conducteur ionique comprend, plus préférentiellement est constitué de, une première poudre en un matériau conducteur anionique et une seconde poudre en un matériau conducteur cationique. Ce mode de réalisation est particulièrement adapté pour la préparation de membranes conductrices mixtes anioniques et cationiques.

[0078] Plus préférentiellement, selon ce mode de réalisation, la membrane de l'invention comprend, de préférence consiste en :

[0079] - 33% en volume de poudre en un matériau conducteur anionique,

[0080] - 33% en volume de poudre en un matériau conducteur cationique, et

[0081] - 33% en volume de matrice,

[0082] par rapport au volume total de la membrane conductrice ionique.

[0083] Avantageusement, la poudre en un matériau conducteur ionique présente une granulométrie inférieure ou égale à 50 μm , de préférence allant de 50 nm à 30 μm , plus préférentiellement allant de 100 nm à 10 μm .

[0084] La granulométrie de la poudre peut être mesurée selon toute méthode connue de l'homme de métier, par exemple par diffraction LASER ou encore par diffusion dynamique de la lumière.

[0085] Selon un mode de réalisation préféré, la poudre en un matériau conducteur ionique est poreuse, de préférence présente une porosité ouverte.

[0086] Par « matériau présentant une porosité ouverte », on entend au sens de l'invention un matériau dont les pores sont liés entre eux, de sorte qu'ils forment un réseau continu au sein dudit matériau.

[0087] Avantageusement, la poudre en un matériau conducteur ionique présente une porosité allant de 5 % à 40 %, plus préférentiellement allant de 10 % à 30 %.

[0088] La porosité de la poudre peut être mesurée selon toute méthode connue de l'homme de métier, par exemple au moyen d'un porosimètre à Mercure.

[0089] De préférence, la poudre en un matériau conducteur ionique représente de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total de la membrane conductrice ionique.

La membrane conductrice ionique

[0090] De préférence, la membrane conductrice ionique de l'invention est poreuse.

- [0091] Plus préférentiellement, la membrane conductrice ionique de l'invention présente une porosité allant de 1 % à 25 %, plus préférentiellement allant de 3 % à 20%.
- [0092] La membrane conductrice ionique est typiquement choisie parmi : une membrane cationique, une membrane anionique, et une membrane mixte, partiellement anionique et partiellement cationique.
- [0093] Selon un premier mode de réalisation, la membrane conductrice ionique est cationique. Par « membrane cationique », on entend au sens de l'invention une membrane conductrice ionique capable transporter des cations mais pas des anions.
- [0094] Une membrane cationique comprend typiquement un matériau porteur de groupements anioniques capables d'interagir par liaisons électrostatiques avec les cations à transporter.
- [0095] La membrane cationique peut être générique ou encore universelle, c'est-à-dire être capable de transporter tout type de cations.
- [0096] Alternativement, la membrane cationique peut être spécifique, c'est-à-dire capable de transporter uniquement certains cations ou certaines familles de cations. A titre d'exemple de membrane cationique sélective, on peut notamment citer les membranes cationiques spécifiques aux ions lithium, couramment utilisés pour extraire le lithium de l'eau de mer.
- [0097] Le caractère générique/universel ou spécifique de la membrane dépend de la nature chimique du matériau conducteur ionique dispersé dans la matrice. La sélection d'un matériau conducteur adapté appartient à l'homme du métier, en fonction des propriétés finales désirées pour la membrane.
- [0098] Selon un second mode de réalisation, la membrane conductrice ionique est anionique. Par « membrane anionique », on entend au sens de l'invention une membrane conductrice ionique capable transporter des anions mais pas des cations.
- [0099] Une membrane anionique comprend typiquement un matériau porteur de groupements cationiques capables d'interagir par liaisons électrostatiques avec les cations à transporter.
- [0100] La membrane anionique peut être générique ou universelle, c'est-à-dire être capable de transporter tous les anions. Alternativement, la membrane anionique peut être spécifique, c'est-à-dire capable de transporter uniquement certains anions ou certaines familles d'anions.
- [0101] Le caractère générique/universel ou spécifique de la membrane dépend de la nature chimique du matériau conducteur ionique dispersé dans la matrice. La sélection d'un matériau conducteur adapté appartient à l'homme du métier, en fonction des propriétés finales désirées.
- [0102] Selon un troisième mode de réalisation, la membrane conductrice ionique est mixte, partiellement anionique et partiellement cationique. Par « membrane mixte, par-

tiellement anionique et partiellement cationique », on entend au sens de l'invention une membrane conductrice ionique capable transporter à la fois des anions et des cations. Ce type de membrane est typiquement obtenue à partir d'un mélange de plusieurs matériaux conducteurs ioniques comprenant au moins un matériau anionique et au moins un matériau cationique.

- [0103] De même que pour les membranes cationiques et anioniques, la caractéristique générique/universel ou spécifique peut être ajusté par la sélection des matériaux conducteurs ioniques, d'une part vis-à-vis des cations et d'autre part vis-à-vis des anions.
- [0104] Selon un mode de réalisation particulier, la membrane conductrice ionique de l'invention est réalisée en un matériau isolant électronique. Le caractère isolant électronique des membranes de l'invention n'est pas essentiel pour toutes les applications. Il est toutefois particulièrement adapté dans le cas d'une membrane conductrice ionique destinée à une pile à combustible.
- [0105] Par « matériau isolant électronique », on entend au sens de l'invention un matériau incapable de transporter des électrons. Typiquement, dans le contexte de l'invention, un matériau isolant électronique présente une résistance électronique supérieure ou égale à 1 Mégohm ($M\Omega$).
- [0106] La résistance électronique d'un matériau peut être déterminée selon toute méthode connue de l'homme du métier. Elle peut par exemple être mesurée comme suit :
- [0107] Une pastille du matériau dont on souhaite déterminer la valeur de la résistance électronique est préparée en pressant de la poudre dudit matériau sous $5t/cm^2$ puis en réalisant un frittage à une température 30% inférieure à sa température de fusion (exprimée en K) pendant 2h. Un film d'or est ensuite déposé à la surface de la pastille, afin d'améliorer le contact entre les collecteurs de courant et l'échantillon. La pastille est enfin placée entre 2 collecteurs de nickel en surface. Une tension est appliquée aux bornes des électrodes afin de mesurer l'évolution du courant circulant dans la pastille en fonction du temps. Le graphique obtenu traçant l'évolution de ce courant en fonction de la tension appliquée est une droite dont la pente correspond à la résistance électronique R_e de la pastille.
- [0108] De préférence, la membrane conductrice ionique selon l'invention présente une épaisseur allant de $1\ \mu m$ à $1\ mm$, plus préférentiellement allant $10\ \mu m$ à $500\ \mu m$, encore plus préférentiellement de $20\ \mu m$ à $100\ \mu m$, typiquement $50\ \mu m$.
- [0109] L'invention est avantageuse en ce qu'elle permet la préparation de membranes conductrices ioniques, notamment de membranes anioniques et/ou cationiques, pouvant présenter des propriétés mécaniques variées, notamment en termes de rigidité et de flexibilité. En particulier, l'invention permet, par la sélection des matériaux formant la matrice, d'ajuster les propriétés mécaniques de la membrane finale, notamment en vue de son utilisation finale. Par exemple, l'invention permet la pré-

paration de membranes conductrices ioniques flexibles, adaptées à être intégrées dans ensembles/dispositifs flexibles, comme par exemple dans des vêtements, notamment pour la fabrication de vêtements connectés. A l'inverse, l'invention permet la préparation de membranes conductrices ioniques rigides, particulièrement adaptées pour des installations industrielles ou encore des voitures.

Procédé de fabrication

- [0110] L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une membrane conductrice ionique selon l'invention, telle que définie ci-dessus.
- [0111] De préférence, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :
- [0112] a) la fourniture (i) d'un polymère réticulable tel que défini ci-dessus et (ii) d'une poudre en un matériau conducteur ionique tel que défini ci-dessus,
- [0113] b) la dispersion de ladite poudre dans ledit polymère réticulable de manière à former un mélange homogène,
- [0114] c) la formation d'un film à partir du mélange obtenu en b), notamment par dépôt du mélange à la surface d'un support,
- [0115] d) la réticulation du polymère réticulable.
- [0116] De préférence, au cours de l'étape b), la poudre en un matériau conducteur ionique est dispersée dans le polymère réticulable de sorte que ladite poudre représente de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total du mélange de la poudre et du polymère réticulable.
- [0117] De préférence, la quantité de poudre dispersée dans le polymère au cours de l'étape b) est ajustée de manière à obtenir un mélange présentant une bonne capacité d'étalement à température ambiante, notamment avec des propriétés visco-élastiques adaptées pour permettre la formation d'un film au cours de l'étape c).
- [0118] De préférence, le film obtenu à la fin de l'étape c) présente une épaisseur allant de 1 μm à 1 mm, plus préférentiellement allant 10 μm à 500 μm , encore plus préférentiellement de 20 μm à 100 μm , typiquement 50 μm .
- [0119] La réticulation du polymère au cours de l'étape d) peut être réalisée selon tout procédé connu de l'homme du métier. Elle peut par exemple être réalisée par réticulation chimique, notamment au soufre, ou encore par réticulation physique, par exemple par traitement thermique ou encore par irradiation par un faisceau d'électrons.
- [0120] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend, avant l'étape b), une étape préalable de préparation de la poudre en un matériau conducteur ionique, typiquement par fonctionnalisation d'un matériau précurseur. Une telle étape de fonctionnalisation permet typiquement de modifier la conductivité ionique du matériau précurseur, avant sa dispersion dans le polymère réticulable.
- [0121] Selon un premier mode de réalisation, le matériau précurseur est non-conducteur ionique. Ainsi, selon ce premier mode de réalisation, l'étape préalable de préparation

consiste en une étape de fonctionnalisation du matériau précurseur permettant de greffer des groupements organiques chargés à la surface du matériau précurseur, de manière à le rendre conducteur ionique. Une telle étape de greffage est typiquement réalisée selon tout procédé connu de l'homme du métier.

- [0122] Selon un second mode de réalisation, le matériau précurseur est conducteur ionique. Ainsi, selon ce second mode de réalisation, l'étape préalable de préparation permet de modifier la conductivité du matériau précurseur. Par exemple, l'étape de fonctionnalisation peut être réalisée de manière à convertir un matériau conducteur anionique en un matériau conducteur cationique. Une telle étape de modification de la conductivité d'un matériau peut être réalisée selon tout procédé connu, par exemple selon le procédé de greffage décrit dans WO 2021/083922 A1.

Applications

- [0123] L'invention a également pour objet un dispositif intégrant une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus ou obtenue selon le procédé décrit ci-dessus.
- [0124] La nature de ce dispositif n'est pas particulièrement limitée. Il peut consister par exemple en une pile à combustible, un électrolyseur, un désalinisateur (ou dispositif permettant de désaliniser), un dispositif d'extraction du lithium de l'eau de mer, ...
- [0125] Ainsi, l'invention vise en particulier une pile à combustible comprenant une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus ou obtenue selon le procédé décrit ci-dessus.
- [0126] Les méthodes de préparation de piles à combustible sont décrites dans l'art antérieur et peuvent être appliquées par analogie.
- [0127] Les micro-piles actuelles sont constituées d'un empilement de membranes et d'électrodes qui sont comprimées afin de garantir l'étanchéité.
- [0128] Les micro-piles selon l'invention peuvent être fabriquées en série selon les moyens automatisés de l'industrie des semi-conducteurs. La taille et la disposition géométrique des cellules peuvent être facilement adaptées.
- [0129] De préférence, une pile à combustible selon l'invention comprend :
- [0130] - une partie cathodique comprenant une cathode ;
- [0131] - une partie anodique comprenant une anode ;
- [0132] - un ou plusieurs dispositifs permettant de mettre une source d'eau et/ou une source d'oxygène en contact avec la partie cathodique ;
- [0133] - un silicium poreux hydrogéné en contact avec la partie anode ;
- [0134] - ladite partie cathodique et ladite partie anodique étant physiquement séparées par une membrane conductrice ionique selon la présente invention. L'invention a également pour objet un procédé de production de dihydrogène, par exemple à partir d'eau et d'oxygène.
- [0135] Selon l'invention, la température de fonctionnement de ladite pile à combustible est

généralement comprise entre environ 10°C et environ 70°C, et de préférence à température ambiante (20-25°C). La réaction se déroule de préférence à la pression atmosphérique ou à des pressions légèrement supérieures, généralement inférieures ou égales à environ 2 bars, comprises entre environ 1 bar et 1,5 bar.

- [0136] Le milieu de diffusion d'une pile à combustible est généralement un conducteur d'électrons et consiste par exemple en des fibres de carbone tissées dans lesquelles sont incluses des particules poreuses de graphite. Les molécules de gaz passent dans ce cas à travers la grille de fibres tissées et les électrons sont véhiculés par les fibres de carbone. Selon un autre mode de réalisation, il est également constitué d'un polymère réticulé perméable aux gaz tel que le PDMS (polydiméthysiloxane) chargé de particules de graphite poreux.
- [0137] Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour empiler les couches actives d'une pile à combustible. Une première méthode consiste à superposer les couches les unes sur les autres, généralement de l'anode vers la cathode afin de former un empilement complet d'une micro-pile. Une seconde méthode consiste à réaliser l'anode et la cathode séparément, pour ensuite les assembler, par exemple sous presse. Bien que différentes dans leur mode d'assemblage final, ces deux méthodes utilisent des techniques similaires de dépôt de couches.
- [0138] L'invention a également pour objet un électrolyseur comprenant une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus ou obtenue selon le procédé décrit ci-dessus.
- [0139] Les méthodes de préparation d'électrolyseurs sont décrites dans l'art antérieur et peuvent être appliquées par analogie.
- [0140] Les électrolyseurs sont typiquement constitués d'un empilement de deux électrodes, éventuellement recouvertes d'un catalyseur, entre lesquelles est placée une membrane conductrice ionique.
- [0141] Typiquement, le dispositif de l'invention, et plus particulièrement la pile à combustible, peut être transportable ou fixe.
- [0142] Avantagusement, le dispositif peut être biocompatible et comprendre une membrane conductrice ionique telle que définie ci-dessus ou obtenue selon le procédé décrit ci-dessus.
- [0143] L'invention est avantageuse en ce qu'elle permet la préparation de membranes conductrices ioniques, notamment adaptées à être utilisées dans des piles à combustibles, selon un procédé simplifié par rapport aux techniques de l'art antérieur.
- [0144] De plus, l'invention permet de réduire considérablement le prix de fabrication des membranes conductrices ioniques, d'une part en permettant de se passer de polymères coûteux tels que le Nafion®, et d'autre part grâce à un procédé de fabrication simple à mettre en œuvre.

[0145] Les membranes selon l'invention présentent par ailleurs une tenue mécanique améliorée par rapport aux membranes de l'art antérieur.

[0146] Enfin, l'invention est avantageuse en ce qu'elle permet d'accéder à des membranes conductrices ioniques présentant une flexibilité variable, en fonction du polymère utilisé pour former la matrice.

Exemples

[0147] **Exemple 1- Préparation d'une membrane anionique selon l'invention à partir de Zéolite Y-Na et d'un polymère de polydiméthylsiloxane**

Matériel

[0148] - zéolite Y-Na (CAS 1318-02-01),

[0149] - résine échangeuse d'ions, disponible commercialement auprès de la société DuPont sous la dénomination Amberlite™ H;

[0150] - chlorure de 3-(Triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium-15N (TMSPA, CAS 35141-36-7) ;

[0151] - polymère de polydiméthylsiloxane + agent durcisseur, disponibles commercialement sous la forme d'un mélange auprès de la société DOW CHEMICALS sous la dénomination Sylgard® 184,

[0152] - support en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Préparation de la membrane anionique

[0153] **1^{ère} étape** : Conversion de la zéolite Y-Na en zéolite Y-H

[0154] 300 mg de poudre de zéolite Y-Na sont mélangés avec 5ml d'eau. 300 mg de Amberlite H⁺ sont ensuite ajoutés à la solution. Le mélange est laissé à réagir sous agitation pendant 24 heures. Une analyse par spectrométrie infrarouge confirme l'obtention de zéolite Y-H (par substitution des cations libres de sodium Na⁺ par des ions hydrogènes H⁺).

[0155] **2^{ème} étape** : Conversion de la zéolite Y-H conductrice cationique en un matériau conducteur anionique

[0156] La poudre de zéolite T-H est séchée et mélangée avec 5 mL de TMSPA afin de convertir la conduction cationique en conduction anionique. Le mélange est laissé à réagir pendant 10 heures. Le produit est ensuite rincé et séché. Une analyse par spectrométrie infrarouge confirme la conversion de la zéolite.

[0157] **3^{ème} étape** : Préparation de la membrane

[0158] La poudre de zéolite convertie est ensuite mélangée avec une masse égale du mélange de polymère de polydiméthylsiloxane et d'agent durcisseur. Le mélange obtenu est déposé sur un support en PTFE de manière à former un film de 100 µm d'épaisseur, l'épaisseur étant contrôlée par l'utilisation de bandes de ruban adhésif comme gabarit. Le film est ensuite placé pendant 24 heures à une température 50°C,

afin de provoquer la réticulation du polymère. Le film est ensuite décollé du support et découpé à l'emporte-pièce de manière à obtenir un disque de 11 mm de diamètre.

[0159] **Exemple 2 - Préparation d'une membrane cationique selon l'invention à partir d'une résine échangeuse d'ions et d'un polymère de polydiméthylsiloxane**

Matériel

- [0160] - résine échangeuse d'ions cationique, fortement acide, sous forme de sodium Na⁺, disponible commercialement auprès de la société DuPont sous la dénomination Amberlite™ IRP69 ;
- [0161] - polymère de polydiméthylsiloxane + agent durcisseur, disponibles commercialement sous la forme d'un mélange auprès de la société DOW CHEMICALS sous la dénomination Sylgard® 184,
- [0162] - support en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Préparation de la membrane anionique

- [0163] 900 mg de la résine échangeuse d'ions sont mélangée à 400 mg du mélange de polymère de polydiméthylsiloxane et d'agent durcisseur. Le mélange obtenu est déposé sur un support en PTFE de manière à former un film de 100 µm d'épaisseur, l'épaisseur étant contrôlée par l'utilisation de bandes de ruban adhésif comme gabarit. Le film est ensuite placé pendant 24 heures à une température 50°C, afin de provoquer la réticulation du polymère. Le film est ensuite décollé du support et placé 12 heures sous une atmosphère saturée en eau, afin de le réhydrater. Le film est ensuite découpé à l'emporte-pièce de manière à obtenir un disque de 11 mm de diamètre.

[0164] **Exemple 3 – Préparation d'électrolyseurs à partir des membranes selon l'invention et évaluation de la conduction des membranes**

- [0165] La conductivité ionique des membranes préparées dans les exemples 1 et 2 a été évaluée dans des dispositifs de type électrolyseurs.

Préparation des électrolyseurs

- [0166] Un électrolyseur a été préparé à partir de chacune des membranes. En particulier, les électrolyseurs ont été préparés par superposition des couches suivantes :
- [0167] - une électrode de carbone tissée,
- [0168] - la membrane à évaluer, et
- [0169] - une électrode de carbone tissée.

Evaluation des performances des électrolyseurs

- [0170] La conduction électrique des différents électrolyseurs a été évaluée en mesurant la variation de l'intensité du courant mesuré aux bornes de l'électrolyseur en fonction de la tension imposée.
- [0171] Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 1 et 2.
- [0172] [Fig.1] La [Fig.1] est un courbe représentant l'évolution de l'intensité mesurée aux

bornes d'un électrolyseur intégrant la membrane composite préparée à l'exemple 1, en fonction de la tension imposée.

[0173] [Fig.2] La [Fig.2] est une courbe représentant l'évolution de l'intensité mesurée aux bornes d'un électrolyseur intégrant la membrane composite préparée à l'exemple 2 ou une membrane de type Nafion®, en fonction de la tension imposée.

[0174] La courbe 1 a été obtenue à partir d'un électrolyseur intégrant la membrane composite préparée à l'exemple 2.

[0175] La courbe 2 (comparative) a été obtenue à partir d'un électrolyseur intégrant une membrane de type Nafion®.

[0176] A partir de la [Fig.1], on observe qu'un courant non-nul est mesuré aux bornes de l'électrolyseur intégrant la membrane composite (selon l'invention) préparée à l'exemple 1. L'électrolyseur préparé est donc bien conducteur électrique, prouvant ainsi la capacité de la membrane (selon l'invention) préparée à l'exemple 1 à conduire les ions à travers la membrane. La membrane préparée à l'exemple 1 est donc bien conductrice ionique.

[0177] A partir de la [Fig.2], on observe qu'un courant non-nul est mesuré aux bornes de l'électrolyseur intégrant la membrane composite (selon l'invention) préparée à l'exemple 2. L'électrolyseur est donc bien conducteur électrique, prouvant ainsi la capacité de la membrane préparée à l'exemple 2 à conduire les ions à travers la membrane. La membrane (selon l'invention) préparée à l'exemple 2 est donc bien conductrice ionique.

[0178] De plus, toujours d'après la [Fig.2], le courant électrique mesuré aux bornes de l'électrolyseur intégrant la membrane préparée à l'exemple 2 (courbe 1) est significativement supérieur à celui mesuré aux bornes de l'électrolyseur intégrant une membrane de Nafion® (courbe 2). La membrane (selon l'invention) préparée à l'exemple 2 présente donc une conductivité ionique significativement supérieure à celle de la membrane de Nafion®.

[0179] **Exemple 4 – Préparation de piles à partir des membranes selon l'invention**

[0180] Les performances des membranes préparées dans les exemples 1 et 2 ont également été évaluées dans des piles.

Matériel

[0181] Les piles sont préparées à partir des matériaux suivants :

[0182] - électrode constituée d'un substrat en tissu de carbone tissé revêtu d'un catalyseur de supporté sur carbone Vulcan (20%) et d'un revêtement de surface en Nafion®, disponible commercialement auprès de la société FuelCell Store sous la référence W1S1011, et

[0183] - polymère d'acide polyacrylique réticulé, disponible commercialement sous la référence Carbopol® 940.

Préparation de la pile

- [0184] A titre préliminaire, le revêtement de surface des électrodes est modifié afin de le convertir en un matériau conducteur anionique par l'application du procédé décrit dans WO 2021/083922 A1. De même, le polymère d'acide polyacrylique réticulé est modifié selon le même procédé. Ces étapes préliminaires permettent d'assurer une bonne conduction ionique entre la membrane et le catalyseur supporté de l'électrode.
- [0185] Une pile est ensuite préparée à partir de chacune des membranes préparées ci-dessus. En particulier, les piles sont préparées par superposition des couches suivantes :
- [0186] - une électrode modifiée selon le procédé décrit ci-dessus,
- [0187] - une couche d'un polymère d'acide polyacrylique réticulé et modifié selon le procédé décrit ci-dessus,
- [0188] - la membrane à évaluer,
- [0189] - une couche d'un polymère d'acide polyacrylique réticulé et modifié selon le procédé décrit ci-dessus, et
- [0190] - une électrode modifiée selon le procédé décrit ci-dessus.

Evaluation de la pile

- [0191] Des mesures OCV, tension et puissance ont ensuite été réalisées à partir des différentes piles. Les résultats suivants ont été obtenus.
- [0192] Pour la pile intégrant la membrane (selon l'invention) préparée à l'exemple 1, l'OCV mesuré est égal à 700 mV.
- [0193] Pour la pile intégrant la membrane (selon l'invention) préparée à l'exemple 2, l'OCV mesuré est égal à 700 mV. De plus, la densité de puissance mesurée est égale à 100 mW/cm².

Revendications

- [Revendication 1] Membrane conductrice ionique comprenant une matrice en un polymère réticulé et une poudre en un matériau conducteur ionique, ladite poudre en un matériau conducteur ionique étant dispersée dans la matrice solide continue et représentant de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total de la membrane conductrice ionique.
- [Revendication 2] Membrane selon la revendication 1, dans laquelle la matrice solide continue est obtenue par réticulation, notamment par réticulation chimique ou physique, d'un polymère réticulable choisi parmi les polysiloxanes, les résines thermodurcissables, les polyamides, les polyesters, les polyoléfinés et l'un quelconque de leurs mélanges, de préférence choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les résines époxy et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [Revendication 3] Membrane selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, dans laquelle la poudre en un matériau conducteur ionique présente une granulométrie inférieure ou égale à 20 μm , de préférence allant de 100 nm à 10 μm .
- [Revendication 4] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le matériau conducteur ionique est choisi parmi des matériaux inorganiques à base de silicium, éventuellement fonctionnalisés, des matériaux organiques présentant tels que des résines échangeuses d'ions, ou l'un quelconque de leurs mélanges.
- [Revendication 5] Membrane selon la revendication 4, dans laquelle le matériau conducteur ionique est choisi parmi les silicates, éventuellement fonctionnalisés, les résines échangeuses d'ions et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [Revendication 6] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite membrane conductrice ionique est poreuse, de préférence présente une porosité allant de 1 % à 25 %, plus préférentiellement allant de 3 % à 20%.
- [Revendication 7] Procédé de préparation d'une membrane conductrice ionique selon l'une quelconque des revendications précédentes, le procédé comprenant :
- a) la fourniture (i) d'un polymère réticulable et (ii) d'une poudre en un matériau conducteur ionique,
 - b) la dispersion de ladite poudre dans ledit polymère réticulable de manière à former un mélange homogène, ladite poudre représentant de 33% à 66% en volume, par rapport au volume total du mélange,

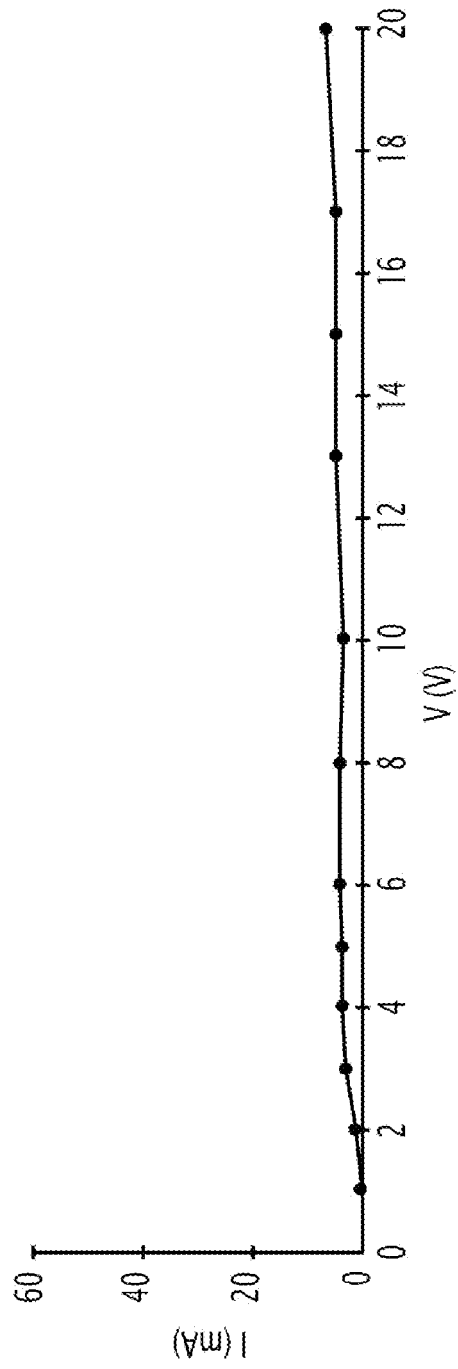
c) la formation d'un film à partir du mélange obtenu en b), notamment par dépôt du mélange à la surface d'un support,
d) la réticulation du polymère réticulable.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, comprenant une étape préalable de fonctionnalisation de la poudre en un matériau conducteur ionique.

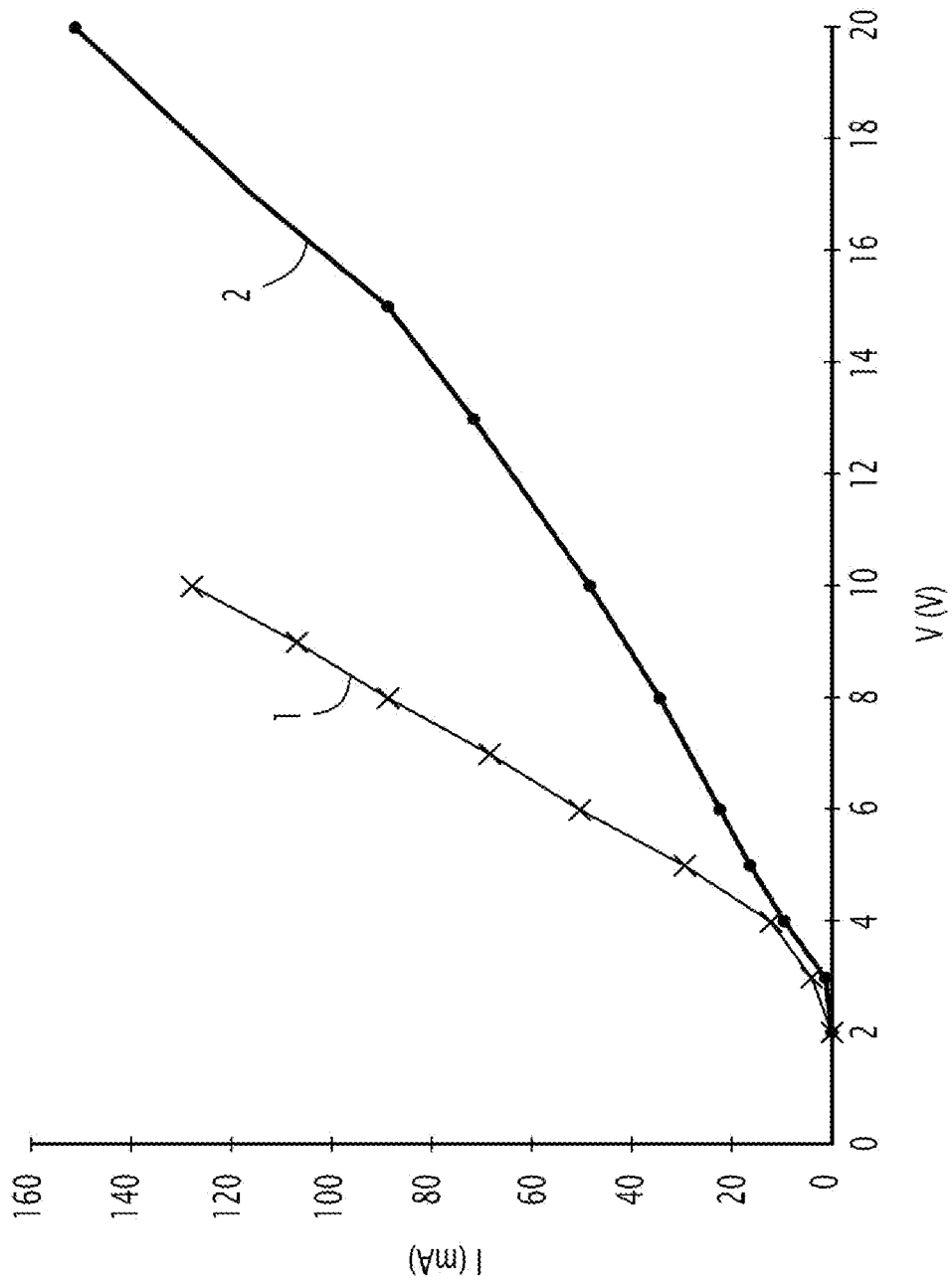
[Revendication 9] Pile à combustible comprenant une membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou obtenue par un procédé selon la revendication 7 ou selon la revendication 8.

[Revendication 10] Dispositif biocompatible comprenant une membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou obtenue par un procédé selon la revendication 7 ou selon la revendication 8.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 917883
FR 2301709

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	US 2006/199059 A1 (XU HELEN X [US]) 7 septembre 2006 (2006-09-07) * alinéas [0002], [0029] - [0056]; figure 2 *	1, 2, 4, 5, 9	B01D 71/00 H01M 8/02 H01M 8/10
X	US 3 265 536 A (MILLER MARY L ET AL) 9 août 1966 (1966-08-09) * revendication 1 * * colonne 2, ligne 52 - ligne 64; exemples 1, 4 *	1-7, 9, 10	
X	KONGKACHUICHAY PAISAN ET AL: "Nafion/Analcime and Nafion/Faujasite composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells", CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, vol. 88, no. 4, 1 avril 2010 (2010-04-01), pages 496-500, XP093081050, AMSTERDAM, NL ISSN: 0263-8762, DOI: 10.1016/j.cherd.2009.08.017 * alinéas [02.1], [03.4] *	1, 3-5, 7, 8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	JP H11 329061 A (ASAHI CHEMICAL IND) 30 novembre 1999 (1999-11-30) * alinéas [0018], [0034]; revendication 1 *	1, 3, 4, 9	H01M C25B
A	WO 93/06626 A1 (UNISEARCH LTD [AU]) 1 avril 1993 (1993-04-01) * page 2 - page 3 *	1	
A	KR 2007 0087790 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 29 août 2007 (2007-08-29) * revendications 1, 2 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 septembre 2023		Schild, Jérémy	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2301709 FA 917883**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-09-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006199059 A1	07-09-2006	US 2006199059 A1	07-09-2006
		WO 2007100832 A2	07-09-2007
US 3265536 A	09-08-1966	ES 294367 A1	01-06-1964
		US 3265536 A	09-08-1966
JP H11329061 A	30-11-1999	JP 4017741 B2	05-12-2007
		JP H11329061 A	30-11-1999
WO 9306626 A1	01-04-1993	AUCUN	
KR 20070087790 A	29-08-2007	AUCUN	