

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 917 733**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 55957**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 B 33/12** (2006.01), C 08 J 5/22, C 08 F 112/14,
C 09 C 1/28, 3/10, H 01 M 8/00, C 08 L 27/16, C 08 K 3/36, 9/
04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.06.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.12.08 Bulletin 08/52.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR.

⑦2 Inventeur(s) : NIEPCERON FREDERICK, GALIANO
HERVE et TASSIN JEAN-FRANCOIS.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 PARTICULES INORGANQUES ORGANOMODIFIEES, PROCEDE DE PREPARATION DE CELLES-CI ET
UTILISATION DANS UN MATERIAU COMPOSITE POUR MEMBRANE DE PILE A COMBUSTIBLE.

⑤7 L'invention a trait à des particules inorganiques, à la
surface desquelles sont greffés des polymères comprenant
des unités répétitives comprenant au moins un groupe aci-
de échangeur de protons, éventuellement sous forme de
sels, ou un groupe précurseur dudit groupe acide.

Ces particules peuvent être utilisées comme charges
dans des matériaux composites polymériques, lesquels ma-
tériaux composites peuvent constituer des membranes de
piles à combustible.

FR 2 917 733 - A1



**PARTICULES INORGANIQUES ORGANOMODIFIEES, PROCEDE DE
PREPARATION DE CELLES-CI ET UTILISATION DANS UN
MATERIAU COMPOSITE POUR MEMBRANE DE PILE A COMBUSTIBLE**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des
5 particules inorganiques greffées par des polymères
comportant des groupes acides échangeurs de protons.

La présente invention se rapporte également
à des procédés de préparation de celles-ci ainsi qu'à
des matériaux composites les comprenant, ces matériaux
10 composites pouvant être utilisés en tant que membranes
de piles à combustible.

Ces particules ont pour caractéristique
essentielle de présenter une capacité d'échange ionique
particulièrement élevée. De ce fait, ces particules
15 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, tels que les piles fonctionnant à H₂/air
20 ou H₂/O₂ (connu sous l'abréviation PEMFC signifiant
« Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») ou fonctionnant
au méthanol/air (connu sous l'abréviation DMFC
signifiant « Direct Methanol Fuel Cell »).

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

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

5 **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.

10 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
15 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
20 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
25 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
30 partir de polymères appartenant, par exemple, à la famille des polysulfones, des polyéthercétone, des

polyphénylènes. 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, 5 insuffisante pour l'application PEMFC.

Des membranes présentant des propriétés plus importantes en matière de durée de vie sont des membranes obtenues à partir de polymères constitués d'une chaîne principale linéaire perfluorée et de 10 chaînes latérales porteurs d'un groupe acide, tel que 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 15 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 20 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. Qui plus est, les monomères les constituant présentent une structure de type 25 hydrophile/hydrophobe, qui les rend particulièrement sensibles aux phénomènes d'hydratation et de déshydratation. Ainsi, leur température de fonctionnement se situe typiquement vers 80°C, puisque au-delà les instabilités d'hydratation vieillissent 30 prématurément les membranes.

Un réel besoin existait donc de stabiliser la conduction protonique de ces membranes autour de 100°C. Pour ce faire, certains auteurs se sont orientés vers le développement de membranes plus complexes comprenant en plus d'une matrice en polymère organique conducteur, des composés ou particules susceptibles d'apporter une conductivité supplémentaire. Lorsque les particules sont des particules minérales, ces membranes sont désignées notamment par la terminologie « membranes hybrides inorganiques-organiques ».

Ainsi, les brevets US 2005/0227135 et US 2005/0244697 décrivent l'introduction de composés inorganiques hydrophiles, afin d'améliorer le niveau d'hydratation des membranes à haute température (les composés inorganiques étant des agglomérats de particules d'oxydes métalliques ou de phosphates métalliques pour US 2005/0227135 ou des matériaux échangeurs de cations à base d'argile pour US 2005/0244697).

Néanmoins, même si ces formulations de membranes composites améliorent les conductivités protoniques des membranes autour de 100°C, elles restent insuffisantes pour satisfaire les critères de fonctionnement d'une pile à combustible à ces températures. Qui plus est, les matrices polymères accueillant ces composés inorganiques présentent déjà un bon niveau de conduction protonique.

Il existe donc un réel besoin en matière de particules conductrices de protons, qui puissent présenter une bonne conduction protonique, laquelle puisse être ajustée de façon à ce que les particules

puissent être incorporées dans une large palette de matériaux, que ce soit des matériaux qui présentent déjà une bonne conduction protonique, ou voire peu ou pas de propriétés de conduction protonique.

5 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ainsi l'invention a trait, selon un premier objet, à des particules inorganiques, à la surface desquelles sont greffés des polymères comprenant des unités répétitives comprenant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels, ou un groupe précurseur dudit groupe acide.

Grâce au greffage de polymères tels que mentionnés ci-dessus, il est possible d'augmenter, de façon significative, la capacité d'échange ionique, laquelle est directement liée au nombre de groupes acides échangeurs de protons présents dans la chaîne polymérique. Il est ainsi possible d'envisager l'utilisation de ces particules comme charges dans des matériaux ne présentant pas de propriétés de conduction protonique. Par ailleurs, il sera possible d'ajuster le niveau de conduction protonique des matériaux les incorporant, en contrôlant le nombre d'unités répétitives comprenant des groupes acides échangeurs de protons présents dans les polymères greffés à la surface des particules (ce contrôle pouvant être effectué aisément en jouant sur la quantité de monomères introduite lors de la fabrication des particules).

Par polymère, on entend, au sens de l'invention, un composé comprenant au moins deux unités

répétitives issues de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères tels que définis ci-dessous.

Par unité répétitive, on entend un groupe bivalent issu d'un monomère après polymérisation de
5 celui-ci.

Par sel, on entend, au sens de l'invention, les composés de structure ionique résultant de l'action d'une base minérale sur le ou les protons labiles des groupes acides échangeurs de protons.

10 Par greffage, on entend classiquement l'immobilisation des polymères à la surface des particules inorganiques par le biais d'une liaison covalente entre lesdits polymères et lesdites particules.

15 A titre de groupe échangeur de protons, on peut citer $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, éventuellement sous forme de sels.

Par groupe précurseur d'un groupe acide échangeur de protons, on entend un groupe chimique
20 susceptible d'être transformé par une réaction chimique appropriée en un groupe acide échangeur de protons tel que $-\text{CO}_2\text{H}$. A titre d'exemples de groupes précurseurs d'un groupe $-\text{CO}_2\text{H}$, on peut citer un groupe ester, chlorure d'acide susceptibles d'être transformés en
25 groupe $-\text{CO}_2\text{H}$ par hydrolyse acide, ou encore un groupe $-\text{CH}-$ (par exemple, compris dans un cycle benzène) susceptible d'être transformé en groupe carboxyle par une réaction de carboxylation.

Les particules inorganiques peuvent être
30 des particules de zéolithes, de phosphates ou phosphonates de zirconium, d'argiles, d'oxydes telles

que la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de titane, greffées par des polymères tels que définis ci-dessus.

En particulier, les particules inorganiques
5 peuvent être des particules de silice greffées par des polymères tels que définis ci-dessus.

Avantageusement, les particules sont des
particules hydrophiles comportant à leur surface des
groupes hydrophiles, tels que des groupes -OH.
10 Avantageusement, les particules inorganiques peuvent être des particules poreuses.

Les unités répétitives susmentionnées
peuvent être issues de la polymérisation de monomères
vinyliques, c'est-à-dire de monomères comprenant au
15 moins un groupe éthylénique (ou liaison double carbone-carbone),
lesquels monomères présentent un groupe échangeur de protons,
soit sous leur forme acide, soit sous leur forme basique
(c'est-à-dire sous forme de sels) ou encore un groupe apte,
par une réaction
20 appropriée, à se transformer en groupe échangeur de protons.

Des groupes acides échangeurs de protons
peuvent être des groupes $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ et $-CO_2H$,
éventuellement sous forme de sels.

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

Parmi les monomères vinyliques susceptibles
30 d'être utilisées, on peut citer également des monomères
styréniques, tels que l'acide 4-vinylbenzoïque, l'acide

3-vinylbenzoïque, l'acide 4-vinylbenzènesulfonique,
l'acide 3-vinylbenzènesulfonique, l'acide 4-
vinylbenzènegosphonique, l'acide 3-
vinylbenzènegosphonique et l'acide 4-
5 vinylbenzèneméthylphosphonique et leurs sels.

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
10 atomes de fluor. On peut citer, à titre d'exemple, des
monomères vinyliques fluorés comprenant au moins un
groupe $-SO_3H$.

Il peut être envisageable, que les
polymères greffés comprennent, outre les unités
15 répétitives issues de la polymérisation des monomères
porteurs de groupes échangeurs de protons, des unités
répétitives issues de la polymérisation de monomères ne
comprenant pas de tels groupes.

Des particules conformes à l'invention
20 peuvent être des particules de silice greffées par des
polymères issus de la polymérisation du 4-
vinylbenzènesulfonate de sodium (ou sel de sodium de
l'acide 4-vinylbenzènesulfonique), présentant
avantageusement une capacité d'échange protonique
25 supérieur à 1 méq/g, les polymères comprenant
avantageusement plus de deux unités répétitives. En
particulier, des particules présentant des polymères
comprenant de 10 à 20 unités répétitives issues de la
polymérisation du 4-vinylbenzènesulfonate de sodium
30 peuvent présenter une capacité d'échange protonique de
l'ordre de 3 méq/g.

L'invention a trait également à différents procédés de préparation de particules telles que définies précédemment.

Ainsi, selon un premier mode de réalisation, les particules peuvent être préparées par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- une étape de fonctionnalisation de particules inorganiques, dans laquelle l'on met en contact lesdites particules avec une solution comprenant un premier composé comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface desdites particules et au moins un groupe apte à initier une réaction de polymérisation avec un précurseur d'un polymère comprenant des unités répétitives comprenant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels, ou un groupe précurseur dudit groupe acide ;

- une étape de mise en contact des particules obtenues à l'issue de la précédente étape avec au moins un précurseur tel que défini ci-dessus;

- une étape de polymérisation du ou desdits précurseurs.

Lorsque le polymère comprend un groupe précurseur dudit groupe acide, le procédé comprendra, après l'étape de polymérisation, une étape destinée à transformer ledit groupe précurseur en le groupe acide adéquat.

Les particules utilisées dans la première étape sont avantageusement des particules choisies parmi des zéolithes, des phosphates ou phosphonates de

zirconium, des argiles, des particules d'oxydes telles que la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de titane. Avantageusement, les particules sont des particules hydrophiles comportant à leur surface des groupes hydrophiles, tels que des groupes -OH. Ces particules présentent avantageusement une surface spécifique pouvant aller de 10 à 1000 m²/g. Ainsi, dans une telle gamme de surface spécifique, il est possible de greffer un nombre plus important de chaînes de polymères par rapport à des particules présentant une surface spécifique de l'ordre d'une dizaine de m²/g et par voie de conséquence d'influer ainsi sur la capacité d'échange ionique.

Par groupe apte à se greffer à la surface des particules, on entend un groupe susceptible de réagir avec un groupe présent à la surface des particules, de façon à former une liaison covalente entre le premier composé et les particules.

Les particules inorganiques comportent généralement des groupes -OH à leur surface, résultant classiquement de l'effet de l'humidité de l'atmosphère ambiante.

Dans ce cas, le premier composé comprendra donc un groupe apte à former une liaison covalente, en particulier par réaction avec un groupe -OH, au cours d'une réaction d'hydroxylation, ce groupe pouvant être choisi parmi les groupes de formules suivantes :

- COOR¹ avec R¹ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

- COCl ;

- $\text{COCH}_2\text{CO-R}^1$ avec R^1 représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

5 - PO(OH)_2 , $-\text{PO(OR}^2\text{)(OH)}$ ou $-\text{PO(OR}^2\text{)(OR}^3\text{)}$ avec R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

- CO(NHOH) ;

10 - $\text{M(OR}^4\text{)}_{n-x-1}\text{Z}_x$ avec x étant un entier allant de 1 à $(n-1)$, M étant un métal ou un métalloïde, n étant un degré d'oxydation de M , R^4 représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle, un cation métallique monovalent, ou un groupe de formule N^+R^1_4 ,
15 avec R^1 représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe phényle, et Z représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle ou un atome d'halogène ;

20 - $\text{SO}_3\text{M}'$ avec M' représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule N^+R^1_4 avec R^1 représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

25 - $\text{B(OM}^1\text{)}_2$ avec M' représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule N^+R^1_4 avec R^1 représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

30 - OH ;

et les combinaisons de ceux-ci.

Pour le groupe de formule $-M(OR^4)_{n-x-1}Z_x$ telle que définie précédemment, M peut représenter un élément métallique, tel qu'un élément de transition de degré d'oxydation n donné ou un élément métalloïde tel que Si, Ge, Te de degré d'oxydation n donné, les degrés d'oxydation envisageables pour chaque élément métallique ou métalloïde étant connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de groupes conformes à cette définition, on peut citer le groupe de formule

10 $-Si(OR^4)_{3-x}Z_x$ avec x étant un entier allant de 1 à 3, Z et R^4 ayant les mêmes définitions que celles données ci-dessus.

Plus particulièrement, un groupe approprié peut être un groupe alcoxysilane, tel qu'un groupe triméthoxysilane.

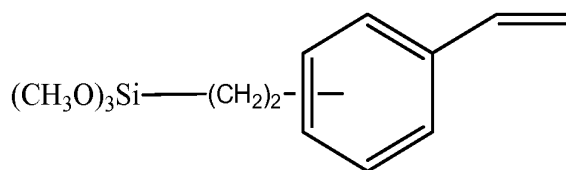
Par groupe apte à initier une réaction de polymérisation, on entend classiquement un groupe à partir duquel il est possible d'initier la croissance d'un polymère par une réaction de polymérisation des précurseurs dudit polymère.

On précise que par précurseur, on entend classiquement un monomère, éventuellement un oligomère, dont la polymérisation conduit au polymère susmentionné.

25 Un groupe apte à initier une réaction de polymérisation peut être un groupe éthylénique qui, suite à l'action d'un initiateur de polymérisation, peut générer un radical libre par ouverture de la double liaison, à partir duquel va se propager la réaction de polymérisation avec les précurseurs susmentionnés.

Ce groupe apte à initier une réaction de polymérisation peut être également un groupe porteur d'une liaison C-X, qui suite à un clivage homolytique de la liaison entre l'atome de carbone et le groupe X, génère un centre radicalaire C·, à partir duquel va se propager la réaction de polymérisation avec les précurseurs susmentionnés. Le groupe X peut être notamment un atome d'halogène, un groupe -O-NR₂, un groupe -S-CS-R, R représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Ce premier composé peut être un composé comprenant un groupe éthylénique (en tant que groupe apte à initier une réaction de polymérisation) et comprenant un groupe alcoxysilane (en tant que groupe apte à se greffer à la surface des particules). Un exemple de composé de ce type est le styryléthyltriméthoxysilane, de formule brute C₁₃H₂₀SiO₃, correspondant à la formule développée suivante :

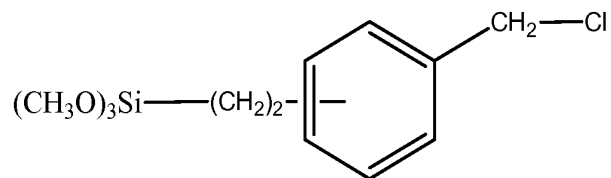


20

Ce premier composé peut être également un composé comprenant un groupe porteur d'une liaison C-halogène, tel que C-Cl, (en tant que groupe apte à initier la polymérisation) et comprenant un groupe alcoxysilane (en tant que groupe apte à se greffer à la surface des particules). Un exemple de composé de ce type est le chlorométhylphényléthyltriméthoxysilane, de

25

formule brute $C_{12}H_{19}ClSiO_3$, correspondant à la formule développée suivante :



5 Le procédé de l'invention comprend ensuite une étape de mise en contact des particules obtenues à l'issue de la précédente étape avec au moins un précurseur apte à réagir avec le groupe apte à initier une réaction de polymérisation dudit premier composé.

10 Les précurseurs envisageables peuvent correspondre aux monomères définis ci-dessus, tel que le 4-vinylbenzènesulfonate de sodium.

Enfin, le procédé comprend une étape de polymérisation du ou desdits monomères, la

15 polymérisation de ces monomères progressant à partir du premier composé greffé préalablement sur lesdites particules.

La polymérisation peut être initiée par ajout d'un initiateur de polymérisation dans le milieu

20 comprenant les particules greffées par le premier composé et les monomères, cet initiateur pouvant être un composé azo (tel que l'azobisisobutyronitrile) notamment lorsque le premier composé comprend un groupe éthylénique en tant groupe apte à initier la

25 polymérisation ou pouvant être un complexe sel métallique-bipyridine (tel qu'un complexe chlorure de cuivre-bipyridine) notamment lorsque le premier composé comprend un groupe C-X tel que défini ci-dessus en tant que groupe apte à initier la polymérisation.

Ce procédé de préparation permet de contrôler la longueur des chaînes de polymères greffées (en jouant sur la quantité introduite de monomères), et donc la capacité d'échange protonique des particules.

5 Ce procédé est particulièrement adapté à la préparation de particules de silice greffées par du poly(4-vinylbenzènesulfonate de sodium).

Selon une première variante, ce type de particules peut être préparé par un procédé comprenant
10 les étapes suivantes :

- une étape de mise en contact de particules de silice avec une solution comprenant un premier composé comprenant un groupe éthylénique (en tant que groupe apte à initier la polymérisation) et
15 comprenant un groupe alcoxysilane (en tant que groupe apte à se greffer à la surface desdites particules), ce premier composé pouvant être le styryléthyltriméthoxysilane de formule développée telle que définie ci-dessus ;

20 - une étape de mise en contact des particules obtenues à l'issue de la précédente étape avec le monomère 4-vinylbenzènesulfonate de sodium;

- une étape de polymérisation dudit monomère à partir du groupe apte à initier une réaction
25 de polymérisation du premier composé.

Selon une deuxième variante, ce type de particules peut être préparé par un procédé comprenant les étapes suivantes :

30 - une étape de mise en contact de particules de silice avec une solution comprenant un premier composé comprenant un groupe porteur d'une

liaison C-halogène (en tant que groupe polymérisable) et comprenant un groupe alcoxysilane (en tant que groupe apte à se greffer à la surface desdites particules), ce premier composé pouvant être le
5 chlorométhylphényléthyltriméthoxysilane de formule développée telle que définie ci-dessus ;

- une étape de mise en contact des particules obtenues à l'issue de la précédente étape avec le monomère 4-benzènesulfonate de sodium;
- 10 - une étape de polymérisation dudit monomère à partir du groupe polymérisable du premier composé.

Selon un deuxième mode de réalisation, les particules conformes à l'invention peuvent être
15 préparées par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- une étape de polymérisation d'un monomère comprenant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels, ou un
20 groupe précurseur dudit groupe acide, le polymère résultant comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de particules inorganiques ;
- une étape de fonctionnalisation desdites particules inorganiques par mise en contact de celles-ci avec une solution comprenant le polymère préparé à
25 l'étape précédente.

Lorsque le polymère comprend des groupes précurseurs des groupes acides échangeurs de protons, le procédé comprendra, après l'étape de
30 fonctionnalisation, une étape de transformation desdits groupes précurseurs en lesdits groupes acides adéquats.

Par exemple, si le polymère comprenant des cycles benzéniques dans ses unités répétitives, il est possible d'envisager une transformation de groupes -CH- desdits cycles en groupes -C-COOH par une réaction de carboxylation.

Les monomères susmentionnés répondent à la même définition que les précurseurs de polymères décrits pour le premier mode de réalisation.

Les groupes aptes à se greffer à la surface des particules inorganiques peuvent être également identiques à ceux décrits pour le premier mode de réalisation.

Les particules de l'invention présentent, comme indiqué plus haut, une conduction protonique de part la nature des polymères greffés à leur surface, laquelle conduction protonique peut être ajustée en jouant sur le nombre d'unités répétitives porteurs d'au moins un groupe échangeur de protons.

Par conséquent, ces particules trouvent tout naturellement leur application dans le domaine des matériaux conducteurs de protons, tels que les membranes de pile à combustible.

Ainsi, l'invention a trait à un matériau composite conducteur de protons comprenant une matrice de polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules telles que définies ci-dessus.

Selon une première alternative, la matrice de polymère peut être une matrice de polymères non conducteurs de protons, auquel cas les particules apporteront des propriétés de conduction protonique au matériau.

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 5 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 10 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 15 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 20 résistance chimique et thermique élevées, sans nécessiter l'incorporation au matériau composite d'apport de renfort ou de charge.

Un exemple de matériau composite de ce type peut être un matériau comprenant une matrice en 25 polyfluorure de vinylidène et des particules de silice greffées par du poly(4-vinylbenzènesulfonate de sodium) dispersées dans ladite matrice.

Dans ce cas, les propriétés électrochimiques apportées uniquement par les 30 particules inorganiques greffées dépendent directement

de la qualité de la dispersion de celles-ci dans la matrice.

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 polyaryléthercétones, 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 20 à 200 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. Dans ce cas, plus précisément, le polymère destiné à former la matrice est introduit dans une extrudeuse, qui le porte à l'état fondu. Les particules sont alors introduites dans l'extrudeuse au niveau du polymère fondu et la vis effectue alors un mélange homogène conduisant, en sortie d'extrudeuse, à un matériau composite dans lequel les particules sont dispersées de façon adéquate

pour percoler. L'utilisation d'une filière plate peut permettre d'obtenir directement un film composite mince qui peut être éventuellement acidifié ultérieurement.

5 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 ;
- 10 - une étape de formation, à partir du mélange obtenu, d'un matériau composite par évaporation du ou des solvant(s).

15 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.

25 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 N-méthyl-2-pyrrolidinone, 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.

30 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 $150^\circ C$.

De préférence, le matériau composite constitutif de la membrane comprend de 0,5 à 50% en poids de particules telles que définies précédemment par rapport au poids total du matériau, 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 80% en poids de particules telles que définies précédemment par rapport au poids total du matériau, 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
5 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
10 que définie ci-dessus.

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

Pour préparer un tel assemblage, la
15 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
20 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
25 le terme de plaques bipolaires.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERSEXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation de particules de silice greffées par des oligomères issus de la polymérisation du 4-vinylbenzènesulfonate de sodium.

Une suspension de 4 g de particules de silice présentant un diamètre de particules de 7 nm dans 300 mL de toluène est mise à reflux sous agitation magnétique et sous ultrasons pendant 1 heure. 4 mL de styryléthyltriméthoxysilane (commercialisé par la société Aldrich) et de formule développée telle que représentée dans la description est additionné à la suspension. La réaction est laissée sous agitation à reflux pendant 4 heures. Les particules sont alors récupérées et lavées à l'éthanol, afin d'éliminer l'alcoxysilane non greffé. La poudre obtenue est alors séchée sous vide à 100°C pendant 24 heures.

Les particules de silice fonctionnalisées par le groupement styrylvinylique sont dispersées sous ultrasons dans le diméthylformamide (80 mL) avant d'ajouter le 4-vinylbenzènesulfonate de sodium (7 g) à la suspension. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante, afin d'obtenir un mélange homogène. L'azo-bis-isobutyronitrile (54 mg) est ensuite additionné au mélange, qui est alors porté à 80°C. La polymérisation des monomères s'effectue sous argon pendant 21 heures. Après retour à température ambiante, les particules fonctionnalisées sont isolées et lavées à l'eau ultrapure, afin d'éliminer les monomères n'ayant pas

réagi ainsi les oligomères et les polymères non greffés sur les particules. La poudre obtenue est ensuite séchée à 100°C pendant 24 heures sous vide. L'analyse élémentaire des particules fonctionnalisées conduit à un taux de soufre de 5% correspondant à une capacité d'échange ionique de 1,6 méq/g pour ces particules.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation de particules de silice greffées par des oligomères issus de la polymérisation du 4-vinylbenzènesulfonate de sodium.

Une suspension de 15,2 g de particules de silice présentant un diamètre de 7 nm dans 1L de toluène est mise à reflux sous agitation mécanique et ultrasons pendant 1 heure. Après addition de 25 mL de chlorométhylphényléthyltriméthoxysilane de formule développée conforme à la description, le mélange est laissé à réagir pendant 4 heures à reflux. Les particules ainsi fonctionnalisées sont ensuite isolées et lavées à l'éthanol, afin d'éliminer le chlorométhylphényltriméthoxysilane non greffé ainsi que les produits d'hydrolyse. La poudre obtenue est séchée sous vide à 100°C pendant 24 heures.

Les particules fonctionnalisées sont ensuite dispersées dans un mélange eau/méthanol (3/1) avant d'ajouter le 4-vinylbenzènesulfonate de sodium à raison de 0,49 mol/L. Le mélange réactionnel est homogénéisé sous agitation pendant 24 heures, avant d'ajouter le chlorure de cuivre et la bipyridine (0,041 M/0,082 M), afin d'amorcer la polymérisation.

Après 21 heures de polymérisation sous argon, les particules fonctionnalisées sont isolées et lavées avec une solution aqueuse d'EDTA, afin d'éliminer les ions cuivre et les monomères non greffés sur les particules.

5 La poudre obtenue est ensuite séchée sous vide à 100°C pendant 24 heures. L'analyse élémentaire des particules conduit à un taux de soufre de 8,6% correspondant à une capacité d'échange ionique de 2,7 méq/g pour ces particules.

10

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation de membranes nanocomposites par voie solvant.

15 Pour ce faire, une suspension de 0,4 g de particules fonctionnalisées dans 12,1 g de diméthylformamide est homogénéisée sous agitation mécanique pendant 13 heures, avant d'y ajouter 1,9 g de polyfluorure de vinylidène. Le mélange est alors homogénéisé sous agitation magnétique pendant 70 heures
20 supplémentaires. Le mélange homogène est ensuite coulé sur une plaque de verre horizontale et l'épaisseur du film liquide est uniformisée par le passage d'un applicateur calibré à 500 µm. Après séchage du film sous une hotte à flux laminaire, le film composite est
25 aisément décollé de son support par immersion dans l'eau. L'épaisseur de la membrane est de 70 µm.

EXEMPLE 4

30 Après un traitement d'activation des membranes, qui permet de générer ou régénérer les groupements $-SO_3H$, le matériau nanocomposite est

caractérisé en terme de conductivité protonique. Les mesures de conductivité protonique sont déterminées par spectroscopie d'impédance complexe en utilisant un banc d'acquisition, formé d'un analyseur de fréquence (Solartron SI 1255) couplé à une cellule de mesure munie de 2 électrodes de platine (Surface électrode Pt=0,5 cm). Les mesures sont réalisées dans une enceinte climatique, afin de fixer le taux d'humidité et la température lors des essais.

10 La conductivité obtenue par une membrane hybride de PVDF chargée à 30% de silice sulfonée selon l'invention (exemple 3, particules présentant une CEI de 2,7 méq/g) est de $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm. En comparaison, une membrane hybride nanocomposite de PSU (polysulfone non conducteur protonique) chargée à 30% de silice sulfonée greffée par des groupes de formule $-(CH_2)_3-SO_3H$ (présentant une CEI de 2,3 méq/g), la conductivité
15 obtenue est de $1 \cdot 10^{-2}$ S/cm (les mesures de conductivité étant réalisées à température ambiante 25°C avec un
20 taux d'humidité de 98%).

La conductivité obtenue par une membrane hybride nanocomposite de PVDF chargée à 40% de silice sulfonée conforme à l'invention (exemple 3, particules de silice présentant une CEI de 2,7 méq/g) est de
25 $3 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹, en comparaison, une membrane de Nafion® 115 présente une conductivité de $2 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹ (à une température de 25°C et une RH de 98%).

Ces résultats valident le concept d'une conduction protonique au sein d'une membrane hybride
30 nanocomposite par le seul biais des particules inclus dans la membrane.

REVENDEICATIONS

1. Particules inorganiques, à la surface desquelles sont greffés des polymères comprenant des unités répétitives comprenant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels, ou un groupe précurseur dudit groupe acide.

2. Particules inorganiques selon la revendication 1, pour lesquelles le groupe acide échangeur de protons est choisi parmi $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

3. Particules inorganiques selon la revendication 1 ou 2, choisies parmi les particules de zéolithes, de phosphates ou phosphonates de zirconium, d'argiles, d'oxydes telles que la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de titane.

4. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, étant des particules de silice.

5. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, étant des particules hydrophiles comportant à leur surface des groupes hydrophiles, tels que des groupes $-\text{OH}$.

6. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, étant des particules poreuses.

7. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles les unités répétitives sont issues de la polymérisation de monomères vinyliques présentant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels.

8. Particules inorganiques selon la revendication 7, pour lesquelles les monomères vinyliques sont choisis parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide vinylacétique et leurs sels.

9. Particules inorganiques selon la revendication 7, pour lesquelles les monomères vinyliques sont des monomères styréniques choisis parmi l'acide 4-vinylbenzoïque, l'acide 3-vinylbenzoïque, l'acide 4-vinylbenzènesulfonique, l'acide 3-vinylbenzènesulfonique, l'acide 4-vinylbenzènegphosphonique, l'acide 3-vinylbenzènegphosphonique, l'acide 4-vinylbenzèneméthylphosphonique et leurs sels.

10. Particules inorganiques selon la revendication 7, pour lesquelles les monomères vinyliques sont des monomères fluorés.

11. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, étant des particules de silice greffées par des polymères issus

de la polymérisation du 4-vinylbenzènesulfonate de sodium.

12. Procédé de préparation de particules
5 telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant les étapes suivantes :

- une étape de fonctionnalisation de
particules inorganiques, dans laquelle l'on met en
10 contact lesdites particules avec une solution comprenant un premier composé comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface desdites particules et au moins un groupe apte à initier une réaction de polymérisation avec un précurseur d'un
15 polymère comprenant des unités répétitives comprenant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels, ou un groupe précurseur dudit groupe acide ;

- une étape de mise en contact des
20 particules obtenues à l'issue de la précédente étape avec au moins un précurseur tel que défini ci-dessus;

- une étape de polymérisation du ou desdits précurseurs.

25 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le groupe apte à se greffer à la surface desdites particules est choisi parmi les groupes de formules suivantes :

- COOR^1 avec R^1 représentant un atome
30 d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

- COCl ;
- COCH₂CO-R¹ avec R¹ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- 5 - PO(OH)₂, -PO(OR²)(OH) ou -PO(OR²)(OR³) avec R² et R³, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- CO(NHOH) ;
- 10 - M(OR⁴)_{n-x-1}Z_x avec x étant un entier allant de 1 à (n-1), M étant un métal ou un métalloïde, n étant un degré d'oxydation de M, R⁴ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle, un cation métallique monovalent, ou un groupe de formule N⁺R¹₄, avec R¹ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe phényle, et Z représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle ou un atome d'halogène ;
- 15 - SO₃M' avec M' représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule N⁺R¹₄ avec R¹ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- 20 - B(OM')₂ avec M' représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule N⁺R¹₄ avec R¹ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- 25 - OH ;
- 30

et les combinaisons de ceux-ci.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le groupe apte à se greffer à la surface desdites particules est un groupe alcoxysilane.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le groupe alcoxysilane est un groupe triméthoxysilane.

10

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le groupe apte à initier une réaction de polymérisation est un groupe éthylénique.

15

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le groupe apte à initier une réaction de polymérisation est un groupe porteur d'une liaison C-X, X étant un atome d'halogène, -O-NR₂, -S-CS-R, R représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

20

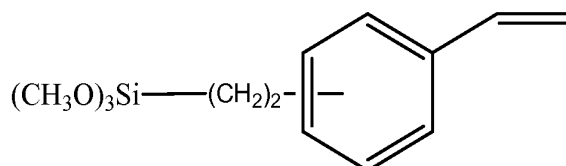
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel le premier composé est un composé comprenant un groupe éthylénique, en tant que groupe apte à initier une réaction de polymérisation, et comprenant un groupe alcoxysilane, en tant que groupe apte à se greffer à la surface des particules.

25

30

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le premier composé est le styryléthyltriméthoxysilane de formule développée suivante :

5

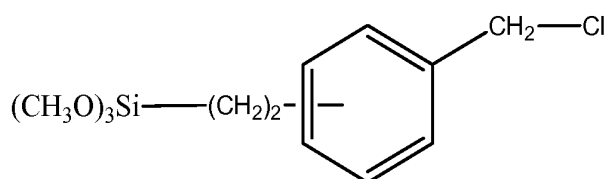


20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 et 17, dans lequel le premier composé est un composé comprenant un groupe porteur d'une liaison C-halogène en tant que groupe apte à initier une réaction de polymérisation, et comprenant un groupe alcoxysilane en tant que groupe apte à se greffer à la surface des particules.

15

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le premier composé est le chlorométhylphényléthyltriméthoxysilane de formule développée suivante :

20



22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, dans lequel le précurseur est un monomère vinylique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 7 à 10.

25

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le monomère vinylique est le 4-vinylbenzènesulfonate de sodium.

5 24. Procédé selon la revendication 12, comprenant, en outre, après l'étape de polymérisation, lorsque le polymère comprend un groupe précurseur dudit groupe acide, une étape destinée à transformer ledit groupe précurseur en le groupe acide échangeur de
10 protons voulu.

25. Procédé de préparation de particules telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant les étapes
15 suivantes :

- une étape de polymérisation d'un monomère comprenant au moins un groupe acide échangeur de protons, éventuellement sous forme de sels, ou un groupe précurseur dudit groupe acide, le polymère
20 résultant comprenant au moins un groupe apte à se greffer à la surface de particules inorganiques ;

- une étape de fonctionnalisation desdites particules inorganiques par mise en contact de celles-ci avec une solution comprenant le polymère préparé à
25 l'étape précédente.

26. Procédé selon la revendication 25, comprenant, en outre, après l'étape de fonctionnalisation, lorsque le polymère comprend un
30 groupe précurseur dudit groupe acide, une étape

destinée à transformer ledit groupe précurseur en le groupe acide échangeur de protons voulu.

27. Matériau composite conducteur de protons comprenant une matrice de polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

28. Matériau composite conducteur selon la revendication 27, dans lequel la matrice est un polymère non conducteur de protons.

29. Matériau composite selon la revendication 28, dans lequel le polymère non conducteur de protons est un polymère fluoré.

30. Matériau composite selon la revendication 29, dans lequel le polymère fluoré est choisi parmi le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le copolymère tétrafluoroéthylène/éthylène (ETFE).

31. Matériau composite selon la revendication 28, dans lequel le polymère non conducteur de protons est un polymère aromatique ou hétérocyclique.

32. Matériau composite selon la revendication 31, dans lequel le polymère aromatique ou hétérocyclique est choisi parmi les polysulfones, les polyaryléthercétone, les polyimides, les

polybenzimidazoles, les polyoxydes de phénylène, les polycarbonates.

33. Matériau composite selon la
5 revendication 27, dans lequel la matrice est un polymère conducteur de protons.

34. Matériau composite selon la
10 revendication 33, dans lequel le polymère conducteur de protons est un polymère perfluoré sulfoné.

35. Matériau composite selon la
15 revendication 33, 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 $-CO_2H$.

36. Procédé de préparation d'un matériau composite tel que défini selon l'une quelconque des
20 revendications 27 à 35, comprenant successivement les étapes suivantes :

- mélanger, en l'absence de solvant, un ou plusieurs polymères constitutifs de la matrice avec des
25 particules telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ;

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

37. Procédé de préparation d'un matériau
30 composite tel que défini selon l'une quelconque des

revendications 27 à 35, comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape de mélange d'une solution comprenant des particules telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 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).

38. Membrane de pile à combustible comprenant un matériau composite conducteur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 27 à 35.

39. Membrane de pile à combustible selon la revendication 38, se présentant sous forme d'un film d'épaisseur allant de 20 à 200 micromètres.

40. Dispositif de pile à combustible comprenant au moins un assemblage électrode-membrane-électrode, dans lequel la membrane est telle que définie selon la revendication 38 ou 39.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 697136
FR 0755957

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		
Y	WO 2005/101552 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; GALIANO HERVE [FR]; CARAVANIER-CAI) 27 octobre 2005 (2005-10-27) * page 6, ligne 24 - page 9, ligne 19 * * page 10, ligne 17 - page 17, ligne 28 * -----	8,9,11, 17, 28-32,36	C01B33/12 C08J5/22 C08F112/14 C09C1/28 H01M8/00
X	WO 00/23510 A (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; FONGALLAND DHARSHINI CHRYSHANT [GB]; GASCOYN) 27 avril 2000 (2000-04-27) * page 3, ligne 21 - page 9, ligne 23 * -----	1-7,10, 25,26, 33-35, 38,40	
X	MINGJIAO YANG ET AL: "Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles" COLLOID AND POLYMER SCIENCE ; KOLLOID-ZEITSCHRIFT UND ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE, SPRINGER-VERLAG, BE, vol. 284, no. 3, 1 décembre 2005 (2005-12-01), pages 243-250, XP019340496 ISSN: 1435-1536	1-3,5,7, 12-16, 18,22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* le document en entier * ----- -/--	8,9,11, 17, 19-23, 28-32,36	C01B C01G C08J C08K H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 février 2008		Schmitt, Ruth	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 697136
FR 0755957

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	<p>BEBIN ET AL: "Nafion(>R)/clay-S03H membrane for proton exchange membrane fuel cell application" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 278, no. 1-2, 5 juillet 2006 (2006-07-05), pages 35-42, XP005456345 ISSN: 0376-7388 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-3,7, 27, 33-35, 37-40	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
X	<p>NAKATSUKA T: "POLYACRYLATE-GRAFT SILICA GEL AS A SUPPORT OF LIPASE INTERESTERIFYING TRIACYLGLYCEROL IN ORGANIC SOLVENT" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, US, vol. 34, 1987, pages 2125-2137, XP002093886 ISSN: 0021-8995 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-7	
X	<p>US 4 661 248 A (RAMSDEN HUGH E [US] ET AL) 28 avril 1987 (1987-04-28) * colonne 2, ligne 13 - colonne 4, ligne 23 * * colonne 5, ligne 45 - colonne 6, ligne 68 *</p> <p>-----</p>	1-6,25, 26	
X	<p>SUZUKI K ET AL: "MODIFICATION OF POROUS SILICA PARTICLES WITH POLY(ACRYLIC ACID)" POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, vol. 11, no. 2, février 2000 (2000-02), pages 92-97, XP000898488 ISSN: 1042-7147 * le document en entier *</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-5	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 février 2008		Schmitt, Ruth	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 697136
FR 0755957

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	HELMINEN ET AL: "Inorganic solid supported polymer acid catalyst - Sulfonated polystyrene grafted silica gel in liquid phase esterification" REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV, NL, vol. 66, no. 10, octobre 2006 (2006-10), pages 1021-1032, XP005637175 ISSN: 1381-5148 * le document en entier *	1-5, 24-26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2003/207129 A1 (KAMBE NOBUYUKI [US] ET AL KAMBE NOBUYUKI [US] ET AL) 6 novembre 2003 (2003-11-06) * alinéas [0007] - [0016] *	1-3	
Y	US 2002/123592 A1 (ZHANG ZHIYI [CA] ET AL) 5 septembre 2002 (2002-09-05) * alinéas [0035], [0042], [0043], [0057], [0058] *	19	
Y	WO 2006/127309 A (ARKEMA INC [US]; GOLDBACH JAMES T [US]; GABOURY SCOTT [US]; UMPLEBY RO) 30 novembre 2006 (2006-11-30) * exemple 2 *	20,21	
Y	WO 03/068806 A (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; GROARKE MICHELLE [GB]) 21 août 2003 (2003-08-21) * exemple 14 *	22,23	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 février 2008		Schmitt, Ruth	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0755957 FA 697136**

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 21-02-2008

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
WO 2005101552 A	27-10-2005	CA 2563929 A1	27-10-2005
		EP 1745110 A2	24-01-2007
		FR 2869032 A1	21-10-2005
		JP 2007533090 T	15-11-2007

WO 0023510 A	27-04-2000	AT 234339 T	15-03-2003
		CA 2343799 A1	27-04-2000
		DE 69905928 D1	17-04-2003
		DE 69905928 T2	13-11-2003
		EP 1129128 A1	05-09-2001
		JP 2002527881 T	27-08-2002

US 4661248 A	28-04-1987	AU 586533 B2	13-07-1989
		AU 6857587 A	10-09-1987
		CA 1291593 C	29-10-1991
		DE 3762706 D1	21-06-1990
		DK 114087 A	07-09-1987
		EP 0237301 A2	16-09-1987
		IE 59567 B1	09-03-1994
		IL 81740 A	10-06-1990
		JP 1946232 C	10-07-1995
		JP 6047454 B	22-06-1994
		JP 62235207 A	15-10-1987
		NZ 219033 A	27-03-1990

US 2003207129 A1	06-11-2003	CA 2435880 A1	01-08-2002
		CN 1503728 A	09-06-2004
		EP 1383646 A1	28-01-2004
		JP 2004524396 T	12-08-2004
		KR 20030077592 A	01-10-2003
		WO 02058928 A1	01-08-2002
		US 2002192476 A1	19-12-2002

US 2002123592 A1	05-09-2002	AUCUN	

WO 2006127309 A	30-11-2006	EP 1889322 A2	20-02-2008
		US 2006269815 A1	30-11-2006

WO 03068806 A	21-08-2003	AU 2003245681 A1	04-09-2003
