

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 86100106.3

51 Int. Cl.⁴: **C 25 B 13/04**

22 Date de dépôt: 07.01.86

30 Priorité: 07.01.85 LU 85723

43 Date de publication de la demande:
03.09.86 Bulletin 86/36

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **COMMUNAUTE EUROPEENNE DE
L'ENERGIE ATOMIQUE (EURATOM)**
Bâtiment Jean Monnet Plateau du Kirchberg Boîte
Postale 1907
L-1019 Luxembourg(LU)

72 Inventeur: **Pierini, Giancarlo**
Via Campigli 91
I-21100 Varese(IT)

72 Inventeur: **Guiffre, Luigi**
Via Passo di Fargorida 6
I-20148 Milano(IT)

72 Inventeur: **Tempesti, Ezio**
Viale Abruzzi 1
I-20131 Milano(IT)

72 Inventeur: **Modica, Giovanni**
Via Archimede 41
I-20129 Milano(IT)

72 Inventeur: **Maffi, Silvia**
Via Mossotti 2
I-20159 Milano(IT)

74 Mandataire: **Weinmiller, Jürgen**
Zeppelinstrasse 63
D-8000 München 80(DE)

54 **Film séparateur pour un électrolyseur alcalin et procédé pour sa fabrication.**

57 L'invention se réfère à un film séparateur pour un électrolyseur alcalin. Selon l'invention, le film contient un polymère aromatique tel qu'un polysulphone ou un polyéthersulphone, ainsi qu'entre 3 et 45% en poids, de préférence entre 5 et 30% en poids de polyacide de titane.

Ce séparateur est particulièrement bien applicable à la séparation isotopique de l'hydrogène.

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE
ATOMIQUE (EURATOM)
Bâtiment Jean Monnet, Plateau du
Kirchberg
Boîte Postale 1907, LUXEMBOURG

FILM SEPARATEUR POUR UN ELECTROLYSEUR
ALCALIN ET PROCEDE POUR SA FABRICATION

L'invention se réfère à un film séparateur pour un électrolyseur alcalin et à un procédé de fabrication d'un tel film.

Pour un séparateur applicable à l'électrolyse alcaline de l'eau naturelle, de l'eau lourde et de l'eau tritiée, on exige surtout une stabilité chimique par rapport à des solutions alcalines et par rapport à un rayonnement beta. En outre, ce séparateur doit être mouillable sans difficulté. Cette dernière caractéristique est nécessaire pour éviter la formation de bulles gazeuses dans le séparateur, ce qui aurait pour effet de réduire la tension et de mélanger les gaz.

La séparation isotopique d'hydrogène par électrolyse est basée sur la différence de décharge potentielle à la cathode. Pour obtenir des gaz purement cathodiques, il est nécessaire d'éviter tout mélange avec les gaz anodiques constitués par de l'oxygène. Des séparateurs connus répondent à cette exigence en utilisant de matériaux différents. Les séparateurs en asbeste, qui sont généralement utilisés dans l'électrolyse alcaline de l'eau naturelle jusqu'à une température de 80°C, sont attaqués par de l'eau tritiée. L'échange isotopique entre l'hydrogène et le tritium a en effet lieu dans des chaînes d'hydrate et de polysilicate de magnésium, qui constituent la structure de base polymérique de ce matériau. Le tritium échangé se décompose "in situ" dans la structure de l'asbeste en émettant un rayonnement beta et en se transformant en gaz. Cette action, qui a lieu pratiquement à tous les endroits de la structure fibreuse,

provoque la destruction rapide de l'asbeste.

Lors de la recherche d'autres matériaux pour le film séparateur, on a étudié aussi des matériaux polymérisés inorganiques. Ces matériaux présentent une inactivité chimique très élevée et une bonne mouillabilité, même à des conditions d'une électrolyse alcaline. Néanmoins, ces matériaux ne peuvent que rarement être préparés sous forme de fibres ou de films microporeux, car leur état d'aggregation est en général pulvérulent. Parmi les matériaux organiques polymérisés, il n'y en a que très peu qui résistent à des conditions sévères existant dans une cellule électrolytique alcaline. Parmi ces matériaux il y a quelques uns tels que le polytétrafluoréthylène, le polyphénylesulfure, les polychinoxalines, les polyphénylechinoxalines, les polyphénylènes, qui sont suffisamment résistants chimiquement, mais leur mouillabilité ne suffit pas pour l'application visée.

Ensuite, on a étudié du polysulphone, qui peut être produit sous forme de fibres ou d'un film microporeux. Comme dans le cas précédent, on observe des bulles gazeuses à l'intérieur du séparateur. Quelques essais ont en outre été faits avec des matériaux inorganiques polymérisés tels que par exemple l'acide polytitanique, mélangé avec des matériaux organiques polymérisés, qui sont chimiquement résistants, tels que du polytétrafluoréthylène, mais après peu de temps, ces mélanges perdent leur mouillabilité, car l'acide polytitanique, qui n'adhère pas bien au polytétrafluoréthylène, était parti.

Le but de l'invention est de proposer un nouveau matériau pour un séparateur composite comportant un liant organique et un échangeur de ions inorganique. Un tel séparateur doit être résistant à l'eau tritiée et doit présenter une bonne mouillabilité.

Ce but est atteint selon l'invention par le fait que le séparateur contient un polymère aromatique tel qu'un polysulphone, un polyéthersulphone, ~~un polytétrafluoréthylène~~ ou un polybenzimidazole ainsi qu'entre 3 à 45% en poids, de préférence

entre 5 et 30% en poids, de polyacide de titane. Un tel film séparateur peut être fabriqué selon un procédé tel que spécifié dans les revendications 2 à 4.

L'échangeur de ions appartient à la famille des acides polytitaniques ayant la formule générale $TiO_2 \cdot nH_2O$. Ces acides polytitaniques peuvent être obtenus par hydrolyse acide ou alcaline de divers alcoolates tels que l'éthylate, le butylate, le crésilate, le nonilate. La présence de ces acides garantit une bonne mouillabilité et une grande capacité pour repulser des bulles gazeuses. Un autre point important en faveur de l'acide polytitanique est qu'il est capable d'échanger des cations avec l'électrolyte.

Les séparateurs selon l'invention se présentent sous forme de membranes impérméables à l'électrolyte, ou bien comme membranes poreuses, qui sont perméables à l'électrolyte. Les séparateurs composites selon l'invention sont très résistants à l'abrasion mécanique et peuvent être fabriqués avec une grande stabilité de leur structure, ce qui permet d'obtenir des séparateurs très minces. Il est donc possible de maintenir avec sécurité des distances prédéterminées et faibles entre anode et cathode, et d'augmenter le rendement faradique.

Comme résultat inattendu, il a été trouvé qu'en mélangeant un polymère organique du type aromatique avec un polymère inorganique d'acide polytitanique, on obtient un séparateur d'une haute résistance à l'ambiance alcaline et à l'attaque mécanique et une bonne mouillabilité en présence de l'eau naturelle, lourde et tritiée. En outre, le séparateur selon l'invention permet de récupérer des gaz cathodiques très purs (supérieur à 99,99%).

En modifiant la quantité d'acide polytitanique présente dans la structure et en modifiant sa méthode de préparation, on peut réaliser des séparateurs adaptés à des applications très diverses. Il a en outre été trouvé qu'en mélangeant aux matériaux

composites pendant la phase de préparation un composé polymérique tel que le polyéthylèneglycole, le polypropylèneglycole, les éthers et les esters de cellulose, l'anhydride polymaléique, et en général tout polymère ou composé qui se dissout facilement dans un solvant. On obtient une structure poreuse des matériaux composites, après traitement dans ce solvant, la porosité de cette structure dépendant du taux en composé polymérique soluble.

L'invention sera décrite ci-après à l'aide de quelques exemples.

Exemple 1

On dissout 3 g de polysulphone dans 25 ml de chlorure de méthylène en chauffant à 35°C. 3 ml de titanium tetrabutamate $Ti(OBu)_4$ sont ajoutés à cette solution. On obtient une solution claire, qu'on verse sur une plaque en verre pour que le solvant puisse s'évaporer. On obtient ainsi un film d'une épaisseur de 0,1 mm, qui est traité à l'eau bouillante pour que le titanium butamate se transforme en acide polytitanique. En utilisant ce film comme séparateur dans l'électrolyse alcaline de l'eau avec 30% de KOH, on observe une chute de tension de 5,11 Ω cm² à 30°C, de 4,3 Ω cm² à 50°C, de 3,7 Ω cm² à 65°C, de 2,8 Ω cm² à 80°C et de 2,3 Ω cm² à 100°C. Le pourcentage de rétention d'eau, à savoir le rapport entre le poids de l'eau et le poids total (eau et film) s'élève à 20,6%. La perte de poids de ce film après 1.500 heures dans KOH à 30% et à une température de 125°C est inférieure à 5%.

En utilisant ce film dans une cellule d'électrolyse alcaline, on peut produire un gaz cathodique ayant une pureté supérieure à 99,99%, même après 1.500 heures de fonctionnement. Les autres caractéristiques telles que la résistance mécanique et la séparation des deux gaz n'ont pas changées non plus. Dans ce séparateur, le taux en titanium exprimé sous forme de TiO_2 est de 19% en poids.

0192926

Exemple 2

3 g de polysulphone ont été dissous dans 30 ml de chlorure de méthylène à 35°C. 4,5 ml de titanium tetrabutamate ont été ajoutés. De la même manière que décrit ci-dessus, un film d'une épaisseur de 0,1 mm a été réalisé et ensuite traité à l'eau bouillante. En utilisant ce film comme séparateur dans une cellule d'électrolyse avec 30% de KOH, on observe une chute de tension de 2.9, 2.6, 2.06, 1.83, 1.5 Ω cm² à 30, 50, 65, 80, 100°C respectivement.

Le taux de rétention d'eau est de 25% et la perte de poids après 1.500 heures dans 30% de KOH à 125°C est inférieure à 1%. Le gaz dégagé de la cathode lors de l'électrolyse a une pureté supérieure à 99,99%. Ces valeurs restent inchangées après 1.500 heures de fonctionnement. Le contenu en titanium exprimé sous forme de TiO₂ dans ce séparateur est de 26%.

Exemple 3

3 g de polysulphone ont été dissous dans 20 ml de N.méthyl-pyrrolidone à une température entre 50 et 60°C. 0,6 g de polyéthylèneglycole ayant un poids moléculaire moyen de 6000 et 3 ml de titanium tetrabutamate ont été ajoutés à cette solution. Le polyéthylèneglycole est ajouté pour obtenir après traitement à l'eau bouillante un film microporeux.

La solution claire est versée sur une plaque en verre et cette plaque est trempée dans l'eau, ce qui fait diffuser le solvant et fait coaguler le composant polymérique dans un film qui est traité ensuite à l'eau bouillante, tout comme selon l'exemple 1, pour convertir du titanium butamate à l'acide polytitanique et pour éliminer le polyéthylèneglycole de ce film pour obtenir la porosité désirée.

Ce séparateur a une épaisseur d'environ 0,08 mm et présente les caractéristiques suivantes :

- chute de tension de 0.25, 0.16, 0.11 Ω cm² à 50, 80, 100°C dans KOH à 30%
- pureté du gaz cathodique supérieure à 99,99%
- rétention de l'eau : 42,7%
- contenu en titanium exprimé sous forme de TiO₂ : 19% en poids.

Après 1.500 heures de fonctionnement, les caractéristiques de ce séparateur n'ont pas changé.

Exemple 4

On prépare selon la méthode de l'exemple 3 un film dont le pourcentage en TiO₂ est de 23%. Ces caractéristiques ne changent pas après fonctionnement dans une cellule d'électrolyse pour 1.500 heures.

- Chute de tension : 0.20, 0.13, 0.08 Ω cm² pour 50, 80, 100°C dans KOH de 30%
- taux de rétention d'eau 45,5%
- pureté du gaz cathodique supérieure à 99,99%.

Exemple 5

3 g de polysulphone ont été dissous dans 25 ml de chlorure de méthylène à 35°C. Séparément, 3 ml de titanium tetrabutanate ont été traités à 100°C avec 30 ml d'eau, pour obtenir un précipité blanc et mince d'acide polytitanique. Ce produit est récupéré par filtration, séché et ajouté à la solution de polysulphone dans le chlorure de méthylène.

Une suspension d'acide polytitanique est formée dans la solution de polysulphone, cette suspension étant versée sur une plaque en verre après avoir été correctement homogénéisée. Conformément à l'exemple 1, un film d'une épaisseur de 0,13 mm a été préparé.

Après 1.500 heures de fonctionnement dans une cellule d'électrolyse à 39% de KOH, les caractéristiques de ce film n'ont pas

changé, à savoir

- chute de tension 6.3, 5.4, 4.2, 3.6 Ω cm² à 30, 50, 65, 80°C respectivement
- taux de rétention d'eau : 14,7%
- perte en poids à 125°C : environ 8%
- pureté du gaz cathodique : supérieure à 99,99%
- taux de TiO₂ : 19%.

Exemple 6

3 g de polysulphone ont été correctement broyés et mélangés à la quantité nécessaire d'acide polytitanique qui a été obtenue par un traitement séparé de 3 ml de titanium tétra-butanate avec 30 ml de l'eau, comme dans l'exemple 5.

Ce mélange pulvérulent est comprimé à 270°C avec une pression de 30 kg/cm² afin d'obtenir un film de 0,1 mm d'épaisseur. En utilisant ce film comme séparateur dans une cellule alcaline d'électrolyse d'eau avec 30% de KOH, les caractéristiques suivantes ont été obtenues :

- chute de tension : 6.3, 5.7, 4.7, 4.5 Ω cm² à 30, 50, 65, 80°C respectivement
- taux de rétention d'eau : 14%
- perte de poids après 1.500 heures d'électrolyse : 8,5%
- taux de TiO₂ : 19%
- pureté du gaz cathodique supérieur à 99,96%.

lu

REVENDEICATIONS

1. Film séparateur pour un électrolyseur alcalin, caractérisé en ce qu'il contient un polymère aromatique tel qu'un polysulphone, un polyéthersulphone ou un polybenzimidazole, ainsi qu'entre 3 et 45% en poids, de préférence entre 5 et 30% en poids, de polyacide de titane.

2. Procédé de fabrication d'un film séparateur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dissoud un polymère aromatique tel qu'un polysulphone, un polyéthersulphone ou un polybenzimidazole dans un solvant, qu'on ajoute à cette solution du tétrabutanate de titane, qu'on verse ce mélange sur un support plan, qu'on fait disparaître ledit solvant, qu'on traite ensuite le film ainsi obtenu par de l'eau bouillante et qu'on enlève enfin le film dudit support.

3. Procédé de fabrication d'un film séparateur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite d'abord du polybutanate de titane avec de l'eau pour obtenir du polyacide de titane, qu'on mélange ensuite ce polyacide avec du polysulphone pulvérulent et qu'on soumet enfin ce mélange pulvérulent à un chauffage-pressage afin d'obtenir ledit film.

4. Procédé de fabrication d'un film séparateur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite d'abord du polybutanate de titane avec de l'eau, qu'on récupère du polyacide de titane par filtration et séchage, qu'on mélange ensuite ce polyacide avec une solution de polysulphone dans un solvant de chlorure de méthylène et qu'on verse ce mélange sur un support plan où on fait disparaître le solvant, et qu'on enlève enfin le film ainsi obtenu du support.

5. Procédé selon la revendication 2 ou 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvant du chlorure de méthylène, ce solvant disparaissant par évaporation.

6. Procédé selon la revendication 2 ou 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvant du N-méthyl-pyrrolidone, ce solvant disparaissant dans un bain d'eau.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'on ajoute du polyéthylèneglycol d'un poids moléculaire moyen de 6000 audit solvant et qu'on enlève ce produit après l'obtention du film sur le support.

lee



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0192926

Numéro de la demande

EP 86 10 0106

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	GB-A-2 045 804 (STUDIE CENTRUM VOOR KERNENERGIE) * Page 1, lignes 49-65; page 2, lignes 1-60 *	1,2,6	C 25 B 13/04
Y	DE-A-2 717 512 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) * Pages 1-4, revendications; page 18, exemple 1 *	1	
A	FR-A-2 272 195 (ICI) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 B 13
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-06-1986	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	