

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90109013.4**

51 Int. Cl.⁵: **C25B 13/04, G21F 9/06**

22 Date de dépôt: **14.05.90**

30 Priorité: **19.05.89 LU 87526**

43 Date de publication de la demande:
22.11.90 Bulletin 90/47

84 Etats contractants désignés:
BE DE DK ES FR GB GR IT LU NL

71 Demandeur: **COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE (EURATOM)**
Bâtiment Jean Monnet-DG XIII/A1 Plateau du Kirchberg
L-2920 Luxembourg(LU)

72 Inventeur: **Giuffrè, Luigi**
via Passo di Fargorida, 6
I- Milano(IT)
Inventeur: **Pierini, Giancarlo**
via Campigli N.91
I- Varese(IT)
Inventeur: **Modica, Giovanni**
via Archimede, 41
I- Milano(IT)
Inventeur: **Tempesti, Ezio**
v. le Abruzzi 1
I- Milano(IT)
Inventeur: **Maffi, Silvia**
via Mossotti, 2
I- Milano(IT)

74 Mandataire: **Weinmiller, Jürgen**
Lennéstrasse 9 Postfach 24
D-8133 Feldafing(DE)

54 **Séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée et procédé de fabrication d'un tel séparateur.**

57 L'invention concerne un séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support. De préférence, ledit support est un corps céramique en alumine Al_2O_3 microporeuse et le matériau d'imprégnation est de l'acide polyantimonique $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$.

EP 0 398 208 A1

SEPARATEUR POUR UN ELECTROLYSEUR ACIDE DE L'EAU TRITIEE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL SEPARATEUR

L'invention se réfère à un séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support.

Pour un séparateur applicable à l'électrolyse acide de l'eau tritiée, on exige surtout une stabilité chimique par rapport à des solutions acides et par rapport à un rayonnement Beta.

Par le document UK-A 2.045.804, on connaît une méthode pour préparer une membrane séparatrice constituée d'une poudre d'acide polyantimonique et d'un liant organique tel que du polysulfone. Un tel séparateur se dégrade rapidement sous l'influence d'un rayonnement Beta provenant de l'eau tritiée.

Le but de l'invention est de proposer un séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau qui résiste mieux au rayonnement Beta de l'eau hautement tritiée. Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un tel séparateur.

Conformément à l'invention, le séparateur, qui est constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support, est caractérisé en ce que ledit support est un corps céramique microporeux et que le matériau d'imprégnation est de l'acide polyantimonique $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$.

Le procédé de fabrication d'un tel séparateur est caractérisé en ce que le corps céramique est d'abord plongé dans une solution de chlorure d'antimoine $SbCl_3$ dans 1,2-dichloréthane, qu'ensuite on sèche le corps dans de l'air sec et on le met dans de l'eau pour convertir le chlorure d'antimoine en acide polyantimonique.

En ce qui concerne des exemples préférés de mise en oeuvre de l'invention, référence est faite aux sous-revendications.

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

Exemple 1

On prépare un support en alumine d'une épaisseur de 3,05 mm. Le taux de rétention de l'eau d'un tel support est de 19,75% (poids de l'eau absorbée/poids total de l'échantillon).

Ce support est traité par une solution de la composition suivante:

10 ml 1,2-dichloréthane

15 g $SbCl_3$

Le rapport molaire $SbCl_3/1,2$ -dichloréthane est de 0,0657/0,127.

Pendant tout le traitement, la température est maintenue constante à 20 °C et la durée de traite-

ment est de 24 heures. Après cela, l'échantillon est extrait de cette solution et le solvant est fait disparaître par évaporation pendant 24 heures à température ambiante, 20 minutes dans un four à 60 °C et ensuite 48 heures à température ambiante. Puis, l'échantillon est immergé dans de l'eau distillée à température ambiante pendant 24 heures, puis séché dans un four à vide à une température de 70 °C. On obtient ainsi la conversion in situ du chlorure d'antimoine vers l'oxide hydraté correspondant (acide polyantimonique). En pesant l'échantillon, on observe l'augmentation de poids de 18% par rapport au poids initial.

Pour déterminer la rétention de l'eau d'un tel séparateur, on l'introduit dans de l'eau distillée pendant 72 heures et on observe ensuite que le poids a augmenté de 17,4% par rapport au poids de l'échantillon sec. La chute de tension mesurée dans une cellule d'électrolyse dont l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 20% et qui est soumise à une tension continue s'élève à 3,7 $\Omega \text{ cm}^2$ à 40 °C et à 3,1 $\Omega \text{ cm}^2$ à 60 °C.

Exemple 2

Un support avec les mêmes caractéristiques que celui de l'exemple Nr. 1 est plongé dans une solution de la composition suivante:

10 ml de 1,2-dichloréthane

20 g de $SbCl_3$

Le rapport molaire $SbCl_3/1,2$ -dichloréthane s'élève à 0,0876/0,127.

La méthode d'imprégnation et la conversion du chlorure d'antimoine en acide polyantimonique se font de la même façon que celle décrite pour l'exemple Nr. 1. L'échantillon ainsi obtenu est 15,8% plus lourd que le support initial. La chute de tension mesurée dans une cellule identique à l'exemple 1 est de 2,4 $\Omega \text{ cm}^2$ à 40 °C, de 2,1 $\Omega \text{ cm}^2$ à 60 °C et de 1,9 $\Omega \text{ cm}^2$ à 80 °C. Le taux de rétention d'eau est de 17,3% en poids par rapport à l'échantillon sec.

Exemple 3

Les conditions de fabrication sont les mêmes que pour les exemples précédents sauf pour la solution d'imprégnation dont la composition est la suivante:

10 ml 1,2-dichloréthane

10 g $SbCl_3$,

le rapport molaire étant de 0,0438/0,127.

Le poids de l'échantillon a augmenté de 18,5% par rapport au poids du support seul.

Un tel échantillon présente les caractéristiques suivantes: le taux de rétention d'eau est de 18,4% par rapport à l'échantillon sec. La chute de tension de ce séparateur dans une cellule d'électrolyse telle que définie ci-dessus s'élève à 7,5 $\Omega \text{ cm}^2$, 5, 2 $\Omega \text{ cm}^2$ et 4,0 $\Omega \text{ cm}^2$ à 40 °C, 60 °C ou 80 °C respectivement.

Etant donné que les composants du séparateur selon l'invention sont inorganiques, ce séparateur résiste bien à un rayonnement Beta jusqu'à 30 Curie/cm³, rayonnement qui causerait une destruction rapide d'un séparateur selon l'art antérieur.

Revendications

1. Séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support, caractérisé en ce que ledit support est un corps céramique microporeux et que le matériau d'imprégnation est de l'acide polyantimonique $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2. Séparateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau du support est choisi parmi l'alumine, le nitrure de silicium et le carbure de silicium.

3. Procédé de fabrication d'un séparateur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le corps céramique est d'abord plongé dans une solution de chlorure d'antimoine SbCl_3 dans 1,2-dichloréthane, qu'ensuite on sèche le support dans de l'air sec et on le met dans de l'eau pour convertir le chlorure d'antimoine en acide polyantimonique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le corps céramique est plongé dans ladite solution pendant une durée entre 1 heure et 24 heures.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'ensuite le corps est séché pendant plusieurs heures dans de l'air sec ou dans le vide à température ambiante.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'ensuite le corps est chauffé pendant une heure à environ 60 °C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 10 9013

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.5)
A	EP-A-0 291 039 (EURATOM) ---		C 25 B 13/04 G 21 F 9/06
A	EP-A-0 202 699 (STUDIE CENTRUM VOOR KERNENERGIE S.C.K.) * Colonne 4, lignes 35-38 * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 B G 21 F B 01 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-08-1990	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
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	