

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 06/12/2024

(21) Numéro de demande : BE2023/5375

(22) Date de dépôt : 09/05/2023

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C25B 1/04, C25B 13/05, C25B 13/08

(30) Données de priorité :

(71) Demandeur(s) :

JOHN COCKERILL HYDROGEN BELGIUM
SA
4100, SERAING
Belgique

(72) Inventeur(s) :

LE CRAZ Sébastien
4100 SERAING
Belgique

ZUBIAUR Anthony
4680 OUPEYE
Belgique

(54) Nouveau matériau, films et membranes réalisés à partir de celui-ci et utilisation de telles membranes comme diaphragme d'un électrolyseur alcalin

(57) La présente invention se rapporte à un nouveau matériau comprenant un liant organique constitué d'un polymère fluoré, une charge inorganique hydrophile et un agent de porosité. Ce matériau peut être utilisé pour la fabrication d'un film qui après traitement fournira une membrane adaptée à l'utilisation comme diaphragme d'électrolyseur alcalin permettant la production d'hydrogène.

Nouveau matériau, films et membranes réalisés à partir de celui-ci et utilisation de telles membranes comme diaphragme d'un électrolyseur alcalin.

[0001] Description

5 [0002] La présente invention se rapporte au domaine technique des électrolyseurs alcalins et tout particulièrement aux membranes utilisées comme diaphragme dans un tel électrolyseur. Selon un premier de ses aspects, l'invention se rapporte à un nouveau matériau, à film et à une membrane constituée de ce matériau ainsi qu'à son utilisation en tant que diaphragme pour électrolyseur alcalin. Un autre des aspects de la présente invention se rapporte à un procédé pour la fabrication d'une membrane.

10 [0003] Indication de l'art antérieur

[0004] Le dihydrogène (H_2) est un vecteur énergétique particulièrement propre d'utilisation. Il est toutefois peu présent dans la nature à l'état moléculaire et doit donc être produit avant de l'utiliser ou de le stocker. On y parvient par divers procédés : le reformage ou gazéification d'hydrocarbures, l'électrolyse de l'eau ou la dissociation thermochimique de l'eau ou de la biomasse. La quasi-totalité de l'hydrogène aujourd'hui disponible provient du reformage de gaz naturel. Dans le contexte actuel de réduction du recours aux énergies fossiles, la production d'hydrogène, et plus particulièrement du dihydrogène, par électrolyse semble une solution particulièrement adaptée.

20 [0005] Parmi les différents types d'hydrolyse, l'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé dans l'industrie. Ces électrolyseurs utilisent une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH), voire d'hydroxyde de sodium (NaOH) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C) et peuvent produire plus de 1000 Nm³ de dihydrogène par heure. L'hydroxyde de potassium est préféré à l'hydroxyde de sodium, essentiellement pour des raisons de conductivité ionique supérieure à température équivalente, et de meilleur contrôle des impuretés comme les chlorures ou sulfates. Les électrolyseurs comprennent généralement : une alimentation électrique, des cellules d'électrolyse, une unité de purification de l'eau, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification du dihydrogène, un compresseur et un système de contrôle-commande. Certaines technologies d'électrolyseurs fonctionnent directement sous pression.

25 Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bars. Les rendements énergétiques de tels électrolyseurs sont de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant atteindre 160 000 heures (soit environ 18 ans). Les électrolyseurs alcalins fonctionnent par transport d'ions hydroxyde (OH^-) à travers l'électrolyte de la cathode à l'anode, le dihydrogène étant généré du côté de la cathode.

30 Fonctionnant jusqu'à 160°C, les électrolyseurs alcalins utilisent une solution alcaline liquide d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte. Dans ce procédé, l'anode et la cathode peuvent être séparées par un diaphragme.

[0006] Le diaphragme appelé aussi le séparateur poreux doit remplir trois fonctions. Tout

d'abord, il doit assurer l'isolation électrique entre la cathode et l'anode mais également l'étanchéité par rapport aux gaz afin d'éviter un mélange du dioxygène et du dihydrogène produits pouvant engendrer un risque d'explosion et enfin il doit assurer la conduction des ions hydroxyde de la cathode vers l'anode. L'utilisation de ces diaphragmes dans des conditions

5 extrêmes (solution alcaline concentrée à haute température) restreint significativement le choix des matériaux pouvant être mis en œuvre dans leur construction.

[0007] L'art antérieur a connu de nombreux développements de tels diaphragmes.

Historiquement, les diaphragmes des premiers électrolyseurs alcalins étaient des feuilles d'amiante. Celles-ci souffraient d'un manque de résistance causé par l'environnement

10 fortement alcalin à haute température. De plus, l'amiante est classé comme matière cancérigène et son utilisation commerciale est interdite dans de nombreux pays. Plus récemment, l'amiante a été remplacé par des matrices organiques réalisées par exemple en polysulfone (PSU), sulfure de polyphénylène (PPS) ou encore polytétrafluoroéthylène (PTFE) formées en feuille avec un tressage serré. Grâce au tressage serré, le diaphragme limite, sans

15 toutefois supprimer complètement, le transfert des gaz H_2 et O_2 générés pendant l'hydrolyse. Le tressage et l'espace entre les fibres est tel que la pureté des gaz n'est pas optimisée au point d'en permettre une utilisation directe et une étape de post-purification coûteuse en temps et en énergie est nécessaire.

[0008] Pour améliorer cette situation, il a été proposé de recourir à un diaphragme constitué

20 par une membrane avec une porosité plus fine. Les matières matrices organiques utilisées jusqu'alors présentent toutefois un caractère hydrophobe assez prononcé et la mise en œuvre de pores d'une dimension réduite serait contre-productive car le caractère hydrophile de l'électrolyte empêcherait celui-ci de mouiller les pores et, en fin de compte, l'électrolyte ne pourrait pas passer au travers de ces pores. Pour palier cet inconvénient et augmenter la

25 conductivité ionique du diaphragme, il a été proposé d'ajouter des espèces hautement hydrophiles dans la composition du matériau de la membrane, ces espèces hydrophiles, souvent à base de ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 ou $BaSO_4$, modifient la polarité des pores et permettent alors le transfert de l'électrolyte. On connaît une telle membrane par exemple du document WO-A2-2006/015462. Cette membrane pouvant être utilisée comme diaphragme

30 est commercialisée sous le nom de ZIRFON. La méthode de production de ce diaphragme implique toutefois l'utilisation de solvants hautement toxiques. D'autre part, la membrane est commercialisée à un prix élevé ce qui impacte fortement le coût global de l'électrolyseur.

[0009] Il serait donc souhaitable de proposer un nouveau matériau susceptible de former une membrane, ladite membrane pouvant être utilisée en tant que diaphragme dans un

35 électrolyseur alcalin. Idéalement, ce diaphragme posséderait des propriétés similaires à celles des diaphragmes de l'art antérieur sans toutefois présenter les défauts susmentionnés.

[0010] Exposé de l'invention

[0011] Selon l'invention, ce nouveau matériau comprend un liant organique constitué d'un polymère thermoplastique, une charge inorganique hydrophile et un agent de porosité.

[0012] Ce matériau peut être formé en un film. Il constitue alors une membrane nanoporeuse susceptible d'être utilisée en tant que diaphragme d'un électrolyseur alcalin qui ne présente pas les inconvénients des diaphragmes connus.

[0013] Le polymère thermoplastique est fourni sous forme de poudre. Des polymères thermoplastiques qui conviennent peuvent être choisis parmi le groupe constitué du polyéthylène, polypropylène, polystyrène, acrylonitrile-butadiène-styrène, polyhalogénure de vinyle ou de vinylidène (éventuellement surhalogéné, comme le C-PVC) ; ou leurs mélanges. Selon un mode de réalisation avantageux, le polymère thermoplastique est un polyhalogénure de vinyle ou de vinylidène, de préférence fluoré. De manière particulièrement avantageuse, le polymère thermoplastique est constitué de polyfluorure de vinylidène, de préférence un polyfluorure de vinylidène à haut poids moléculaire. Il est en effet préférable de mettre en œuvre un tel polymère à haut poids moléculaire présentant donc une viscosité élevée pour éviter, lors de la formation de la membrane, que la composition coule générant ainsi des inhomogénéités dans la membrane. On considère selon l'invention qu'un poids moléculaire supérieur à 250k Daltons convient, qu'un poids moléculaire supérieur à 350 Daltons est préférable et qu'un poids moléculaire proche de 500k Daltons est particulièrement approprié. Un exemple préféré de polymère fluoré selon la présente invention est un polyfluorure de vinylidène commercialisé par la société Solvay sous le nom de SOLEF 1015. Ce polymère présente un poids moléculaire proche de 500k Daltons.

[0014] La charge inorganique hydrophile est constituée de particules d'un composé inorganique résistant à des pH très élevés et avec des propriétés de polarisation très favorables. Elle comprend un oxyde métallique ou sulfate, de préférence choisi parmi les composés suivants : ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 ou $BaSO_4$, de préférence ZrO_2 ou $BaSO_4$. Les particules de charges peuvent avoir par exemple une dimension moyenne de 1 à 5 μm . Ladite charge inorganique hydrophile est distribuée de manière homogène dans le liant organique.

[0015] L'agent de porosité est destiné à permettre, lorsque le matériau est formé en tant que film et dans une étape ultérieure de lavage à l'eau ou alcalin, la formation de pores d'une taille appropriée dans la matrice constituée par le liant. Cet agent disparaît plus ou moins totalement pendant la fabrication de la membrane. Généralement, il est soluble en milieu neutre ou alcalin. Il s'agit par exemple d'un acide. On utilise par exemple l'acide phosphorique ou l'acide phosphoreux. On peut également utiliser des oxydes métalliques acides susceptibles de se dissoudre en milieu alcalin.

[0016] Un autre aspect de l'invention concerne une méthode de préparation du matériau.

[0017] Suivant la méthode de l'invention, on disperse le liant organique dans un véhicule

liquide. En l'occurrence, le véhicule liquide joue le rôle d'agent de dispersion pour le liant organique. On ajoute également la charge inorganique hydrophile et l'agent de porosité dans le véhicule liquide. En l'occurrence, le véhicule liquide joue le rôle de solvant, d'agent de mise en suspension ou d'agent de dispersion pour la charge inorganique hydrophile et l'agent de

5 porosité. L'incorporation de ces trois composants peut être réalisée dans n'importe quel ordre. Avantageusement, le véhicule liquide sera choisi de telle sorte que son point d'ébullition soit inférieur à la température de fusion du polymère thermoplastique pour permettre la fusion partielle du liant organique lors du séchage. D'autre part, il est également préférable que ces températures soient choisies de manière telle à ne pas dégrader les constituant du matériau

10 présents, comme par exemple les précurseurs de porosité.

[0018] On peut également ajouter dans le mélange d'autres ingrédients en tant qu'agent de porosité. Ces ingrédients sont de préférence des surfactants. Ils peuvent être sous forme de micelles dans la formulation et laisser un vide une fois lavés, ils peuvent emprisonner de l'air lors du mélange de la formulation et donc créer naturellement des cavités vides et ils

15 favorisent la dispersion des différents constituants dans le mélange. Il peut s'agir de surfactants ioniques (par exemple le laurylsulfate de sodium) ou non-ionique (par exemple un polyéthoxyalte de 4-octyl-phénol tel que le TRITON X-100) ou encore de surfactants à effet stérique (par exemple les copolymères d'alkylammonium à haut poids moléculaire, comme le BYK9076 ou BYK9077). Avantageusement, on utilise en combinaison des surfactants ioniques et

20 non-ioniques. On peut également ajouter de l'eau. Ces autres ingrédients peuvent également être ajoutés dans n'importe quel ordre (avant, après ou en même temps que les ingrédients précédents).

[0019] Le véhicule liquide a pour fonction de permettre la dispersion et une fusion au moins partielle, mais non la dissolution, du liant organique et la mise en solution, suspension ou

25 dispersion de tous les autres ingrédients du matériau. Les inventeurs ont observé que pour un polyfluorure de vinylidène à haut poids moléculaire, un véhicule liquide tout à fait approprié est l'acétate de 1-méthoxy-2-propyle. On peut l'utiliser seul ou en mélange avec d'autres composés organiques comme les acétates de propyle, butyle ou pentyle. Ce véhicule convient également à la plupart des charges inorganiques hydrophiles et agents de porosité ainsi qu'aux

30 éventuels autres ingrédients (surfactants par exemple). Sa température d'ébullition relativement élevée permet d'assurer une évaporation suffisamment lente pour ne pas générer une trop grosse porosité ou des défauts comme du bullage lors du séchage. De plus, ces véhicules assurent un transfert efficace de la chaleur provenant de l'air du four vers les particules à fondre et fusionner. Idéalement, la température d'ébullition du véhicule liquide est

35 proche de la température de fusion du liant organique constitué d'un polymère fluoré. On gardera toutefois à l'esprit que cette caractéristique n'est pas absolument indispensable. En effet, il n'est pas obligatoire de réaliser la fusion complète du polymère.

[0020] Le liant organique dispersé dans le véhicule liquide contenant l'agent de porosité et la charge inorganique ainsi que les éventuels autres ingrédients est chauffé jusqu'à la fusion ou la fusion partielle dudit liant.

[0021] On peut mettre en forme ce mélange sous forme d'un film par dépôt sur un support lisse et non réactif vis-à-vis de la composition (par exemple en PTFE) qui est retiré (et éventuellement recyclé) après séchage du véhicule et refroidissement. On obtient alors un film flexible autonome (sans support). Pour le dépôt du film, on peut utiliser toute technique d'enduction appropriée. On peut utiliser par exemple un système à rouleau enducteur ou un approvisionnement contrôlé par fente de liquide (slot-die).

[0022] On peut également imprégner dudit mélange une matrice organique réalisée par exemple en polysulfone (PSU), sulfure de polyphénylène (PPS) ou encore polytétrafluoroéthylène (PTFE) formée en ruban avec un tressage serré qui reste présent dans le film final. Lorsque l'on met en œuvre l'invention dans cette configuration (nouveau matériau absorbé sur une matrice organique), il est préférable de mettre en œuvre un polymère thermoplastique ayant une température de fusion moins élevée que celle du matériau constituant la matrice. On obtient alors un film flexible supporté présentant une excellente résistance mécanique. On peut utiliser par exemple le dispositif décrit dans le document WO-A2-2006/015462. Dans les deux cas, à l'évaporation du véhicule liquide, on forme un film solide.

[0023] Dans une étape ultérieure, le film solide est lavé au moyen d'eau ou d'une solution alcaline concentrée. Il peut s'agir par exemple d'hydroxyde de potassium ou de sodium. Cette étape de lavage peut être réalisée par exemple pendant deux heures dans une solution d'hydroxyde de potassium à 30% (en poids) à 70°C. Cette étape de lavage peut être réalisée par rinçage, trempage, immersion ou tout autre technique connue de lavage. Pendant cette étape, les acides, surfactants et, d'une manière générale, tous les agents solubles en milieu neutre ou alcalin sont éliminés et génèrent des pores dans le film solide. Dans le cas du rinçage à l'eau, les derniers composés uniquement solubles en milieu alcalin seront mis en solution dans l'électrolyseur. Les pores ainsi générés présentent un diamètre de 20 à 50 nm.

[0024] Une telle membrane peut être utilisée comme diaphragme dans un électrolyseur alcalin.

[0025] Exemples de réalisation

[0026] A1 à A30. Dans les exemples qui suivent, on a mélangé dans un réacteur les différents constituants du nouveau matériau. Ce mélange est laissé sous agitation jusqu'à obtention d'une dispersion homogène. Ce mélange liquide est adapté en termes de viscosité par l'ajout de plus ou moins de véhicule pour être appliqué sur le support choisi, à savoir un film de PTFE ou des tissus polymériques de PSU, PPS ou PTFE. Cette adaptation de viscosité permet à la dispersion de bien remplir le maillage du tissu tout en évitant le coulage par gravité. Le produit

est appliqué en laboratoire avec des techniques comme le bar-coating ou le dip-coating qui simulent l'application industrielle au roll-coater ou slot-die. Le support enduit est alors séché dans un four à convection pour progressivement évaporer le solvant et faire coalescer les particules de polymère. Dans le cadre des exemples A1 à A19, le polymère est le polyfluorure de vinylidène (SOLEF 1015) dont la température de fusion est d'environ 175°C. Les inventeurs ont observé que dans les conditions utilisées la coalescence de la composition commence vers 130°C. A partir de cette température, la fusion des particules est suffisante pour créer un film solide mécaniquement. La température et le temps de résidence dans le four sont choisis pour laisser le temps aux particules de coalescer sans pour autant trop fondre et couler. Il est à noter que le PVDF utilisé est choisi avec un haut poids moléculaire qui assure une haute viscosité au-dessus du point de fusion. En sortie de four, le tissu enduit refroidit et la structure se fige. Ce refroidissement peut se faire naturellement à l'air ou forcé avec un soufflage d'air ou des jets d'eau. Si le support est un film de PTFE, le matériau enduit se détache facilement et le résultat est un film « libre ». Si le support enduit est un tissu, le résultat est le tissu imprégné. A ce stade, le matériau est peu poreux. La porosité doit encore être développée et les agents de porosité être éliminés. Pour cela, il est nécessaire de laver le film. Ceci peut se faire avec de l'eau ou une solution alcaline. On peut réaliser cette étape sur la ligne d'enduction, lors du refroidissement par exemple ou off-line dans une installation spécifique ou même dans l'électrolyseur. Dans ce dernier cas, les acides sont dissous et neutralisés et les surfactants dissous voire décomposés. Dans les exemples qui suivent, le lavage a été réalisé dans une solution de KOH à 30% en masse dans l'eau à 70°C pendant 2h.

[0027] Table I (Application sur film de PTFE ; Epaisseur du film libre 150µm sec, Cuisson 5min à 200°C)

Ex.	VL	LO	CIH	AP	RI	M (eau)	M (KOH)
A1*	2 MPAC 2 MPOH	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	-	9,65		
A2	2 MPAC 2 MPOH	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	0.1 AS	1,82		
A3	1 MPAC 1 MPOH	1,5 PVDF	1,0 ZrO ₂ (5µm)	0.2 AP	3,8		
A4	1.25 MPAC 1.25 MPOH	1,5 PVDF	1,0 BaSO ₄	0.1 AO	9,6		
A5	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (E20)	0.2 AP 0.2 BYK76	1,30 (30°C)		AbProg
A6	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (E20)	0.2 AP 0,1 X100	1,00	AbDir	AbProg
A7	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	7 g AS 0,1 X100	1,40 (30°C)		
A8	1 MPAC 1 MPOH	1,5 PVDF	1,0 ZrO ₂ (5µm)	0.2 BYK76	5,6		
A9	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	0.2 BYK76 0,2 eau	1,0 (30°C)		
A10	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	0.2 AP 0.2 FC4430	4,2 (30°C)		
A11	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 MgO (4 µm)	0.2 AP	/		

Ex.	VL	LO	CIH	AP	RI	M (eau)	M (KOH)
				0,2 BYK76			
A12	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5 µm)	0,2 AP 0,2 BYK76	6,2 (30°C)		
A13	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,2 AP 0,2 BYK76	2,0 (30°C)		
A14	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 BaSO ₄ (1-4 µm)	0,2 AP 0,2 BYK76	5,3 (30°C)		
A15	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5 µm)	0,2 AP 0,2 BYK76 0,2 eau	-	AbDir	AbProg
A16	2 MPAC	1,5 PVDF	1,0 BaSO ₄ (1-4 µm)	0,2 BYK76 0,2 eau	-	AbProg	AbDir
A17 FR	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (0.1µm)	0,2 BYK76	-	AbDir	AbProg
A17 FL				0,2 eau		AbProg	
A18 FR	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (0.1µm)	0,1 X100	-	AbProg	
A18 FL				0,2 eau		AbProg	
A19	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (0.1µm)	0,2 X100 0,2 eau	-	AbDir	AbProg
A20	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0.7 AP 0.2 X100 0.065 LauS 0.15 MSS	0,45		

Ex.	VL	LO	CIH	AP	RI	M (eau)	M (KOH)
A21	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100 0,065 LauS 0,075 Ae380	0,39		
A22	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100 0,065 LauS 0,075 OAI	0,41		
A23	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100 0,065 LauS 0,075 Hil-Sil	0,39		
A24	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100 0,065 LauS 0,15 Ae380	0,93		
A25	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100 0,065 LauS 0,15 Hil-Sil	0,85		
A26	2 MPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100	0,27		

Ex.	VL	LO	CIH	AP	RI	M (eau)	M (KOH)
				0,065 LauS 0,15 OAI			
A27	3 MIPAC	1,5 PVDF	2 BaSO ₄ (1-4 µm)	0.4 APeux 0,2 X100 0,065 LauS 0,15 OAI	1,38		
A28	3 MIPAC	1,5 PVDF	2 BaSO ₄ (1-4 µm)	0.7 APeux 0,2 X100 0,065 LauS 0,15 OAI	0,8		
A29	3 MIPAC	1,5 PVDF	2 BaSO ₄ (1-4 µm)	1,0 APeux 0,2 X100 0,065 LauS 0,15 OAI	0,57		
A30	3 MIPAC	1,5 PVDF	2 ZrO ₂ (5 µm)	1,0 APeux 0,2 X100 0,065 LauS 0,15 OAI	0,50		

- [0028] Dans la table I ci-dessus, la première colonne indique la référence du film de l'exemple. Les exemples marqués d'une * sont fournis à titre de comparaison. Les colonnes deux à cinq montrent les quantités respectivement du véhicule liquide (VL), du liant organique (LO), de la charge inorganique hydrophile (CIH) et de l'agent de porosité. Les quantités sont exprimées par parts en poids. Les épaisseurs sèches sont environ de 150µm sec. En ce qui concerne le véhicule liquide : MPAC signifie acétate de 1-méthoxy-2-propyle, MPOH signifie 1-méthoxy-2-propanol (Bp=118-119°C). Pour l'agent de porosité, la quantité ajoutée par rapport aux autres ingrédients a été parfois exprimée en gramme. AS signifie acide sulfurique à 96%. AP signifie acide phosphorique. APeux signifie acide phosphoreux. AO signifie acide octanoïque. BYK76 signifie Byk9076 ; il s'agit d'un surfactant à effet stérique d'un sel d'alkylammonium d'un copolymère à haut poids moléculaire de la société BYK. X100 signifie Triton X100 de chez Dow Chemicals ; il s'agit d'un surfactant non ionique. FC4430 est un fluorosurfactant non ionique. LauS signifie le laurylsulfate de sodium. MSS signifie le métasilicate de sodium, OAl signifie l'oxyde d'aluminium 90 ou Aeroxide Alu C de chez EVONIK, Ae380 signifie AEROSIL 380 de chez EVONIK qui est une silice pyrogénée hydrophile dotée d'une surface spécifique de 380 m²/g, Hil-Sil est une silice micronique de chez PPG. La sixième colonne indique la résistivité ionique (RI) du film exprimée en Ω.cm² et mesurée à 70°C (lorsque la mesure a été effectuée à une autre température que 70°C, celle-ci est indiquée entre parenthèses) de la manière suivante. On notera que le paramètre que l'on tente d'améliorer est la conductivité ionique. On peut mesurer facilement la résistivité ionique qui est inversement proportionnelle à la conductivité ionique.
- [0029] On utilise une cellule de mesure à double compartiment. Le film sépare les deux compartiments. La mesure de la résistivité se fait toujours en deux étapes :
- Mesure chute ohmique sans film
 - Mesure chute ohmique avec film.
- [0030] Le calcul de la résistance de la membrane se fait par simple différence. On passe ensuite à la résistivité ionique en tenant compte de la surface.
- [0031] On fait circuler un courant alternatif (mode GEIS) à fréquence variable entre l'électrode de travail WE P1 et la contre-électrode CE P2 (électrodes de Ti/Pt). Electrode de travail (WE) et contre-électrode (CE) sont placées dans les compartiments de part et d'autre de la membrane. On mesure le potentiel entre l'électrode sense S2 et sense S3, S2 et S3 étant situées de part et d'autre de la membrane. Ces électrodes sont des fils de Pt où une grille de Ni. Le potentiostat Bio-Logic permet d'enregistrer Ece (S2-S3). Connaissant Ece et le courant circulant entre WE et CE, il est possible de calculer, en fonction de la fréquence du courant imposé (mode GEIS), l'impédance de la membrane, donc sa résistance si on connaît la fréquence à laquelle les composantes inductives et capacitives de l'impédance sont nulles (en général on choisit de mesurer à 1 kHz).

- [0032] Les septième et huitième colonnes montrent les résultats d'un test de mouillabilité, respectivement avec de l'eau (M (eau)) ou avec une solution à 30% en poids d'hydroxyde de potassium (M(KOH)). Lorsque les résultats des tests de mouillabilité sont différents pour les deux faces du film, on précise à la colonne 1 s'il s'agit de la face lisse (FL) ou de la face rugueuse (FR). Le test permet de déterminer si une goutte du liquide de test est absorbée directement (AbDir) ou progressivement (AbProg). La mouillabilité a été mesurée avec un dispositif DROP SHAPE ANALYZER – DSA100S de la société Krüss.
- 5 [0033] On a observé que le film de l'exemple A30 était cassant, ce qui est non compatible avec une utilisation en tant que membrane.
- 10 [0034] On peut tirer les conclusions suivantes de l'examen de la table I : Plus la quantité d'acide est importante, plus la conductivité ionique de la couche baisse. Les acides les plus performants sont les acides forts. L'ajout de surfactant diminue encore la conductivité. La combinaison d'un acide ionique et non-ionique est plus efficace encore. L'utilisation de
- 15 leur taille peut un peu influencer le résultat sur la porosité mais dans une moindre mesure que les acides ou les surfactants. Le choix du véhicule va plutôt jouer sur la tenue mécanique de la membrane finale. Il a aussi une influence sur la solubilité des composés que l'on peut mettre dans la formulation.
- [0035] B1 à B10. Dans les exemples qui suivent, on a mélangé dans un réacteur les différents
- 20 constituants du nouveau matériau. Une toile de sulfure de polyphénylène (PPS) d'une épaisseur de 250 µm est imprégnée du matériau sur une épaisseur déterminée. La toile imprégnée est insérée dans un four à 180°C (120°C pour l'exemple B10) pendant 5 min. On observe que le liant organique fond puis, à l'évaporation du solvant coalesce. Le film supporté est ensuite soumis à un lavage pendant deux heures dans une solution d'hydroxyde de
- 25 potassium à 30% (en poids) à 70°C (pendant vingt-quatre heures dans une solution d'hydroxyde de potassium à 30% (en poids) à 80°C pour l'exemple B10).

[0036] Table II

Ex	E Imp	A	VL	LO	CIH	AP	RI L	RI Imp.
B0*		-						0,28
B1	100 µm	A7	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	7 AS 0,1 X100	1,40	5,1
B2	100 µm	-	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	0,1 X100 0,2 eau	23	40,3
B3	100 µm	A12	3 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5 µm)	0,2 AP 0,2 BYK76	7,2	1,2
B4	100 µm	-	2,5 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5µm)	0,2 AP 0,1 X100 0,03 LauS		0,24
B5	100 µm	-	2 MPAC	1,5 PVDF	1,5 ZrO ₂ (5 µm)	0,2 AP 0,1 X100 0,03 LauS		0,50
B6	400 µm	-	2 MPAC	1,5 PVDF	2,0 ZrO ₂ (5 µm)	0,2 AP 0,1 X100 0,03 LauS		1,24
B7	400 µm	-	2 MPAC	1,5 PVDF	2,0 ZrO ₂ (5 µm)	0,4 AP 0,1 X100 0,03 LauS		0,94
B8	400 µm	-	2 MPAC	1,5 PVDF	2,0 ZrO ₂ (5 µm)	0,6 AP 0,1 X100		0,72

Ex	E Imp	A	VL	LO	CIH	AP	RI L	RI Imp.
						0,065 LauS		
B9	400 µm	-	2 MPAC	1,5 PVDF	2,0 ZrO ₂ (5 µm)	0,7 AP 0,2 X100 0,065 LauS		0,64
B10	400 µm		3 MPAC	7,5 PP	9 BaSO ₄	0,75 OAI 5 APeux 0,5 LS 0,2 X45		0,61

[0037] Dans la table II ci-dessus, la première colonne indique la référence de la membrane. La deuxième colonne donne l'épaisseur de l'imprégnation du tissu. Le cas échéant, la troisième colonne indique la référence du film utilisé dans la série d'exemples A. Le film B0 est un film commercial de ZIRFON PERL 500 (film imprégné sur un tissu en PPS). Les colonnes quatre à sept montrent les quantités respectivement du véhicule liquide (VL), du liant organique (LO), de la charge inorganique hydrophile (CIH) et de l'agent de porosité. Les quantités sont exprimées par parts en poids. Les abréviations utilisées ont la même signification que dans la table I ; X45 signifie Triton X100 de chez Dow Chemicals ; il s'agit d'un surfactant non ionique. La huitième colonne indique la résistivité ionique (RI L) du film libre exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et mesurée à 30°C de la manière décrite ci-dessus. La neuvième colonne indique la résistivité ionique (RI Imp) de la membrane constituée du film imprégné sur toile exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et mesurée à 30°C de la manière décrite ci-dessus.

[0038] On peut tirer les conclusions suivantes de l'examen de la table II : Les conclusions sont les mêmes que pour le tableau du film libre (table I). C'est-à-dire qu'il a été démontré que l'ajout d'un tissu dans la matrice, ne modifiait pas l'efficacité du concept et que les différents composants avaient toujours la même influence positive sur la porosité. Il est ainsi possible d'obtenir des membranes avec une excellente tenue mécanique par ajout d'un tissu de renfort sans changer les performances de conductivité ionique. L'exemple B10 montre que le polymère thermoplastique n'est pas limité au polyfluorure de vinylidène. En l'occurrence, cet exemple montre que l'on a obtenu une membrane convenant pour l'électrolyse de l'eau avec un polypropylène à bas poids moléculaire (CERIDUST 6050M de la société CLARIANT).

Revendications

1. Matériau comprenant
 - un liant organique constitué d'un polymère thermoplastique,
 - une charge inorganique hydrophile et
- 5 - un agent de porosité.
2. Matériau selon la revendication 1 dans lequel le polymère thermoplastique choisi parmi le groupe constitué du polyéthylène, polypropylène, polystyrène, acrylonitrile-butadiène-styrène, polyhalogénure de vinyle ou de vinylidène (optionnellement surhalogéné) ou leurs mélanges.
- 10 3. Matériau selon la revendication 2 dans lequel, le polymère thermoplastique est un polyhalogénure de vinyle ou de vinylidène, de préférence fluoré.
4. Matériau selon la revendication 3 dans lequel le polymère thermoplastique est constitué de dans une solution d'hydroxyde de potassium à 30% (en poids) à 70°C, de préférence un polyfluorure de vinylidène à haut poids moléculaire.
- 15 5. Matériau selon la revendication 4 dans lequel le polymère thermoplastique est constitué de polyfluorure de vinylidène d'un poids moléculaire supérieur à 250k Daltons, de préférence, supérieur à 350k Daltons et de manière particulièrement préférée, proche de 500k Daltons.
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge inorganique hydrophile comprend un oxyde métallique, de préférence choisi parmi les composés suivants : ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 ou $BaSO_4$ ou leurs mélanges.
- 20 7. Matériau selon la revendication 6 dans lequel la charge inorganique hydrophile comprend ZrO_2 ou $BaSO_4$ ou leurs mélanges.
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent de porosité est choisi parmi l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, les surfactants (ou tensio-actifs) de type ionique, non-ionique ou à effet stérique et les oxydes métalliques acides susceptibles de se dissoudre en milieu alcalin ou leurs mélanges.
- 25 9. Film constitué d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes.
10. Film selon la revendication 9 imprégné sur un support constitué par des fibres d'une matrice organique réalisée en polysulfone (PSU), sulfure de polyphénylène (PPS) ou polytétrafluoroéthylène (PTFE) formée en feuille avec un tressage serré.
- 30

11. Film selon la revendication 10 dans lequel le polymère thermoplastique entrant dans la composition du matériau possède un point de fusion inférieur à celui du matériau constituant le support.
- 5 12. Méthode de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant
 - la dispersion du liant organique dans un véhicule liquide,
 - la mise en solution, dispersion ou suspension d'une charge inorganique hydrophile et d'un agent de porosité dans ledit véhicule liquide.
- 10 13. Méthode selon la revendication 12 comprenant également la mise en solution, dispersion ou suspension d'un surfactant ionique, non ionique ou à effet stérique ou de leurs mélanges dans le véhicule liquide.
14. Méthode selon l'une des revendications 12 ou 13 comprenant en outre une étape de chauffage du véhicule liquide jusqu'à la coalescence de la composition.
- 15 15. Méthode de formation d'un film comprenant l'imprégnation d'un support constitué par des fibres d'une matrice organique réalisée en polysulfone (PSU), sulfure de polyphénylène (PPS) ou polytétrafluoroéthylène (PTFE) formée en feuille ou en bande avec un tressage serré avec le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou avec le matériau obtenu suivant la méthode selon l'une quelconque des revendications 12 à 15.
- 20 16. Méthode de formation d'une membrane pour électrolyseur alcalin comprenant le lavage par de l'eau ou une solution alcaline du film obtenu selon la méthode de la revendication 15.
- 25 17. Méthode suivant la revendication 15 dans laquelle l'étape de lavage alcalin est réalisée à une température comprise entre 20°C et 90°C dans l'eau ou une solution d'hydroxyde de potassium.
18. Membrane obtenue par la méthode de la revendication 16 ou 17.
19. Utilisation de la membrane de la revendication 18 dans un électrolyseur alcalin pour la production de dihydrogène.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE T0499-BE-P
Demande nationale belge n° 202305375	Date du dépôt 09-05-2023
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) JOHN COCKERILL HYDROGEN BELGIUM	
Date de la requête d'une recherche de type international 20-05-2023	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN83853
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDECTIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 202305375

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C25B1/04 C25B13/05 C25B13/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C25B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 116 024 825 A (BEIJING ORIGIN WATER FILM TECHNOLOGY CO LTD) 28 avril 2023 (2023-04-28) * alinéa [0014] * * revendication 1 * * alinéa [0019] * * alinéa [0020] * * alinéa [0016] * -----	1-3, 6-10, 12-14 4, 5, 11, 15-19
A	CN 114 432 905 A (UNIV BEIJING CHEMICAL) 6 mai 2022 (2022-05-06) * alinéa [0030] * * revendication 1 * * alinéa [0029] * * alinéa [0028] * * alinéa [0022] * * revendication 5 * -----	1-3, 6-10, 12, 13 4, 5, 11, 14-19
-/--		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 7 mars 2024	Date d'expédition du rapport de recherche de type international	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Thorner, Gentien

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2022/063584 A1 (AGFA GEVAERT NV [BE]) 31 mars 2022 (2022-03-31) * le document en entier * -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202305375

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 116024825	A	28-04-2023	AUCUN	
CN 114432905	A	06-05-2022	AUCUN	
WO 2022063584	A1	31-03-2022	CN 116324038 A	23-06-2023
			EP 3974559 A1	30-03-2022
			JP 2023544127 A	20-10-2023
			US 2023356440 A1	09-11-2023
			WO 2022063584 A1	31-03-2022



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN83853	Date du dépôt(jour/mois/année) 09.05.2023	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE202305375
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C25B1/04 C25B13/05 C25B13/08			
Déposant JOHN COCKERILL HYDROGEN BELGIUM			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Juillet 2022)	Examineur Thorner, Gentien
--	-------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202305375

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée sur la base d'un listage des séquences
 - a. ☐ faisant partie de la demande telle que déposée.
 - b. ☐ remis postérieurement à la date du dépôt aux fins de la recherche,
☐ accompagné d'une déclaration selon laquelle le listage des séquences ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée.
3. ☐ En ce qui concerne la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée dans la mesure où une opinion valable pouvait être formulée en l'absence d'un listage des séquences conforme à la norme ST.26 de l'OMPI.
4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	2-5, 8, 10, 11, 13, 15-19
	Non :	Revendications	1, 6, 7, 9, 12, 14
Activité inventive	Oui :	Revendications	4, 5, 11, 15-19
	Non :	Revendications	1-3, 6-10, 12-14
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-19
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

Les revendications 2, 4, 8, 17 ne sont pas claires.

La manière dont est écrite la revendication 4 manque de clarté, il a été considéré que le demandeur souhaitait écrire "le polymère est de préférence un polyfluorure de vinylidène à haut poids moléculaire dans une solution constituée d'hydroxyde de potassium à 30% en poids à 70°C".

Les revendications 2, 4, et 8 contiennent des éléments entre parenthèses. De tels éléments ne sont généralement pas admis car il n'est pas clair s'il s'agit de caractéristiques déterminantes ou non,

La revendication 17 fait référence à la revendication 15, il semble qu'une référence au lavage alcalin donc à la revendication 16 était en réalité souhaitée.

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- 1 Il est fait référence aux documents suivants :

D1 CN 116 024 825 A (BEIJING ORIGIN WATER FILM TECHNOLOGY CO LTD) 28 avril 2023 (2023-04-28)

D2 CN 114 432 905 A (UNIV BEIJING CHEMICAL) 6 mai 2022 (2022-05-06)
- 2 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de la revendication 1 n'étant pas nouveau.

D1 et D2 divulguent :

Matériau comprenant
- un liant organique constitué d'un polymère thermoplastique (D1: PVP en [0014] dans la traduction automatique non-certifiée jointe et revendication 1, D2: [0030] dans la traduction automatique non-certifiée jointe et revendication 1),
- une charge inorganique hydrophile (D1:[0019] et D2: [0029] et revendication 1)
et
- un agent de porosité(D1:[0020], D2: [0028] et revendication 1).
- 3 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de la revendication 12 n'étant pas nouveau.

D1 et D2 divulguent:

Méthode de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant

- la dispersion du liant organique dans un véhicule liquide,
- la mise en solution, dispersion ou suspension d'une charge inorganique hydrophile et d'un agent de porosité dans ledit véhicule liquide (D1: (1) dans revendication 1, D2: [0022] et (1) de revendication 5).

- 4 Les caractéristiques des revendications dépendantes 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14 ne contribuent pas à la nouveauté et/ou l'activité inventive car, en l'absence d'effet technique surprenant, le problème technique objectif devient le fait de trouver une alternative au polymère décrit dans D1 et D2 pour lequel la liste générique de polymères peu onéreux mentionnée en revendications **2** et **3** est une option immédiate sans activité inventive, voir l'utilisation de ZrO₂ (D1:[0019] et D2: [0029] et revendication 1) pour les revendications **6** et **7**, les connaissances générales de l'homme du métier de la fabrication de membranes pour les alternatives d'agent de porosité proposées en revendication **8** ainsi que **13** et de support en revendication **10**, la formation de films (D1: revendication 1 et D2: revendication 5) pour la revendication **9** et l'étape de chauffage (D1: [0016] et revendication 1) pour la revendication **14**.