

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 192 926
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
14.06.89

(51)

Int. Cl.⁴: **C 25 B 13/04**

(21)

Numéro de dépôt: **86100106.3**

(22)

Date de dépôt: **07.01.86**

(54)

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

(30)

Priorité: **07.01.85 LU 85723**

(43)

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

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
14.06.89 Bulletin 89/24

(84)

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

(56)

Documents cités:
**DE-A- 2 717 512
FR-A- 2 272 195
GB-A- 2 045 804**

(73)

Titulaire: **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)**
Inventeur: **Gluffré, Luigi, Via Passo di Fargorida 6,
I-20148 Milano (IT)**
Inventeur: **Tempesti, Ezio, Viale Abruzzi 1,
I-20131 Milano (IT)**
Inventeur: **Modica, Giovanni, Via Archimede 41,
I-20129 Milano (IT)**
Inventeur: **Maffi, Silvia, Via Mossotti 2, I-20159 Milano
(IT)**

(74)

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

EP 0 192 926 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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 des 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'aggrégation 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 en a quelques uns tels que le polytétrafluoréthylène, le polyphénylsulfure, 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 le 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 poly-

titanique, 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 d'ions inorganiques. 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 choisi parmi un polysulphone, un polyéthersulphone, 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 7.

L'échangeur d'ions appartient à la famille des acides polytitaniques ayant la formule générale $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 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 imperméables 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 aromatique du type mentionné 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 polyéthylène-glycole, le polypropylène-glycole, 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 tétrabutanate $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 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 butanate 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 $\Omega \text{ cm}^2$ à 30 °C, de 4,3 $\Omega \text{ cm}^2$ à 50 °C, de 3,7 $\Omega \text{ cm}^2$ à 65 °C, de 2,8 $\Omega \text{ cm}^2$ à 80 °C et de 2,3 $\Omega \text{ cm}^2$ 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 1500 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 1500 heures de fonctionnement. Les autres caractéristiques telles que la résistance mécanique et la séparation des deux gaz n'ont pas changé non plus. Dans ce séparateur, le taux en titanium exprimé sous forme de TiO_2 est de 19% en poids.

Exemple 2

3 g de polysulphone ont été dissouts dans 30 ml de chlorure de méthylène à 35 °C. 4,5 ml de titanium tétrabutanate 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 $\Omega \text{ cm}^2$ à 30, 50, 65, 80, 100 °C respectivement.

Le taux de rétention d'eau est de 25% et la perte de poids après 1500 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 1500 heures de fonctionnement. Le contenu en titanium exprimé sous forme de TiO_2 dans ce séparateur est de 26%.

Exemple 3

3 g de polysulphone ont été dissouts dans 20 ml de N. methylpyrrolidone 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 tétrabutanate 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 butanate en acide polytitanique et pour éliminer le polyéthylène-

neglycole de ce film pour obtenir la porosité désirée.

Ce séparateur a une épaisseur d'environ 0,88 mm et présente les caractéristiques suivantes:

- chute de tension de 0,25, 0,16, 0,11 $\Omega \text{ cm}^2$ 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 TiO_2 : 19% en poids.

Après 1500 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 TiO_2 est de 23%. Ces caractéristiques ne changent pas après fonctionnement dans une cellule d'électrolyse pour 1500 heures.

- Chute de tension: 0,20, 0,13, 0,08 $\Omega \text{ cm}^2$ 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 dissouts dans 25 ml de chlorure de méthylène à 35 °C. Séparément, 3 ml de titanium tétrabutanate 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 1500 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 $\Omega \text{ cm}^2$ 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 TiO_2 : 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 tétrabutanate avec 30 ml d'eau, comme dans l'exemple 5.

Ce mélange pulvérulent est comprimé à 270 °C sous une pression de 29,4 bar (30 kg/cm^2) 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 $\Omega \text{ cm}^2$ à 30, 50, 65, 80 °C respectivement
- taux de rétention d'eau: 14%
- perte de poids après 1500 heures d'électrolyse: 8,5%
- taux de TiO_2 : 19%
- pureté du gaz cathodique supérieur à 99,96%

Revendications

1. Film séparateur pour un électrolyseur alcalin, caractérisé en ce qu'il contient un polymère aromatique choisi parmi 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 dissout un polymère aromatique choisi parmi un polysulphone, un polyéthersulphone ou un polybenzimidazole dans un solvant, qu'on ajoute à cette solution du tétrabutanoate de titane, qu'on verse ce mélange sur un support plan, qu'on élimine 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 polybutanoate 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 polybutanoate 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 ou de N-méthyl-pyrrolidone et qu'on verse ce mélange sur un support plan où on élimine 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, qui est ensuite éliminé par évaporation.

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

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

Patentansprüche

1. Separatorfilm für eine alkalische Elektrolysezelle, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator ein aromatisches Polymer aufweist, das aus einem Polysulfon, einem Polyäthersulfon oder einem Polybenzimidazol ausgewählt wird und zwischen 3 und 45 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.% Titanpolysäure enthält.

2. Verfahren zur Herstellung eines Separatorfilms nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein aromatisches Polymer, ausgewählt aus einem Polysulfon, einem Polyäthersulfon oder einem Polybenzimidazol in einem Lösungsmittel löst, dass man zu dieser Lösung Titantetrabutanoat hinzufügt, dass man diese Mischung auf einen flachen Träger giesst, dass man das Lösungsmittel entfernt, dass man anschließend den so erhaltenen Film mit kochendem Wasser behandelt und dass man schliesslich den Film vom Träger nimmt.

3. Verfahren zur Herstellung eines Separatorfilms nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst Titanpolybutanoat mit Wasser behandelt, um Titanpolysäure zu erhalten, dass man dann diese Polysäure mit pulverförmigem Polysulfon vermischt und dass man schliesslich diese pulverförmige Mischung einem Erhitzen-Kompprimieren unterwirft, um den Film zu erhalten.

4. Verfahren zur Herstellung eines Separatorfilms nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst Titanpolybutanoat mit Wasser behandelt, dass man dann Polytitansäure durch Filtern und Trocknen gewinnt, dass man dann diese Polysäure mit einer Lösung von Polysulfon in einem Methylenchloridlösungsmittel oder N-methylpyrrolidonlösungsmittel mischt und dass man diese Mischung auf einen ebenen Träger giesst, wo man das Lösungsmittel entfernt, und dass man schliesslich den so erhaltenen Film vom Träger entfernt.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Methylenchlorid verwendet, das man anschliessend durch Verdampfen entfernt.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel N-methyl-pyrrolidon verwendet, das anschliessend durch Diffusion in einem Wasserbad entfernt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyäthylenglykol eines mittleren Molekulargewichts von 6000 dem Lösungsmittel zufügt und dass man anschliessend dieses Produkt nach Erhalt des Films auf dem Träger entfernt.

Claims

1. A separator film for an alkaline electrolysis cell, characterized by the fact that the separator comprises an aromatic polymer chosen among a polysulphone, a polyethersulphone, or a polybenzimidazole as well as between 3 and 45% by weight, preferably between 5 and 30% by weight, of titanium polyacide.

2. A method for manufacturing a separator film according to claim 1, characterized in that an aromatic polymer chosen among a polysulphone, a polyethersulphone or a polybenzimidazole is dissolved in a solvent, that to this solution titanium tetrabutanoate is added, that this mixture is poured onto a plan support, that said solvent is eliminated, that then the film thus obtained is treated

with boiling water and that finally the film is taken away from said support.

3. A method for manufacturing a separator film according to claim 1, characterized in that first titanium polybutanate is treated with water to obtain titanium polyacid, that then this polyacid is mixed with powderous polysulphone and that finally this powder mixture is submitted to a heating-pressing in order to obtain said film.

4. A method for manufacturing a separator film according to claim 1, characterized in that first titanium polybutanate is treated with water, that titanium polybutanate is recovered by filtering and drying, that then this polyacid is mixed with a solution of polysulphone in a methylene chloride or N- methyl-pyrrolidone solvent and that this mix-

ture is poured onto a plan support where the solvent is eliminated, and that finally the film thus obtained is withdrawn from the support.

5. A method according to claim 2 or 4, characterized in that methylene chloride is used as solvent and is then eliminated by evaporation.

6. A method according to claim 2 or 4, characterized in that N-methyl-pyrrolidone is used as a solvent, which is then eliminated by diffusion in a water bath.

7. A method according to one of claims 5 and 6, characterized in that polyethylene glycol of a mean molecular weight of 6000 is added to said solvent and in that this product is withdrawn after obtention of the film on the support.