

⑤④ MEMBRANE POLYMERE CONDUCTRICE ANIONIQUE POUR SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES, SA PREPARATION ET SON UTILISATION EN PARTICULIER POUR LA SEPARATION ET LA RECUPERATION DU LITHIUM.

②② Date de dépôt : 19.04.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : FAUVARQUE JEAN-FRANCOIS,
MARIE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.10.18 Bulletin 18/43.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.01.21 Bulletin 21/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : FAUVARQUE JEAN FRANCOIS et
LEPINASSE GENEVIEVE.

⑦③ Titulaire(s) : FAUVARQUE JEAN-FRANCOIS,
MARIE.

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.



Membrane polymère conductrice anionique pour systèmes électrochimiques, sa
préparation et son utilisation en particulier pour la séparation et la récupération du
lithium

5 La présente invention se rapporte au domaine des matériaux à conduction
ionique et à leurs applications. Elle se rapporte plus particulièrement à la modification
d'un polymère à conduction ionique et aux membranes obtenues à partir de ce
polymère par addition de charges minérales, d'un agent de réticulation et d'un
polymère supplémentaire éventuel susceptible de former un réseau interpénétré. Les
10 membranes conductrices ioniques obtenues sont utilisables dans les applications
classiques de l'électrochimie : électrolyse, batteries, systèmes Redox, piles à
combustible, et tout particulièrement électrodialyse, sans exclusion de toute autre
application. Sont particulièrement visées dans cette demande la purification des eaux
polluées par électrodialyse et la séparation des ions lithium et sodium, pour la
15 récupération du lithium dans les salines le contenant, et le recyclage du lithium
provenant des batteries usagées.

Dans l'état de la technique antérieure, les membranes conductrices ioniques
sont apparues comme un élément fondamental des techniques électrochimiques. Elles
sont souvent formées à partir de polymères organiques portant des groupes ionisables
20 (ioniques) greffés. Ces groupes ionisables peuvent être acides, typiquement SO_3H
(SO_3^-), COOH (CO_2^-), pour les membranes conductrices cationiques, associés dans le
matériau aux cations H^+ , NR_4^+ , alcalins, etc., cations mobiles par rapport au squelette
polymère. Ces groupes ionisables greffés (ioniques) peuvent être basiques
typiquement NR_3^+ , PR_3^+ , pour les membranes conductrices anioniques, associés aux
25 anions mobiles OH^- , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, etc. Ces polymères ionisables doivent être réticulés
pour rester insolubles dans les solvants usuels, dont l'eau, ou « piégés » dans des
réseaux interpénétrés.

Ces polymères organiques ioniques sont utilisés dans les dispositifs d'échange
d'ions et comme précurseurs de membranes à conduction ionique sélective.

30 Pour les applications électrochimiques, les membranes à conduction ionique
doivent présenter naturellement une bonne conductivité ionique, mais aussi de bonnes
propriétés mécaniques, et, souvent, une bonne résistance aux milieux chimiquement
agressifs.

Par exemple, le Nafion, produit par DuPont de Nemours, forme des membranes conductrices cationiques de conductivité voisine de 0,1 S/cm. Il est formé d'un squelette perfluorocarboné, greffé par des groupes portant des fonctions acides SO_3H , ionisables dans l'eau sous forme SO_3^- . Le Nafion est particulièrement résistant aux réactifs chimiques oxydants (O_2 , Cl_2) acides ou basiques. Il est utilisé largement pour la production du dichlore et de la soude, et aussi pour la conduction protonique dans les piles à combustible et les électrolyseurs. L'ouvrage « Handbook of fuel cells », volume 3, pages 351 à 463, John Wiley and Sons 2003, fournit de nombreux exemples de matériaux polymères utilisés pour la réalisation de membranes à conduction ionique.

Il existe d'autres matériaux à conduction cationique que le Nafion. Par exemple les polystyrènes sulfonés, ou greffés par des groupes sulfoniques, réticulés au divinyl benzène. Beaucoup moins coûteux que les polymères à squelette perfluoré, ils sont largement utilisés comme résines échangeuses d'ion et pour la fabrication de membranes d'électrodialyse. Leur résistance aux agents oxydants est limitée. Les membranes doivent souvent être renforcées par une trame textile ou métallique.

Les matériaux polymères à conduction anionique ont fait l'objet de nombreux travaux académiques, mais il existe fort peu de membranes conductrices anioniques industrielles. Citons les membranes japonaises « Neosepta » et les membranes américaines AMI, à base de polystyrène réticulé. Elles sont utilisables en dessous de 60°C et à $\text{pH} < 10$. La membrane allemande Fumatech contient une trame en polycétone aromatique, elle est utilisable jusqu'à $\text{pH} 14$. Il existe des membranes tchèque, russe et chinoise de structure mal connue. Les données manquent à propos de leur stabilité à chaud en milieu oxydant ou basique (Bruno Bertolotti, Development of anion exchange membranes based on interpenetrating polymer networks architecture for lithium-air batteries, Thèse de l'Université de Cergy-Pontoise, 09 décembre 2013, page 57).

L'instabilité des membranes anioniques aux milieux basiques chauds constitue un de leurs points faibles. Cette stabilité dépend largement de la nature du groupe ammonium quaternaire greffé. On trouve dans l'article de Bernd Bauer l'indication que le meilleur groupe est obtenu en utilisant le diazo bicyclooctane (DABCO) comme amine tertiaire (Bernd Bauer, Heiner Strathmann, Franz Effenberger, Anion exchange membrane with improved alkaline stability, Desalination, 79 (1990) 125-144).

Un matériau conducteur ionique peut être obtenu par dissolution de potasse dans du poly oxyéthylène fondu. Le matériau est solide à température ambiante et liquide visqueux vers 80°C. Le matériau est stable jusqu'à 160°C au moins. Il est conducteur ionique, mais le nombre de transport des ions hydroxyle OH⁻ ne dépasse pas 0,7, il n'est donc pas parfaitement sélectif (J. F. Fauvarque, S. Guinot, N. Bouzir, J. F. Penneau, E. Salmon. Alkaline poly (ethylene oxide) solid polymer electrolytes, application to nickel secondary batteries, *Electrochimica Acta*, 40, (13-14) 2449-2453 (1995)).

La polyépichlorhydrine (PECH) est un matériau polymère commercial, possédant un squelette de type poly oxyéthylène. Sur chaque motif monomère est greffé un groupe CH₂Cl. Le matériau est caoutchouteux, insoluble dans l'eau et dans les hydrocarbures, soluble dans les solvants organiques polaires comme le diméthylformamide. En solution à 80°C, il est possible de faire réagir une partie des groupes CH₂Cl avec une amine tertiaire et de créer un matériau polymère possédant des greffons CH₂-NR⁺₃, associés à l'anion Cl⁻.

Ce nouveau matériau est soluble dans les solvants polaires et dans l'eau. Pour son utilisation comme membrane, il convient de le modifier pour le rendre insoluble dans l'eau. Par exemple, l'amine tertiaire choisie est le DABCO qui possède deux azotes tertiaires. En solution diluée, à 80°C, un seul azote réagit rapidement, la charge positive créée désactive l'autre azote. La solution de polymère est stable à froid, elle est disponible commercialement chez ERAS Labo. La solution peut être coulée sur une plaque plane horizontale et le solvant évaporé, il se forme une membrane. Il convient de chauffer cette membrane pendant environ 1 heure entre 80 et 120°C, ce qui provoque une réaction du deuxième azote du DABCO avec des groupes CH₂Cl résiduels (réticulation). La membrane est alors insoluble dans l'eau. Elle est conductrice anionique.

Cette membrane est notée dans la suite PECH-DABCO. Les nombres de transport anionique mesurés sont très voisins de 1, la membrane est sélective. Sa conductivité et ses propriétés mécaniques dépendent du temps et de la température de réticulation. Sa température de transition vitreuse est normalement inférieure à la température ambiante (entre -35°C et -20 °C), il est avantageux de couler la membrane sur une trame textile, en nylon par exemple, pour éviter une trop forte déformation lors de son gonflement dans l'eau. Des informations plus détaillées sont fournies dans la demande de brevet internationale WO 94/06166 et dans la publication de E. Agel,

J. Bouet, J. Fauvarque, Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 267-274.

En utilisant une polyépichlorohydrine contenant des groupes allyles greffés, il est possible d'obtenir une réticulation photochimique en utilisant des dithiols (C. Sollogoub, 5 A. Guinault, C. Bonebat, M. Benjima, L. Akrou, J. F. Fauvarque, L. Ogier, Formation and characterization of crosslinked membranes for alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 335 (2009) 37- 42).

La membrane PECH-DABCO telle que décrite, ou encore photoréticulée a été utilisée avec succès comme membrane pour pile à combustible alcaline.

10 Elle a aussi été utilisée avec succès pour l'élimination des ions nitrate et nitrite de solutions aqueuses (E. S. Bel Hadj Hmida, A. Ouejhani, G. Lallevé, J. F. Fauvarque, M. Dachraoui, Use of a recent anionic membrane on electrodialysis, application to nitrate and nitrite removal from waste waters, *Desalination and Water Treatment*, 23 (2010) 13–19).

15 Ces exemples montrent que la membrane PECH-DABCO présente un grand intérêt pour la réalisation de dispositifs électrochimiques variés.

Cependant, au cours de nos travaux cette membrane a présenté quelques défauts auxquels la présente invention vise précisément à remédier.

En effet, la membrane PECH-DABCO présente un fort taux de gonflement dans 20 l'eau (environ 30 %) et devient alors très fragile.

Produite par coulée-évaporation, elle est asymétrique, son gonflement n'est pas le même sur les deux faces et la membrane mise dans l'eau s'enroule sur elle-même. Pour cette raison, il a été proposé de préparer ce type de membrane par imprégnation d'une trame textile verticale.

25 La membrane résiste mal aux oxydants forts. Elle est compatible avec les sels ferriques, mais pas avec les ions hypochlorites, les ions cérium IV, bichromate, permanganate.

Placée dans la potasse aqueuse 6 M à 60°C, elle se détériore et perd progressivement sa conductivité.

30 Maintenu à chaud (60°C) la réticulation par le DABCO évolue dans le temps et les propriétés de la membrane se modifient.

Il était donc important de trouver des solutions à ces problèmes, tout en conservant les propriétés essentielles de souplesse et de robustesse.

Cet objectif est atteint grâce à la présente invention qui concerne une membrane polymère conductrice anionique pour système électrochimique comprenant un matériau polymère organique de base obtenu par traitement dans un solvant approprié de la polyépichlorhydrine (PECH) par une amine tertiaire conduisant à un liquide qui est coulé sur une plaque et soumis à des opérations successives d'évaporation et de réticulation, ladite membrane étant caractérisée en ce qu'elle contient au moins une poudre minérale, de préférence une poudre céramique minérale, distribuée de manière homogène dans la masse du matériau polymère organique de base de ladite membrane.

10 Selon une autre caractéristique de l'invention, le matériau polymère organique de base est obtenu par traitement dans un solvant approprié de la polyépichlorhydrine (PECH) par le 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octane (DABCO).

Selon une autre caractéristique de l'invention, la membrane contient ladite poudre minérale, de préférence ladite poudre céramique minérale, à hauteur de 20 % à 15 80 % en poids, de préférence environ 45 % en poids du poids total de ladite membrane.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite poudre minérale comprend du nitrure de bore hexagonal.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite poudre céramique minérale 20 comprend une céramique conductrice des ions lithium soit cristalline, soit vitreuse telle le LiCGC.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite poudre céramique minérale présente une dimension moyenne de particules comprise entre 0,1 μm et 10 μm .

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, une partie de 25 l'amine tertiaire, en particulier du DABCO, est remplacée par un polymère polyéther sulfoné aminé (PESA), qui conduit à un réseau interpénétré de PECH et de PESA.

La présente invention se rapporte également à un procédé dans lequel on traite dans un solvant approprié, de la polyépichlorhydrine (PECH) par une amine tertiaire conduisant à un liquide dans lequel la poudre minérale est ajoutée, ledit liquide étant 30 ensuite soumis à un traitement d'agitation et/ou à un traitement par ultrasons avant de procéder aux opérations de coulage, d'évaporation et de réticulation.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la viscosité du liquide obtenu est contrôlée pour maintenir une bonne dispersion des particules de poudre minérale dans la masse polymère de base avant de procéder aux opérations d'évaporation et de 35 réticulation.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la membrane polymère conductrice anionique est utilisée en tant que membrane conductrice sélective des ions lithium, en particulier dans des systèmes électrochimiques d'extraction de lithium, de batterie lithium ions, de récupération du lithium par recyclage, de séparation des isotopes lithium 6 et lithium 7 ainsi que de séparation des ions lithium et d'autres cations en particulier les ions sodium.

L'addition d'une charge minérale dans un matériau polymère est une opération généralement connue de l'homme du métier pour en modifier ses propriétés. Il peut s'agir simplement de supprimer la transparence du polymère ou d'en modifier la couleur. Des pigments sont habituellement ajoutés aux peintures de type polyesters (glycérophthaliques). L'objectif de la présente invention vise à l'addition de charges de poudre minérale peu coûteuses, en proportion importante, entre 20 et 80% en masse, de façon à modifier les propriétés mécaniques, améliorer la résistance chimique aux agents agressifs, apporter une fonctionnalité particulière, tout en conservant la sélectivité et la conductivité ionique.

Plusieurs types de charges minérales ont été essayés, par exemple le carbonate de calcium, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, etc. Ces charges peuvent être utilisées en fonction des propriétés souhaitées

Le carbonate de calcium ne résiste pas aux agents acides, la silice ne résiste pas aux agents basiques, les oxydes de titane et la zircone sont intéressants mais relativement coûteux.

Le nitrure de bore hexagonal s'est montré particulièrement attrayant. D'autres charges minérales se sont révélées intéressantes, en particulier les verres conducteurs par ion lithium ou par ion sodium (Nasicon). Ces verres, incorporés en forte proportion dans une matrice polymère, permettent d'envisager la fabrication de membranes souples ayant des propriétés de conduction spécifique.

Le nitrure de bore hexagonal (BN) est une céramique peu coûteuse utilisée industriellement comme lubrifiant minéral, analogue au graphite ou au sulfure de molybdène. Le nitrure de bore hexagonal est toutefois beaucoup plus résistant chimiquement, non combustible, inerte vis-à-vis des bases et des acides aux températures ordinaire ou modérée.

L'addition de nitrure de bore hexagonal au polymère non réticulé PECH-DABCO, permet d'obtenir un matériau filmogène, présentant de bonnes propriétés mécaniques : le gonflement dans l'eau est limité (8 à 15%), les membranes n'ont plus
 5 tendances à s'enrouler sur elles-mêmes, elles conservent une bonne souplesse même à 60% en masse de BN, grâce au caractère lubrifiant de BN, ce qui n'est pas observé avec des charges comme la silice ou les oxydes de titane qui rendent les membranes cassantes. Après réticulation à chaud (vers 100°C) les membranes sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques, et possèdent les propriétés de conduction
 10 anionique sélective des membranes à base de PECH-DABCO.

Il est connu que les groupes ammonium quaternaires obtenus à partir du DABCO sont les plus stables des groupes ammonium quaternaires. Cependant, la transformation des deux azotes du DABCO en ammonium quaternaire les rend plus sensibles à la dégradation en milieu basique. Pour cette raison des membranes ont été
 15 fabriquées avec la quinuclidine et réticulées photochimiquement. Leur stabilité est excellente mais le coût de la quinuclidine est prohibitif en regard de celui du DABCO. La réticulation par addition d'une polyamine s'est avérée très efficace, en particulier le polymère polyéther sulfoné aminé. Il se forme alors un réseau interpénétré de PECH et de polyéther sulfoné par réaction entre un certain nombre de groupes NH₂ greffés sur
 20 le polyéther sulfoné et les groupes CH₂Cl greffés sur le squelette polyépichlorhydrine.

De façon avantageuse, la polyépichlorhydrine (PECH) et l'amine tertiaire avec laquelle elle est traitée, sont préalablement dissoutes ou mises en suspension dans au moins un solvant organique polaire, avant d'être mélangées pour être soumises à une réaction de substitution nucléophile. Un seul solvant peut être utilisé pour mettre en
 25 solution ces composés, ou bien plusieurs solvants. Les solvants utilisés sont des solvants organiques nécessairement miscibles entre eux. Les solvants organiques susceptibles d'être utilisés pour la mise en œuvre de la préparation des membranes polymères selon l'invention en solution organique, sont de préférence des solvants tels que le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le
 30 diméthylacétamide (DMA).

Conformément à la présente invention, la membrane polymère est obtenue par traitement de la polyépichlorhydrine (PECH) avec une amine tertiaire qui peut être avantageusement choisie dans le groupe constitué par la tétraméthylène diamine, le 1,4-diazobicyclo-(2,2,2)-octane (DABCO), la N-méthyl imidazoline, la bipyridine, la diimidazoline ainsi que leurs mélanges. De manière préférentielle, dans le cadre de la présente invention, on utilisera en tant qu'amine tertiaire, le 1,4-diazobicyclo-(2,2,2)-octane (DABCO).

Typiquement, le polymère organique de base des membranes selon l'invention, présente une masse moléculaire comprise entre 2 000 et 5 000 000, de préférence entre 100 000 et 1 000 000 et de manière encore plus préférée, de l'ordre de 700 000.

Dans le cadre de la présente invention, le matériau polymère organique de base est obtenu à la suite d'opérations successives d'évaporation et de réticulation de la solution organique obtenue par traitement de polyépichlorhydrine par une amine tertiaire. Cette opération d'évaporation ou d'élimination du solvant est nécessaire pour obtenir un matériau polymère conducteur anionique sous forme solide. De façon avantageuse, l'élimination du solvant est réalisée par évaporation et/ou par précipitation du matériau par inversion de phase à l'aide d'un solvant non miscible avec ledit solvant. Dans l'hypothèse où on procède à l'élimination totale du solvant, il est toujours possible de redissoudre ultérieurement le matériau sous forme solide dans un autre solvant de type solvant polaire, tel que l'eau ou des mélanges aqueux à condition de ne pas avoir provoqué au préalable de réticulation du matériau.

L'étape de réticulation est typiquement effectuée après substitution nucléophile et obtention du matériau polymère organique conducteur anionique, avantageusement après l'élimination du solvant.

De façon avantageuse, la réticulation du matériau polymère organique conducteur anionique est réalisée à l'aide d'au moins un agent de réticulation qui peut être ajouté au préalable dans le mélange réactionnel de la polyépichlorhydrine avec l'amine tertiaire, ledit agent de réticulation ayant été préalablement dissous dans un solvant organique polaire.

De façon avantageuse, l'agent de réticulation pourra être choisi dans le groupe constitué par des agents de réticulation thermique, les peroxydes organiques et les agents de réticulation à base de soufre susceptibles de former des ponts disulfures et les agents de photo-réticulation. La réticulation s'effectue alors, de préférence après évaporation du ou des solvant(s), par réaction des fonctions basiques de l'agent de réticulation avec les halogènes restants sur les chaînes du polymère de base.

Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, la réticulation du matériau polymère organique conducteur anionique peut être réalisée après substitution nucléophile, sans ajout d'agent de réticulation, par réaction des fonctions azotées restantes non substituées de l'amine bifonctionnelle avec les halogènes restants sur les chaînes du polymère de base. Un excès stœchiométrique de fonctions halogénées réactives du polymère par rapport aux fonctions amines bifonctionnelles permet ainsi de favoriser la réticulation du matériau polymère organique conducteur anionique selon la présente invention.

Avantageusement, selon la présente invention, la réticulation du matériau est réalisée par voie thermique, de préférence suite à l'évaporation du solvant. En particulier, la réticulation du matériau est réalisée à une température de préférence comprise entre 60°C et 220°C, en particulier entre 100°C et 150°, pendant une durée comprise entre quelques dizaines de minutes et 5 heures, avantageusement entre 20 minutes et 3 heures, notamment entre 30 minutes et 2 heures, en particulier entre 1 et 2 heures, de préférence dans un four, sous atmosphère contrôlée ou non. Typiquement, la réticulation est réalisée durant 1 heure environ à la température de 150°C environ, sous atmosphère contrôlée ou non. Les choix d'une température et/ou d'une durée particulières de réticulation permettent d'influer sur le taux de réticulation du matériau ou de la membrane selon la présente invention, en fonction des caractéristiques recherchées.

On relèvera à cet égard que la viscosité du liquide obtenu par mise en réaction de la polyépichlorhydrine avec l'amine tertiaire est avantageusement contrôlée pour permettre une bonne dispersion de la poudre minérale ajoutée, afin d'éviter une ségrégation de ce matériau. Cette viscosité peut par exemple être réduite de manière à conserver la distribution homogène des particules minérales en procédant à une première étape d'évaporation partielle du solvant. Il est également possible de recourir à l'addition d'une quantité appropriée d'un agent tensio-actif, en particulier un tensio-actif non anionique, tel qu'un polyoxyéthylène éther gras dérivé d'alcool stéarique commercialisé sous la dénomination Brij76 par la Société Spectrum Chemical.

La présente invention sera décrite plus en détail, au regard des exemples de réalisation particulière donnés ci-après à titre de simple illustration.

Exemple 1Membrane non modifiée

La membrane non modifiée a été fabriquée à partir de PECH et de DABCO selon la procédure décrite dans l'art antérieur (Ann Chim Sci des matériaux 201, 26, 59-68).

La solution de polyépichlorhydrine (Aldrich) est préparée à partir de 10,0 g (0,1mole unité) de PECH, introduit dans un ballon avec 130mL de diméthylformamide (DMF) sous reflux à 60°C et sous agitation jusqu'à dissolution complète (environ 10h).

On ajoute 2,435 g (0,021 mole) de diazabicyclooctane (DABCO, Aldrich) dissous dans 50ml de DMF.

Le mélange est porté à 80° C sous reflux et sous agitation, La réaction est suivie par conductimétrie (environ 10h). Quand la conductivité ionique est stable, la solution refroidie est ajoutée dans 0,8 L d'éther éthylique.

Le polymère PECH-DABCO précipite (sous forme chlorure) lavé à l'éther et dissous dans un mélange éthanol-butanone pour obtenir une concentration voisine de 0,05g/g. La solution est conservée au réfrigérateur si elle n'est pas utilisée immédiatement.

Pour obtenir une membrane, 50 g de solution soit 2,5g de PECH-DABCO sont déposés sur une plaque plane de téflon, ou de polyéthylène, le solvant est évaporé à froid sous hotte, puis 1 h à 60 °C. La membrane est chauffée 2 h à 110 °C, ce qui provoque la réticulation, puis elle est décollée du support directement ou après immersion dans l'eau.

La membrane obtenue est difficile à manipuler, On obtient une membrane plus facile à manipuler en imprégnant un feutre de nylon de la solution mère.

Les caractéristiques sur les membranes sans support sont :

D'épaisseur de 120µm, elle présente une conductivité ionique en milieu NaOH 1 M : 0,06 à 0,16 S/cm.

Capacité d'échange ionique = 1,1 meq/g.

Nombre de transport des ions hydroxyle de 0,95 à 1,0 dans un système NaOH 1M avec une intensité de 0,38A pendant 120mn.

Elle présente un taux de gonflement dans l'eau à température ambiante : 35 % à 40% en masse.

Tests de stabilité :

- dans la potasse 6M à 60 °C 1 mois : délitée,
- dans la potasse 1M 1 mois à température ambiante : la capacité ionique baisse à 0,710 meq/g,
- 5 - eau de Javel diluée à 4 de chlore actif par litre, la membrane se délite après 24 heures,
- Oxydation par le réactif de Fenton : la membrane présente une perte de masse de - 3,2% et une forte diminution de la conductivité ionique 0,006S /cm.

10 Il apparaît ainsi que la membrane réalisée selon l'art antérieur résiste très mal aux agents chimiques agressifs.

Exemple 2

Membrane modifiée par addition de BN

15 La composition de la membrane est modifiée en ajoutant une charge minérale, à savoir BN dans la solution de PECH DABCO préparée conformément à l'exemple 1.

La solution de PECH-DABCO est utilisée à une concentration 0,05g/g dans un mélange éthanol-butanone (80/20 v/v).

20 Le nitrure de bore hexagonal (BN) est mis en suspension dans du DMF ou l'éthanol. La quantité de BN introduite est calculée de façon à représenter 45 % de la masse de membrane sèche.

Après agitation, le mélange global est sous forme de suspension homogène. Il est ensuite concentré par chauffage à 50 °C et évaporation, puis la préparation est coulée sur une plaque de téflon (ou de polyéthylène).

25 Le solvant est mis à évaporer à température ambiante sous hotte, puis porté à 60 °C 2h, puis à 100 °C 3h. Après refroidissement la membrane est décollée du support, la réticulation est conduite pendant 1h à 110 °C.

On obtient une membrane dotée de bonnes propriétés mécaniques elle résiste au déchirement, possède une bonne conductivité.

Caractéristiques des membranes de ce type :

30 Elles présentent un taux de gonflement dans l'eau à température ambiante : 35 % à 45% en masse.

Epaisseur : 150 µm à 250 µm.

Conductivité ionique en milieu NaOH 1M : 0,01 à 0,04 S.cm⁻¹.

35 Nombre de transport mesuré de OH⁻ : 0,97 à 1,0 pour une solution NaOH 1M sous 0,38A pendant 120mn.

Comportement dans différents milieux :

NaOH 1M pendant 4 jours à température ambiante elles présentent une perte de masse de 3,8% à 5%, et une diminution de la conductivité d'environ 70% [(NaOH 1M) $T_0 = 0,03 \text{ S.cm}^{-1}$, à $T_{11j} = 0,008 \text{ S.cm}^{-1}$].

- 5 Eau de Javel (6°C), après 3 jours, perte de masse environ 5 à 7%, après 4 jours délitement partiel de la membrane,

Eau javel (2,4°C) elles deviennent collantes à partir de 10 jours d'immersion.

- Test dans KOH 1M pendant 1mois à température ambiante, elles présentent une augmentation ou une faible diminution de la conductivité (NaOH 1M)
10 $T_0 = 0,016 \text{ S.cm}^{-1}$ - $T_{11j} = 0,012 \text{ S.cm}^{-1}$).

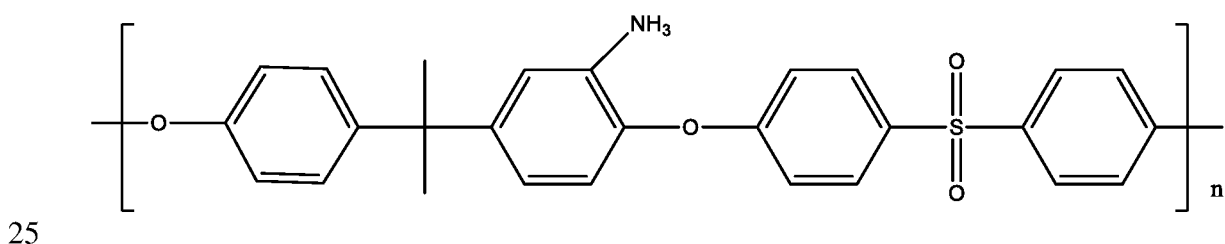
Test dans KOH 6M pendant 1mois, elles présentent une perte de masse voisine de 10%, une diminution de la conductivité d'environ 30 à 40% de la valeur initiale T_0 0,0125- 1mois 0,0086S /cm).

- Il apparaît donc que l'addition de BN a amélioré de façon très notable les
15 propriétés mécaniques et à un moindre degré, la résistance aux agents chimiques.

Exemple 3

Membrane modifiée par addition de BN et de PESA

- En vue d'améliorer les propriétés mécaniques et diminuer la dégradation de la
20 membrane une partie du DABCO peut être avantageusement remplacé. En particulier une partie du DABCO peut être remplacé par un polyéther sulfoné aminé (PESA) et être introduit dans la composition de la membrane.



Le PESA est une amine monofonctionnelle qui ne comprend qu'une seule fonction azotée par motif monomère. Le polymère comporte environ 50 motifs monomères.

- 30 Le DABCO est une amine bifonctionnelle, qui ne comprend que deux fonctions azotées, amine tertiaire.

Le résultat sera un réseau interpénétré de polymère type PECH et de polymère polysulfone liés entre eux par réaction des groupes NH_2 avec les groupes CH_2Cl pour former des liens de type amine secondaire $-\text{CH}_2-\text{NH}-$. En outre la présence du DABCO assure une réticulation supplémentaire, variable en fonction du traitement thermique et de la quantité de DABCO. L'utilisation du DABCO est nécessaire pour former les groupes ammonium quaternaires responsables de la conductivité anionique.

La composition de la solution de PECH DABCO de départ est modifiée. Le procédé reste de le même : dissolution dans 130 ml à 60°C sous reflux de 10g de PECH (0,1mole) puis ajout dans la solution de 1,48g de DABCO (0,013mole) dissous dans 50ml de DMF. Porter à reflux à 90°C pendant 10h (fin de réaction par contrôle de la conductivité). La solution refroidie est précipitée par de l'éther éthylique. Le précipité est rincé à l'éther éthylique, puis dissous sous agitation dans le solvant mixte ethanol-butanone (80/20 v/v) pour obtenir une concentration voisine de 0,08g/g.

La préparation de la membrane consiste à prélever l'équivalent de 4,35g de PECH-DABCO, d'introduire et mélanger 3,25g de BN mis en suspension préalablement dans 10mL de DMF contenant 0,194g de DABCO. Le mélange est agité fortement et refroidi vers 5°C , 0,338g de PESA en solution dans 4ml de DMF sont ajoutés à ce mélange. Chauffer vers 50°C pour augmenter la viscosité si nécessaire.

La suspension est coulée sur une plaque de téflon ou de polyéthylène. Le solvant est évaporé sous hotte à température ambiante puis 2h à 80°C , 5h à 100°C . Après refroidissement la membrane est décollée du support, la réticulation est ajustée par chauffage 1h à 110°C .

Les propriétés mécaniques sont améliorées, les membranes sont souples, bien que présentant une faible asymétrie, elles ne se roulent pas sur elle-même après immersion. Elles restent souples même à sec et elles présentent une bonne résistance à la déchirure, elles sont étanches aux liquides (utilisation pour l'électrodialyse) et aux gaz (utilisation pour des piles à combustible).

Caractéristiques sur ces membranes :

- Gonflement dans l'eau, augmentation de masse de 8 à 18%,
- Epaisseur 150 à 200 μm ,
- Conductivité ionique en milieu KOH 1M : 0,008 à 0,015 S.cm^{-1} ,
- Capacité échange ionique 0,5 meq /g,

- Nombre de transport (t) mesuré pour les membranes PECH-DABCO-BN-PESA de $3,8\text{cm}^2$ de surface :
 - $t(\text{OH}^-)$: 1,0 (pour un système anolyte et catholyte NaOH 1M sous 0,38A pendant 3h membrane $S=3,8\text{cm}^2$)
 - 5 – $t(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=})$: 0,5 (pour un système à 3 compartiments anolyte et catholyte H_2SO_4 0,1M et médian $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1M sous 0,120A pendant 1,5h),
 - 10 – $t(\text{F}^-)$:1 (pour un système à 3 compartiments anolyte et catholyte NaOH 1M médian NaF 0,5M avec $I= 0,100\text{A}$ pendant 3h), la membrane permet d'aller jusqu'à épuisement avec 0,00105 mole F^- au départ, en final $2,97 \cdot 10^{-6}$ moles,
 - $t(\text{Cl}^-)$: 0,98 ((pour un système à 3 compartiments anolyte et catholyte NaOH 0,05M médian NaCl 2M ; avec $I=0,2\text{A}$ pendant 3h).
- 15 Test dans KOH 1M pendant 1mois à température ambiante, elles présentent :
 - une perte de masse de 0,5% ,
 - une augmentation ou une faible diminution de la conductivité (NaOH 1M) $T_0=0,016\text{S.cm}^{-1}$ - $T_{11j}=0,012 \text{ S.cm}^{-1}$).
- 20 Test dans KOH 6M pendant 1mois, elles présentent :
 - une perte de masse voisine de 10%,
 - une diminution de la conductivité d'environ 30 à 40% de la valeur initiale (T_0 0,0125- 1mois 0,0086S /cm).
- 25 La capacité d'échange ionique diminue d'environ 2 à 10%.
- 30 Elles présentent encore une dégradation en milieu fortement oxydant :
 - eau de Javel à 6°CI= stable 96h, ensuite délitement de la membrane,
 - eau de Javel (4°CI), après 3 jours, perte de masse environ 5 à 7%, après 5 jours délitement partiel de la membrane,
 - KMnO_4 0,1M sous courant (0,38A), la membrane se fend après 3h,
 - Oxydation par le réactif de Fenton : la membrane est délitée après 48H.

L'addition de nitrure de bore et de polyéthersulfone aminé améliore considérablement les propriétés mécaniques et la stabilité chimique du matériau. La membrane conserve une conductivité et une sélectivité bien suffisantes pour les applications électrochimiques qui n'utilisent pas des milieux très oxydants.

5 A titre d'exemple, une série d'électrodialyses a été conduite en utilisant un électrodialyseur PCCell à 4 paires de compartiments séparés par des membranes 10x10cm. La membrane anionique était une membrane PECH-DABCO à 45% en masse de nitrure de bore, la membrane cationique une membrane commerciale de PCCell.

10 L'électrodialyse a été conduite sur 2 échantillons d'eau fortement chargés en sels.

Le potentiel appliqué était de 12 V et les flux d'entrée 40 L/hen mode batch à recirculation.

15 L'électrodialyse est conduite jusqu'à ce que la conductivité du compartiment dilué tombe à 0.5 mS.cm⁻¹.

Ont été rappelées dans le tableau ci-après, les caractéristiques des échantillons d'eau avant et après traitement :

	Echantillon 1 non traité	Echantillon 1 traité	Echantillon 2 non traité	Echantillon 2 traité	Valeurs recommandées
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	1.89	0.5	2.56	0.5	0.5
TDS (mg.L ⁻¹)	1200	224	1610	262	<500
pH	7.17	6.8	7.92	7.3	6.5-8.5
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	149.1	17.75	336.8	28.4	<250
HCO ₃ ⁻ (MG.L ⁻¹)	119.56	36.65	278	102.48	-
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	466.99	57.6	156.4	63.77	<400
F ⁻ (mg.L ⁻¹)	2.65	1.02	0.28	0.1	<1.5
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	54.54	5	280	45.39	<50
Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	136.45	59.45	194.9	74.074	<250
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	4.21	0.88	5.29	1.077	<12
Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	138.4	10.8	200	12.4	-
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	67.55	2.9	28	0.486	-

On notera l'élimination des fluorures dans les échantillons testés. Si la membrane anionique n'avait pas une bonne sélectivité, le diluat se serait acidifié, formant de l'acide FH non éliminé par électrodialyse. L'élimination des ions nitrate est très efficace dans l'échantillon 2.

- 5 On notera également sur la figure 1 annexée la variation linéaire de la conductivité. En général la décroissance de la conductivité du diluat avec le temps pour des membranes commercialement disponibles, présente davantage un profil exponentiel.

10 Exemple 4

Séparation lithium / sodium

Conformément à une autre variante de la présente invention, il est prévu l'incorporation de céramiques conductrices ioniques dans les matériaux polymères.

- 15 L'exemple précédent était celui d'une céramique inerte dans une matrice organique conductrice ionique. L'exemple suivant est relatif à une céramique conductrice ionique dans un matériau organique. Il existe beaucoup d'applications possibles pour ce type de matériau.

- 20 L'objectif, dans le cas présent, est d'obtenir une membrane transportant mieux les ions lithium que les ions sodium. Le lithium est présent dans des lacs salés contenant principalement du chlorure de sodium. L'extraction du lithium sera facilitée par l'existence d'une membrane sélective pour l'électrodialyse des saumures.

- 25 Il existe beaucoup d'applications possibles pour un matériau échangeur d'ions spécifique au lithium, en particulier pour les batteries rechargeables à ion lithium, si la membrane est compatible avec l'électrolyte utilisé, ou des membranes pour électrodes spécifiques à ion lithium.

- 30 Il existe des céramiques conductrices d'ions lithium, certaines sont commerciales ; celle LiCGCTM (Ohara Inc. Japon), présente une conductivité supérieure à 0,1 mS/cm. L'utilisation d'une telle céramique vitreuse sous forme de disque plan de 0,1-0,2 mm d'épaisseur est décrite dans la littérature, par exemple pour la récupération du lithium dans l'eau de lacs salés (Tsuyoshi Hoshino, Desalination 359 (2015) 59-63).

Mais ces membranes sont extrêmement fragiles. Elles ne peuvent pas être utilisées dans des électrodialyseurs de grande dimension.

Nous avons choisi d'incorporer de la poudre micrométrique de LiCGC dans une matrice polymère, de façon à obtenir une membrane suffisamment souple et mécaniquement résistante.

5 Pour que la membrane soit conductrice par ion lithium, il faut qu'il y ait une percolation entre les grains de LiCGC, donc au moins 15% en volume, et donc plus de 30% en poids. Il faut noter ici que l'on peut utiliser d'autres matériaux minéraux conducteurs par ion lithium, par exemple LiFePO_4 utilisé dans les batteries lithium ion, ou le titanate de lithium. Ce qui suit peut donc être appliqué à d'autres conducteurs d'ions lithium, mais LiCGC est un matériau vitreux particulièrement bon conducteur.

10 Dans un premier temps, il a été tenté d'incorporer LiCGC en poudre dans une matrice conductrice cationique de type polyéthersulfone sulfonate, réticulée avec une polyéthersulfone aminée. Les membranes obtenues n'ont pas présenté de sélectivité suffisante vis-à-vis du lithium par rapport au sodium.

15 Ces membranes ont été testées dans des solutions d'électrolyse (nombre de transport) de solutions contenant Li^+ ou Na^+ (0,05M ; $i_{\text{limp}} = 100 \text{ mA}$; durée 3h) et les 2 cations. Les analyses sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

Membranes	Composition (%)					Analyse des solutions ayant subi l'électrodialyse à 2 compartiments		
	PESSCI	PESA	LiCGC	PAEM	Brij 76	Li^+ seul en solution	Na^+ seul en solution	$\text{Li}^+ + \text{Na}^+$ en solution
A	43,4	8,7	47,8	-	-	91,26 % (de l'anode à la cathode)	-	Na^+ : 54,54 % Li^+ : 56,08 %
B	84,6	15,4	-	-	-	83,2 %	-	Na^+ : 64,94 % Li^+ : 66,34 %
C	52,6	15,8	31,6	-	-	83,83 %	-	-
D	49	12,75	33,3	-	4,9	80,89 %	-	-
E	-	18	48,2	27,7	6	25,89 %	-	-

PESSCI : polyéther sulfone sulfochlorure

PESA : polyéther sulfone aminé (agent de réticulation)

LiCGC : verre conducteur d'ion lithium en poudre

PAEM : polyépichlorhydrine DABCO, matrice conductrice anionique

- 5 Brij 76 : tensioactif non ionique utilisé pour faciliter la dispersion de la poudre de céramique

Le compartiment anodique est de 55 ml. La quantité de courant utilisée est supérieure à ce qui est nécessaire à transporter tous les ions alcalins

- 10 LiCGC a été incorporé dans une matrice conductrice anionique. Pour être efficace, il a fallu que le taux de LiCGC soit important et que la conductivité anionique de la matrice soit réduite à un niveau comparable à la conductivité par ion lithium de la céramique. Ceci a été obtenu avec la membrane E.

- 15 La membrane a été préparée de façon similaire à partir de 30% de PECH-DABCO, 13% de DABCO, 11% de PESA, et 46% en masse de verre conducteur ionique par ion lithium de la société O Hara. Ce verre conducteur est broyé en poudre micrométrique. La conductivité ionique de la membrane mesurée dans une solution aqueuse 1M de lithine, LiOH, est de l'ordre de 10^{-2} S/cm. Pour obtenir une conduction par ion lithium, il est important que le taux volumique de conducteur par ion lithium soit suffisant pour assurer une bonne percolation entre les grains.

- 20 Une expérience d'électrolyse avec cette membrane séparant deux compartiments contenant LiOH 1M a été menée sous 15 mA/cm^2 pendant 3 heures. Le compartiment cathodique s'est enrichi en lithium (+ 20%) et le compartiment anodique s'est appauvri, preuve du passage de l'ion lithium entre les 2 compartiments.

- 25 Si la teneur en verre conducteur est insuffisante, la membrane se comporte comme une membrane conductrice anionique, l'électrolyse est assurée par transfert des ions hydroxyle, et il n'y a pas de variation du taux de lithium dans les compartiments.

Sélectivité Li/Na

- 30 Des électrodialyses ont été conduites avec des solutions contenant Li^+ et Na^+ sous forme nitrate et dans lesquelles les 2 cations ont la même concentration molaire (mesure du nombre de transport en cellule de Hittorf).

Cette fois la quantité de courant est inférieure à la quantité nécessaire pour transporter tous les cations alcalins de l'anode vers la cathode.

Pour des conditions opératoires : $I=50\text{mA}$, $[\text{Na}]=[\text{Li}]=0.1\text{M}$ et $t=2\text{h}$ on a trouvé que :

1. en utilisant la membrane E (contenant la matrice polymère conductrice anionique) :
 - pour le sodium : le taux d'élimination de l'anode à cathode = 4.3%,
 - 5 • pour le lithium : on a un taux d'élimination de l'anode à cathode = 14.99% presque 4 fois plus que pour le sodium.

Ainsi, en utilisant la membrane E à matrice conductrice anionique, la quantité de LiCGC a été suffisante pour assurer un transfert de l'ion lithium.

- 10 2. en utilisant la membrane A (sans matrice polymère conductrice anionique)
 - pour le sodium: on a un taux d'élimination de l'anode à cathode = 30.4%,
 - pour le lithium: on a un taux d'élimination de l'anode à cathode = 27.1%.

15 Dans ce cas, où la céramique conductrice ions lithium est incorporée dans une matrice polymère conductrice cationique, il n'est pas observé de sélectivité entre sodium et lithium.

Le total du transport ($30,4 + 27,1 = 57,5\%$) représente un rendement faradique d'environ 85%.

20 Par contre en utilisant la membrane E, où la céramique conductrice lithium est incorporée dans une matrice polymère conductrice anionique, le nombre de transport de l'ion lithium est 4 fois supérieur à celui du sodium. Le rendement faradique du transport de lithium est cependant limité à 20% environ, le courant étant transporté majoritairement par les ions nitrate présents.

25 Ce résultat a pu être obtenu grâce à l'incorporation homogène d'une proportion importante de céramique en poudre, et en limitant la conductivité anionique par une forte réticulation de la matrice conductrice anionique, Il est en effet nécessaire que la conductivité anionique de la matrice polymère soit du même ordre de grandeur ou inférieure à la conductivité de la céramique pour les ions lithium. Le champ électrique partage alors les transports en fonction des résistances respectives.

30 Ces résultats ont été confirmés par des mesures de reproductibilité, confirmant la possibilité de séparer les ions lithium et sodium. Les ions lithium sont éliminés sélectivement du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, les ions sodium étant retenus majoritairement dans le compartiment anodique. Le faible transport d'ions sodium est à la limite de la précision des mesures.

Ces résultats ont été consignés dans le tableau suivant qui indique les taux d'élimination respectivement de sodium et de lithium, i.e. le pourcentage respectivement de sodium et de lithium qui passe du compartiment anodique vers le compartiment cathodique.

5

Membranes utilisées	Composition des membranes	Taux d'élimination de Sodium	Taux d'élimination de Lithium
E'	LiCGC+PD+PESA+Brij 76 (48.2 ; 27.7 ; 18 ; 6)	4%	15,99 %
F	LiCGC+PD+PESA+Brij 76 (50 ;16 ; 28 ; 6)	0,8 %	14,55%
G (sans Brij 76)	LiCGC+PD+PESA (51.28 ; 29.48 ;19.23)	0,8 %	15,63 %
F' (les faces côté anodique et côté cathodique sont inversées)	LiCGC+PD+PESA+Brij 76 (48.2 ; 27.7 ; 18 ; 6)	1,29 %	15,48 %

REVENDICATIONS AMENDEES

1. Membrane polymère conductrice anionique pour système électrochimique comprenant un matériau polymère organique de base obtenu par traitement dans un solvant approprié de la polyépichlorhydrine (PECH) par une amine tertiaire conduisant à un liquide qui est coulé sur une plaque et soumis à des opérations successives d'évaporation et de réticulation, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une poudre minérale, de préférence une poudre céramique minérale, comprenant du nitrure de bore hexagonal ou un verre conducteur par ion lithium ou par ion sodium, distribuée de manière homogène dans la masse du matériau polymère organique de base de ladite membrane.
5
2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le matériau polymère organique de base est obtenu par traitement dans un solvant approprié de la polyépichlorhydrine (PECH) par le 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octane (DABCO).
15
3. Membrane polymère conductrice anionique pour système électrochimique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient ladite poudre minérale, de préférence ladite poudre céramique minérale, à hauteur de 20 % à 80 % en poids, de préférence environ 45 % en poids du poids total de ladite membrane.
20
4. Membrane polymère conductrice anionique pour système électrochimique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite poudre céramique minérale comprend une céramique conductrice des ions lithium soit cristalline, soit vitreuse, de préférence du LiCGC.
25
5. Membrane polymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite poudre céramique minérale présente une dimension moyenne de particules comprise entre 0,1 μm et 10 μm .
30
6. Membrane polymère conductrice anionique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'une partie de l'amine tertiaire, en particulier du DABCO, est remplacée par un polymère polyéther sulfoné aminé (PESA).
35
7. Procédé de préparation d'une membrane polymère conductrice selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on traite dans un solvant approprié

de la polyépichlorhydrine (PECH) par une amine tertiaire conduisant à un liquide dans lequel la poudre minérale est ajoutée, ledit liquide étant ensuite soumis à un traitement d'agitation et/ou à un traitement par ultrasons avant de procéder aux opérations de coulage, d'évaporation et de réticulation.

- 5
8. Procédé de préparation d'une membrane polymère conductrice selon la revendication 7, caractérisé en ce que la viscosité du liquide obtenu est contrôlée pour maintenir une bonne dispersion des particules de poudre minérale dans la masse polymère de base avant de procéder aux opérations d'évaporation et de
- 10 réticulation.
9. Procédé de préparation d'une membrane polymère conductrice selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'une partie de ladite amine tertiaire, en particulier du DABCO, est remplacée par un polymère polyéther sulfoné aminé
- 15 (PESA).
10. Application de la membrane polymère conductrice anionique selon l'une des revendications 1 à 6, en tant que membrane conductrice sélective des ions lithium, en particulier dans des systèmes électrochimiques d'extraction de lithium,
- 20 de batterie lithium ions, de récupération du lithium par recyclage, de séparation des isotopes lithium 6 et lithium 7 ainsi que de séparation des ions lithium et d'autres cations en particulier les ions sodium.

1 / 1

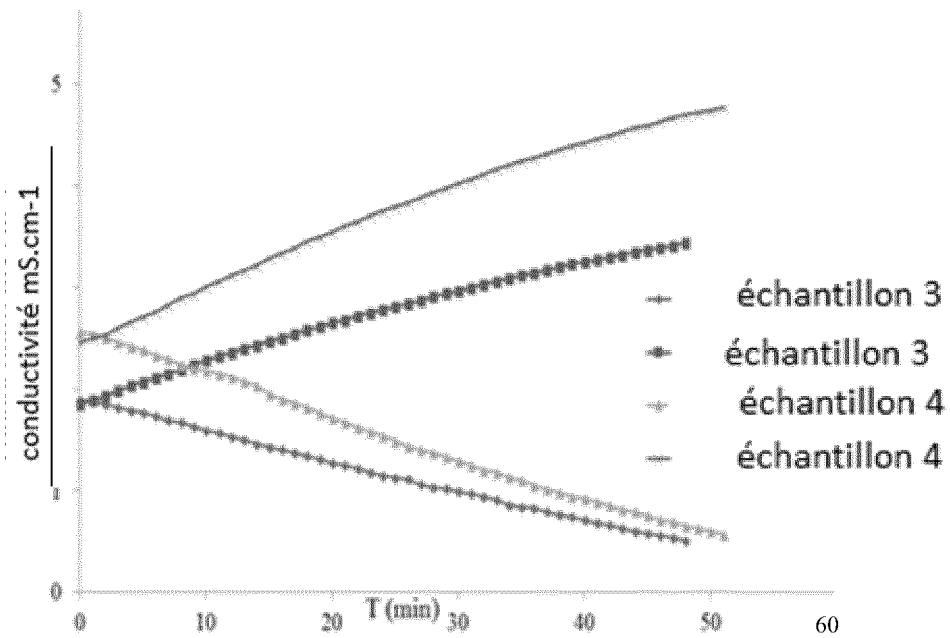


Figure 1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 5 746 917 A (ALTMEIER PATRICK [DE]) 5 mai 1998 (1998-05-05)

Norman N. Li, Anthony G. Fane, W.S. Winston Ho, T. Matsuura: "Advanced Membrane Technology And Applications", 1 janvier 2008 (2008-01-01), Wiley, XP002776795, ISBN: 978-0-471-73167-2 pages 770-771,

CHALIDA KLAYSON ET AL: "The Influence of Inorganic Filler Particle Size on Composite Ion-Exchange Membranes for Desalination", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 115, no. 31, 11 août 2011 (2011-08-11), pages 15124-15132, XP055436181, US ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp112157z

BO HAN ET AL: "Novel Composite Anion Exchange Membranes Based on Quaternized Polyepichlorohydrin for Electromembrane Application", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 55, no. 26, 24 juin 2016 (2016-06-24) , pages 7171-7178, XP055435251, US ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01736

BERTOLOTTI BRUNO ET AL: "Stability in alkaline aqueous electrolyte of air electrode protected with fluorinated interpenetrating polymer network membrane", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 274, 17 octobre 2014 (2014-10-17), pages 488-495, XP029104349, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.10.059

GUILLAUME COUTURE ET AL: "Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells", PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 36, no. 11, 14 avril 2011 (2011-04-14), pages 1521-1557, XP028239764, ISSN: 0079-6700, DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2011.04.004 [extrait le 2011-04-21]

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT