

Brevet N° **85723**
du 07.01.1935
Titre délivré : **12 FEV. 1936**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

*à l'attention de
M. le Ministre
page de la description*

Europäische Atomgemeinschaft (EURATOM) (1)

L-2920 Luxembourg Bâtiment Jean Monnet,
Plateau du Kirchberg (2)
B.P. 1907

1500 dépose(nt) ce **-7 JAN. 1935** (3)

à *1500* heures au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)

Film séparateur pour un électrolyseur alcalin

2. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____

3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;

4. _____ planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg.

le **-7 JAN. 1935**

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Giancarlo PIERINI, Via Campigli 91, Varese, Italien (5)

Luigi GIUPPRE, Via Passo di Fargorida 6, Milano, Italien

Ezio TEMPESTI, Via le Abruzzi 1, Milano, Italien

Giovanni MODICA, Via Archimede 41, Milano, Italien

Silvia MAFFI, Via Mossotti 2, Milano, Italien

~~Je soussigné~~ (6) _____

le _____ (8)

au nom de _____ (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg _____

Communauté européenne de l'énergie atomique, L-2920 Luxembourg (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les

annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à _____ 12 _____ mois. (11)

Le Fondé de pouvoir

H. YRONZ

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

-7 JAN. 1935

1500 à _____ heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
P. d.

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu d'être mentionné, le déposant en qualité de mandataire — 3 date de dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet certifié d'admission, modèle d'origine — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 9, 12 ou 18 mois.

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

FILM SEPARATEUR POUR UN ELECTROLYSEUR
ALCALIN ET PROCEDE POUR SA FABRICATION

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

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

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

./.

provoque la destruction rapide de l'asbeste.

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

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

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

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

entre 10 et 30% en poids, de polyacide de titane. Un tel film séparateur peut être fabriqué selon un procédé tel que spécifié dans les revendications 2 à 4.

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

Les séparateurs selon l'invention se présentent sous forme de membranes 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 organique du type aromatique avec un polymère inorganique d'acide polytitanique, on obtient un séparateur d'une haute résistance à l'ambiance alcaline et à l'attaque mécanique et une bonne mouillabilité en présence de l'eau naturelle, lourde et tritiée. En outre, le séparateur selon l'invention permet de récupérer des gaz cathodiques très purs (supérieur à 99,99%).

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

1/2

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

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

Exemple 2

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

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

Exemple 3

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

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

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

..

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

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

Exemple 4

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

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

Exemple 5

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

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

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

changé, à savoir

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

Exemple 6

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

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

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

REVENDEICATIONS

1. Film séparateur pour un électrolyseur alcalin, caractérisé en ce qu'il contient un polymère aromatique tel qu'un polysulphone, un polyéthersulphone, un PTFE ou un polybenzimidazole, ainsi qu'entre 3 et 45% en poids, de préférence entre 10 et 30% en poids, de polyacide de titane.

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

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

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

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

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

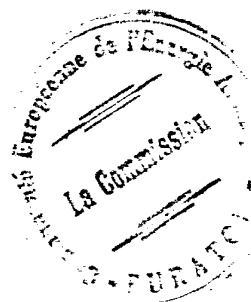
he

1/2

Abrégé descriptif

L'invention se réfère à un film séparateur pour un électrolyseur alcalin. Selon l'invention, le film contient un polymère aromatique tel qu'un polysulphone ou un polyéthersulphone, ainsi qu'entre 3 et 45% en poids, de préférence entre 10 et 30% en poids de polyacide de titane.

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



Luxembourg, le -7 JAN 1985

[Handwritten signature]
H. ERONE