

DESCRIPTION

Titre de l'invention : Membrane conductrice ionique, procédé de fabrication d'une telle membrane, cellule comprenant une telle membrane et installation comprenant une telle cellule

Domaine Technique

L'invention concerne les membranes conductrices ioniques telles que celles utilisées notamment, mais non exclusivement, dans les électrolyseurs.

Le document D1 = FR2916906 décrit différents types de membranes à base de céramique, notamment des membranes comprenant du nitrure de Bore. Lorsqu'elles sont utilisées pour l'électrolyse de l'eau, de telles membranes participent à l'activation des réactions chimiques et permettent d'obtenir des gaz Hydrogène et Oxygène plus purs.

Description de l'invention

L'invention propose une nouvelle membrane, aux propriétés de conduction ionique améliorées, et aux caractéristiques chimiques, mécaniques et conductrices améliorées par rapport aux membranes décrites dans le document D1.

Plus particulièrement, l'invention propose une membrane conductrice ionique pour un dispositif électrochimique, membrane comprenant une couche d'un matériau comprenant une céramique, caractérisée en ce que la dite céramique comprend du Carbure de Bore (B₄C).

Le Carbure de Bore est une céramique qui possède des liaisons moléculaires multipolaires, elle permet ainsi de réaliser une membrane ayant une bonne conductivité. La membrane comprenant du Carbure de Bore présente de plus une plus grande résistance chimique, notamment en milieu basique. La longévité de la membrane est améliorée pour atteindre une durée de vie de l'ordre de 4 à 5 ans en milieu corrosif (par exemple dans de l'hydroxyde de potassium), conforme aux exigences actuelles pour des applications d'électrolyse de l'eau dans un milieu Alcalin notamment. Egalement pour des applications d'électrolyse de l'eau, avec une membrane comprenant du Carbure de Bore, le phénomène de traversée de la membrane par les gaz H₂ dissous dans l'eau (phénomène connu sous le nom de « crossover ») est moindre qu'avec les membranes connues, ce qui permet d'obtenir des gaz plus purs.

Le matériau comprend de préférence :

- 60 à 95 % en masse de céramique en poudre, céramique comprenant du Carbure de Bore,

et

- 5 à 40 % d'un liant polymère.

Le liant polymère assure la liaison entre les particules de la poudre de céramique. Le liant permet également d'obtenir une membrane imperméable aux gaz, notamment à l'hydrogène. Le phénomène de "crossover" est encore atténué.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une membrane ainsi qu'une cellule électrochimique comprenant une membrane telle que décrite ci-dessus.

L'invention concerne enfin une installation d'électrolyse de l'eau comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite ci-dessus.

Brève description des figures

L'invention sera mieux comprise, et d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lumière de la description qui suit d'exemples de mises en oeuvre de l'invention. Ces exemples sont donnés à titre non limitatif. La description est à lire en relation avec les dessins annexés dans lesquels :

- [Fig. 1] montre une cellule adaptée pour une application d'électrolyse de l'eau
- [Fig. 2] montre un schéma simplifié d'un électrolyseur d'eau.

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

Comme dit précédemment, l'invention concerne une membrane conductrice ionique pour un dispositif électrochimique, membrane comprenant une couche d'un matériau comprenant une céramique, caractérisée en ce que la dite céramique comprend du Carbure de Bore (B4C).

Le matériau comprend de préférence :

- 60 à 95 % en masse de céramique en poudre comprenant du Carbure de Bore, et
- 5 à 40 % en masse d'un liant polymère.

La poudre céramique peut être de la poudre de Carbure de Bore pur. La poudre céramique peut encore être un mélange de poudre de Carbure de Bore et de poudre de Nitrure de Bore. La présence de Nitrure de Bore permet d'améliorer le procédé de fabrication d'une membrane car le Nitrure de Bore a une affinité de liaison plus grande avec les liants polymères. Le Nitrure de Bore est en outre un lubrifiant sec qui facilite la mise en oeuvre de la membrane et peut lui conférer plus de souplesse sur le plan mécanique. Pour conserver les propriétés chimiques et de tenue dans le

temps des membranes au Carbure de Bore, le Nitrure de Bore doit toutefois être limité. Ainsi, parmi les membranes réalisées à partir d'un mélange de poudre, les membranes les plus efficaces ont été obtenues pour une quantité de Carbure de Bore supérieure, en masse, à une quantité de Nitrure de Bore.

Le liant polymère utilisé peut être :

- un polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou
- un polyéther sulfone (PES), ou
- un dérivé du polyéther sulfone tel qu'un polyether sulfone sulfoné (PESS) ou un polyether sulfone aminé chloré (PESS-Cl-NH₂), ou
- un mélange de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyéther sulfone (PES) et / ou d'un dérivé du polyéther sulfone.

Avec un liant polymère de type polytétrafluoroéthylène (PTFE), les meilleurs résultats ont été obtenus avec une quantité de liant comprise entre 5% et 25% en masse (du matériau fini). Le PTFE est choisi pour sa tenue exceptionnelle face aux agents fortement oxydants comme l'oxygène pur sous pression.

Avec un liant polymère de type polyéther sulfone (PES), de type dérivé du polyéther sulfone tel qu'un polyether sulfone sulfoné (PESS) ou un polyether sulfone aminé chloré (PESS-Cl-NH₂), ou un mélange de polymères comprenant du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du polyéther sulfone (PES) et / ou un dérivé du polyéther sulfone, les meilleurs résultats ont été obtenus avec une quantité de liant comprise entre 15% et 40% en masse (du matériau fini). Le PES et ses dérivés sont choisis pour leur meilleure adaptation pour des procédés de fabrication de membrane à grande échelle. Pour réaliser une membrane telle que décrite ci-dessus, un procédé selon l'invention comprend essentiellement les étapes suivantes :

- une étape d'activation par dispersion d'une quantité de poudre de céramique dans une solution basique, par exemple une solution d'hydroxyde de potassium KOH, et
- une étape d'ajout dans la solution d'un polymère liant, en quantité comprise entre 5 et 40 % en masse.

Au cours de l'étape d'activation, la solution est agitée de 1H à 24H. L'étape d'activation par trempage dans une solution basique permet d'éliminer les liaisons moléculaires polluantes sur les liaisons pendantes des molécules des particules de poudre de céramique. L'utilisation d'un milieu

basique permet d'obtenir une membrane plus résistante chimiquement, avec ainsi une durée d'utilisation de la membrane plus importante, plus compatible avec les exigences actuelles de résistance de 4 à 5 ans en milieu corrosif pour des applications telles que l'hydrolyse de l'eau.

L'ajout du polymère liant permet de lier les particules de poudre pour former une membrane sans porosité ouverte, imperméable au gaz H₂ dissous dans l'eau de l'électrolyte.

Selon le liant polymère utilisé et la quantité de liant utilisé, le mélange du liant polymère peut être réalisé par agitation durant quelques minutes à quelques heures. Egalement, le mélange peut être réalisé sous atmosphère tempérée autour de 40° à 60° pour faciliter le mélange.

Le procédé peut encore comprendre une étape de mise en forme du mélange.

Selon un mode de réalisation, notamment dans le cas d'un mélange comprenant du PES, l'étape de mise en forme peut comprendre une étape de coulée du mélange sur un support, par exemple une plaque de verre. Si nécessaire pour faciliter la coulée, l'étape de coulée peut être précédée d'une étape d'ajout d'un solvant tel que de l'eau ou de l'éthanol, pour ajuster la viscosité du mélange et rendre le mélange suffisamment liquide pour permettre la coulée. L'étape de mise en forme peut être ensuite suivie d'une étape de séchage pour éliminer le solvant et former le réseau de polymère (réticulation). Ce mode de réalisation est particulièrement adapté pour la fabrication de membrane à grande échelle.

Selon un autre mode de réalisation, notamment dans le cas d'un mélange comprenant du PTFE, l'étape de mise en forme peut comprendre une ou plusieurs étapes de feuillette, chaque étape de feuillette comprenant une étape de laminage et une étape de pliage réalisées successivement. La ou les étapes de feuillette permettent de plier et relier les longues chaînes carbonées du liant polymère PTFE de sorte à former un réseau à l'intérieur duquel les particules de poudre de céramique sont piégées. Selon la consistance du mélange, la ou les étapes de feuillette peuvent être précédées d'une étape de filtrage et / ou d'une étape de séchage pour obtenir une pâte, souple mais non liquide.

Selon un autre mode de réalisation encore, l'étape de mise en forme du mélange peut comprendre une étape d'extrusion à chaud du mélange, à une température de l'ordre de 120° à 180°, préférentiellement 150°. Si nécessaire, l'étape d'extrusion peut être suivie d'une étape de feuillette.

Enfin, en particulier si une membrane plane est recherchée, le procédé peut comprendre une étape finale de laminage.

A titre d'exemple, les membranes utilisées dans les installations d'électrolyse de l'eau ont généralement une épaisseur de l'ordre de 0,2 mm à 0,4 mm.

La membrane selon l'invention telle que décrite ci-dessus peut être utilisée pour réaliser une cellule électrochimique comprenant notamment

- une anode 30
- une cathode 20, et
- entre l'anode et la cathode, une membrane 10 telle que décrite ci-dessus.

La figure 1 montre un schéma d'une cellule connue pour installation d'électrolyse de l'eau en vue de la production d'Hydrogène H₂ et d'Oxygène O₂ gazeux. La figure 2 montre un schéma de principe d'une installation d'électrolyse de l'eau à membrane. La membrane 10 partage un bain en deux, bain comprenant un mélange d'eau et d'électrolyte. La cathode 20 et l'anode 30 sont positionnées de part et d'autre de la membrane et sont reliées respectivement aux bornes négative et positive d'une source d'énergie électrique. La membrane 10 permet une bonne séparation du gaz hydrogène produit sur la cathode et du gaz oxygène produit sur l'anode. La cathode et l'anode sont métalliques, par exemple en Nickel, en Inox ou en oxydes métalliques, notamment du côté anodique. Le nickel et l'inox forment des oxydes en surface qui sont des catalyseurs de dégagement d'oxygène. L'inox 316L est particulièrement efficace grâce à sa teneur en molybdène.

En complément, pour améliorer les réactions chimiques, des couches 40, 50 de catalyseurs peuvent être déposées sur les deux faces de la membrane, entre la cathode et la membrane d'une part, entre l'anode et la membrane d'autre part. Egalement, des couches de catalyseur peuvent être déposées sur l'anode et / ou la cathode. Les couches de catalyseur peuvent comprendre de la poudre de nickel. Les matériaux catalyseurs utilisés peuvent également être différents pour la membrane et pour les électrodes.

Une unique cellule est représentée sur la figure 1. Toutefois, dans la pratique, une installation industrielle peut comprendre plusieurs cellules, voire une centaine de cellules.

REVENDEICATIONS

1. Membrane (10) conductrice ionique pour un dispositif électrochimique, membrane comprenant une couche d'un matériau comprenant une céramique, membrane caractérisée en ce que la dite céramique comprend du Carbure de Bore (B₄C).
2. Membrane selon la revendication 1 dans laquelle le matériau comprend :
 - 60 à 95 % en masse de céramique en poudre comprenant du Carbure de Bore, et
 - 5 à 40 % en masse d'un liant polymère.
3. Membrane selon la revendication 2 dans laquelle la poudre de céramique comprend :
 - du Carbure de Bore, ou
 - un mélange de Carbure de Bore et de Nitrure de Bore comprenant une quantité de Carbure de Bore supérieure, en masse, à une quantité de Nitrure de Bore.
4. Membrane selon l'une des revendications 2 à 3 dans laquelle le liant polymère est :
 - un polymère de type polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou
 - un polymère de type polyéther sulfone (PES),
 - un polymère de type dérivé du polyéther sulfone tel qu'un polyether sulfone sulfoné (PESS) ou un polyether sulfone aminé chloré (PESS-Cl-NH₂), ou
 - un mélange de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyéther sulfone (PES) et / ou d'un dérivé du polyéther sulfone.
5. Membrane selon la revendication 4 dans laquelle le liant polymère est un polymère de type polytétrafluoroéthylène (PTFE), en quantité comprise entre 5% et 25% en masse.
6. Membrane selon la revendication 4 dans laquelle le liant polymère est un polymère de type polyéther sulfone (PES), un polymère de type dérivé du polyéther sulfone tel qu'un polyether sulfone sulfoné (PESS) ou un polyether sulfone aminé chloré (PESS-Cl-NH₂), ou un mélange de polymères comprenant du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du polyéther sulfone (PES) et / ou un dérivé du polyéther sulfone, liant polymère en quantité comprise entre 15% et 40%.
7. Procédé de fabrication d'une membrane conductrice ionique selon l'une des revendications précédentes, procédé comprenant :
 - une étape d'activation par dispersion d'une quantité de poudre de céramique dans une solution basique, par exemple une solution d'hydroxyde de potassium, la dite poudre de céramique

comprenant du Carbure de Bore,

- une étape d'ajout dans la solution d'un liant polymère pour obtenir un mélange, et
- une étape de mise en forme du mélange.

8. Procédé selon la revendication 7, notamment adapté pour un mélange comprenant du polyéther sulfone (PES) ou un dérivé du polyéther sulfone, procédé dans lequel l'étape de mise en forme comprend une étape de coulée du mélange sur un support, par exemple une plaque de verre et une étape de séchage.

9. Procédé selon la revendication précédente dans lequel, dans l'étape de mise en forme, l'étape de coulée est précédée d'une étape d'ajout d'un solvant.

10. Procédé selon la revendication 7, notamment adapté pour un mélange comprenant du polytétrafluoroéthylène (PTFE), procédé dans lequel l'étape de mise en forme comprend au moins une étape de feuilletage, comprenant une étape de laminage et une étape de pliage réalisées successivement.

11. procédé selon la revendication précédente dans lequel, dans l'étape de mise en forme, l'étape de feuilletage est précédée d'une étape de filtrage et / ou une étape de séchage pour obtenir une pâte.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11 comprenant également une étape finale de laminage de la pâte.

13. Cellule pour un dispositif électrochimique, cellule comprenant :

- une anode (30)
- une cathode (20) et
- entre l'anode et la cathode, une membrane (10) selon l'une des revendications 1 à 6.

14. Installation d'électrolyse de l'eau comprenant au moins une cellule selon la revendication

13.