

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202393073** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.02.29

(22) Дата подачи заявки
2021.05.27

(51) Int. Cl. *C25B 13/07* (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01)
C25B 9/19 (2021.01)
C25B 11/051 (2021.01)
C25B 11/061 (2021.01)
C25B 11/077 (2021.01)
C25B 13/08 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

(54) ИОНОПРОВОДЯЩАЯ МЕМБРАНА И СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ТАКОЙ МЕМБРАНЫ

(31) **FR2104716**

(32) **2021.05.04**

(33) **FR**

(86) **PCT/IB2021/054663**

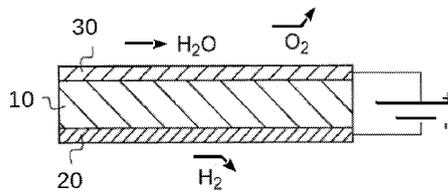
(87) **WO 2022/234327 2022.11.10**

(71) Заявитель:
ЖЕН-И КЮБ (FR)

(72) Изобретатель:
Мофахами Араш (FR)

(74) Представитель:
**Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к ионопроводящей мембране для электрохимического устройства, причем указанная мембрана содержит слой материала, содержащего керамику, характеризующегося тем, что указанная керамика содержит карбид бора (B₄C). Настоящее изобретение также относится к способу производства мембраны и к элементу для электрохимического устройства. Применение относится к электролизу воды.



A1

202393073

202393073

A1

Ионопроводящая мембрана и способ производства такой мембраны

Область техники

[001] Настоящее изобретение относится к ионопроводящим мембранам, таким как используемые, в частности, но не исключительно, в электролизерах.

[002] В документе D1 = FR2916906 описаны различные типы мембран на основе керамики, в частности мембран, содержащих нитрид бора. При использовании для электролиза воды такие мембраны берут участие в активации химических реакций и делают возможным получение более чистых газов водорода и кислорода.

Описание изобретения

[003] В настоящем изобретении предоставлена новая мембрана, обладающая усовершенствованными свойствами ионной проводимости и усовершенствованными химическими, механическими и проводящими характеристиками по сравнению с мембранами, описанными в документе D1.

[004] Более конкретно, в настоящем изобретении предложена ионопроводящая мембрана для электрохимического устройства, причем мембрана содержит слой материала, содержащего керамику, характеризующегося тем, что указанная керамика содержит карбид бора (B₄C).

[005] Карбид бора представляет собой керамику, которая обладает многополярными молекулярными связями и поэтому дает возможность производить мембрану, обладающую хорошей проводимостью. Мембрана, содержащая карбид бора, также обладает относительно высоким химическим сопротивлением, особенно в щелочной среде. Стойкость мембраны повышается, достигая срока службы порядка от 4 до 5 лет в коррозионной среде (например, в гидроксиде калия), что в частности соответствует текущим требованиям для применений для электролиза воды в щелочной среде. В дополнение, для применений для электролиза воды с мембраной, содержащей карбид бора, явление растворения газа H₂ в воде, проходящей через мембрану (явление, известное как «переход»), является более слабым, чем у известных мембран, что дает возможность получать более чистые газы.

[006] Материал предпочтительно содержит:

- от 60 % до 95 % по весу порошкообразной керамики, причем керамика содержит карбид бора, и

- от 5 % до 40 % по весу полимерного связующего.

[007] Полимерное связующее обеспечивает связывание между частицами керамического порошка. Связующее также дает возможность получить мембрану, непроницаемую для газов, в частности водорода. Также ослабляется феномен «перехода».

[008] Настоящее изобретение также относится к способу производства мембраны и электрохимическому элементу, содержащему мембрану, как описанная выше.

[009] Наконец, настоящее изобретение относится к установке для электролиза воды, содержащей по меньшей мере один электрохимический элемент, как описанный выше.

Краткое описание графических материалов

[010] Настоящее изобретение будет лучше понятно и другие признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидными в свете следующего описания примеров реализации настоящего изобретения. Эти примеры являются неограничительными. Описание следует читать со ссылкой на прилагаемые графические материалы, на которых:

- [Фиг. 1] представляет собой изображение элемента, подходящего для применения для электролиза воды

- [Фиг. 2] представляет собой упрощенную схему электролизера для разложения воды.

Подробное описание вариантов осуществления изобретения

[011] Как заявлено выше, настоящее изобретение относится к ионопроводящей мембране для электрохимического устройства, причем мембрана содержит слой материала, содержащего керамику, характеризующийся тем, что указанная керамика содержит карбид бора (B₄C).

[012] Материал предпочтительно содержит:

- от 60 % до 95 % по весу порошкообразной керамики, содержащей карбид бора, и
- от 5 % до 40 % по весу полимерного связующего.

[013] Керамический порошок может представлять собой чистый порошок карбида бора. Керамический порошок может также представлять собой смесь порошка карбида бора и порошка нитрида бора. Наличие нитрида бора дает возможность улучшить способ производства мембраны, поскольку нитрид бора имеет большее сродство для связывания с полимерными связующими. Нитрид бора является в дополнение сухой смазкой, которая упрощает использование мембраны и может придать ей большую механическую гибкость. Однако для того, чтобы сохранить химические свойства и производительность мембран из карбида бора с течением времени, нитрид бора должен быть ограниченным. Таким образом,

для мембран, производимых из порошковой смеси, наиболее эффективные мембраны были получены для количества карбида бора, большего по весу, чем количество нитрида бора.

[014] Используемое полимерное связующее может представлять собой:

- политетрафторэтилен (PTFE), или
- полиэфирсульфон (PES), или
- производное полиэфирсульфона, такое как сульфированный полиэфирсульфон (SPES) или аминированный-хлорированный полиэфирсульфон (PES-Cl-NH₂), или
- смесь политетрафторэтилена (PTFE), полиэфирсульфона (PES) и/или производного полиэфирсульфона.

[015] С полимерным связующим типа политетрафторэтилена (PTFE) наилучшие результаты были получены с количеством связующего от 5 % до 25 % по весу (завершенного материала). PTFE выбирают за его исключительную устойчивость к сильно окисляющим веществам, таким как чистый кислород, под давлением.

[016] С полимерным связующим типа полиэфирсульфона (PES), типа производного полиэфирсульфона, такого как сульфированный полиэфирсульфон (SPES) или аминированный-хлорированный полиэфирсульфон (PES-Cl-NH₂), или полимерной смеси, содержащей политетрафторэтилен (PTFE), полиэфирсульфон (PES) и/или производное полиэфирсульфона, наилучшие результаты были получены с количеством связующего от 15 % до 40 % по весу (завершенного материала). PES и его производные выбирают за то, что они лучше подходят для крупномасштабных процессов производства мембран. Для производства мембраны, как описанной выше, способ согласно настоящему изобретению включает по существу следующие этапы:

- этап активации посредством диспергирования некоторого количества керамического порошка в щелочном растворе, например растворе гидроксида калия KOH, и
- этап добавления к раствору связующего полимера, в количестве от 5 % до 40 % по весу.

[017] Во время этапа активации раствор взбалтывают от 1 ч до 24 ч. Этап активации посредством погружения в щелочной раствор дает возможность устранить загрязняющие молекулярные связи на незавершенных связях молекул частиц керамического порошка. Использование щелочной среды дает возможность получить мембрану, которая является более химически стойкой, то есть с большей длительностью использования для мембраны, которая легче удовлетворяет текущим требованиям к устойчивости, составляющим от 4 до 5 лет в коррозионной среде для таких применений как гидролиз воды.

[018] Добавление связующего полимера дает возможность связывать частицы порошка для формирования мембраны без открытых пор, которая является непроницаемой для газа H_2 , растворенного в воде электролита.

[019] В зависимости от используемого полимерного связующего и используемого количества связующего, полимерное связующее может быть смешано посредством взбалтывания в течение периода, составляющего от нескольких минут до нескольких часов. В дополнение, перемешивание может быть выполнено при умеренно контролируемой атмосфере при приблизительно 40° – 60° для облегчения перемешивания.

[020] Способ может также включать этап придания формы смеси.

[021] Согласно одному варианту осуществления, в случае, если смесь содержит в частности PES, этап придания формы может включать этап литья смеси на опору, например стеклянную пластину. Если необходимо облегчить литье, этапу литья может предшествовать этап добавления растворителя, такого как вода или этанол, чтобы регулировать вязкость смеси и делать смесь достаточно жидкой, чтобы обеспечить возможность литья. За этапом придания формы может затем следовать этап высушивания для удаления растворителя и формирования полимерной сети (формирования поперечных связей). Этот вариант осуществления является особенно подходящим для крупномасштабного производства мембран.

[022] Согласно другому варианту осуществления, в случае, если смесь содержит в частности PTFE, этап придания формы может включать один или несколько этапов ламинирования, причем каждый этап ламинирования включает этап прокатывания и этап складывания, выполняемые последовательно. Этап(ы) ламинирования делает(-ют) возможным складывание и соединение длинных углеродных цепей полимерного связующего PTFE для формирования сети, внутри которой заключены частицы керамического порошка. В зависимости от консистенции смеси этапу(-ам) ламинирования могут предшествовать этап фильтрования и/или этап высушивания, чтобы получать пасту, которая является податливой, но не гибкой.

[023] Согласно еще одному варианту осуществления этап придания формы смеси может включать этап горячей экструзии смеси, при температуре порядка от 120° до 180° , предпочтительно 150° . Если необходимо, за этапом экструзии может следовать этап ламинирования.

[024] Например, особенно если требуется плоская мембрана, способ может включать завершающий этап прокатывания.

[025] В качестве примера, мембраны, используемые в установках электролиза воды, обычно имеют толщину порядка от 0,2 мм до 0,4 мм.

[026] Мембрана согласно настоящему изобретению, как описано выше, может быть использована для производства электрохимического элемента, содержащего, в частности

- анод 30,

- катод 20 и

- между анодом и катодом, мембрану 10, как описанная выше.

[027] На фигуре 1 показана схема известного элемента для установки электролиза воды для производства газообразного водорода H_2 и кислорода O_2 . На фигуре 2 показана схема принципа установки мембранного электролиза воды. Мембрана 10 разделяет ванну на две части, причем ванна содержит смесь воды и электролита. Катод 20 и анод 30 расположены по обе стороны мембраны и соответственно соединены с отрицательным и положительным выводами источника электропитания. Мембрана 10 позволяет получать хорошее разделение газа водорода, производимого на катоде, и газа кислорода, производимого на аноде. Катод и анод являются металлическими, например выполнены из никеля, нержавеющей стали или оксидов металла, особенно на стороне анода. Никель и нержавеющая сталь формируют оксиды на своей поверхности, которые являются катализаторами для высвобождения кислорода. Нержавеющая сталь марки 316L является особенно эффективной благодаря своему содержанию молибдена.

[028] В дополнение, для улучшения химических реакций, слои 40 и 50 катализатора могут быть размещены на двух сторонах мембраны, между катодом и мембраной с одной стороны и между анодом и мембраной с другой стороны. В дополнение слои катализатора могут быть размещены на аноде и/или на катоде. Слои катализатора могут содержать никелевый порошок. Используемые материалы катализатора могут в дополнение быть разными для мембраны и для электродов.

[029] Один элемент представлен на фигуре 1. Однако промышленная установка может на практике содержать много элементов или даже приблизительно сотни элементов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ионопроводящая мембрана (10) для электрохимического устройства, содержащая слой материала, содержащего керамику, при этом мембрана отличается тем, что указанная керамика содержит карбид бора (B_4C).

2. Мембрана по п. 1, отличающаяся тем, что материал содержит:

- от 60 % до 95 % по весу порошкообразной керамики, содержащей карбид бора, и
- от 5 % до 40 % по весу полимерного связующего.

3. Мембрана по п. 2, отличающаяся тем, что керамический порошок содержит:

- карбид бора или
- смесь карбида бора и нитрида бора, содержащую количество карбида бора, большее по весу, чем количество нитрида бора.

4. Мембрана по любому из пп. 2–3, отличающаяся тем, что полимерное связующее представляет собой:

- полимер типа политетрафторэтилена (PTFE), или
- полимер типа полиэфирсульфона (PES),
- полимер типа производного полиэфирсульфона, такой как сульфированный полиэфирсульфон (SPES) или аминированный-хлорированный полиэфирсульфон (PES-Cl-NH₂), или
- смесь политетрафторэтилена (PTFE), полиэфирсульфона (PES) и/или производного полиэфирсульфона.

5. Мембрана по п. 4, отличающаяся тем, что полимерное связующее представляет собой полимер типа политетрафторэтилена (PTFE), в количестве от 5 % до 25 % по весу.

6. Мембрана по п. 4, отличающаяся тем, что полимерное связующее представляет собой полимер типа полиэфирсульфона (PES), типа производного полиэфирсульфона, такой как сульфированный полиэфирсульфон (SPES) или аминированный-хлорированный полиэфирсульфон (PES-Cl-NH₂), или полимерную смесь, содержащую политетрафторэтилен (PTFE), полиэфирсульфон (PES) и/или производное полиэфирсульфона, полимерное связующее в количестве от 15 % до 40 %.

7. Способ производства ионопроводящей мембраны по любому из предыдущих пунктов, включающий:

- этап активации посредством диспергирования некоторого количества керамического порошка в щелочном растворе, например растворе гидроксида калия, причем указанный керамический порошок содержит карбид бора,
- этап добавления к раствору полимерного связующего для получения смеси и
- этап придания формы смеси.

8. Способ по п. 7, особенно способ, подходящий для смеси, содержащей полиэфирсульфон (PES) или производное полиэфирсульфона, отличающийся тем, что этап придания формы включает этап литья смеси на опору, например стеклянную пластину, и этап высушивания.

9. Способ по любому предыдущему пункту, отличающийся тем, что на этапе придания формы этапу литья предшествует этап добавления растворителя.

10. Способ по п. 7, особенно способ, подходящий для смеси, содержащей политетрафторэтилен (PTFE), отличающийся тем, что этап придания формы включает по меньшей мере один этап ламинирования, включающий этап прокатывания и этап складывания, выполняемые последовательно.

11. Способ по предыдущему пункту, отличающийся тем, что на этапе придания формы этапу ламинирования предшествует этап фильтрования и/или этап высушивания для получения пасты.

12. Способ по одному из пп. 8–11, отличающийся тем, что дополнительно включает завершающий этап прокатывания пасты.

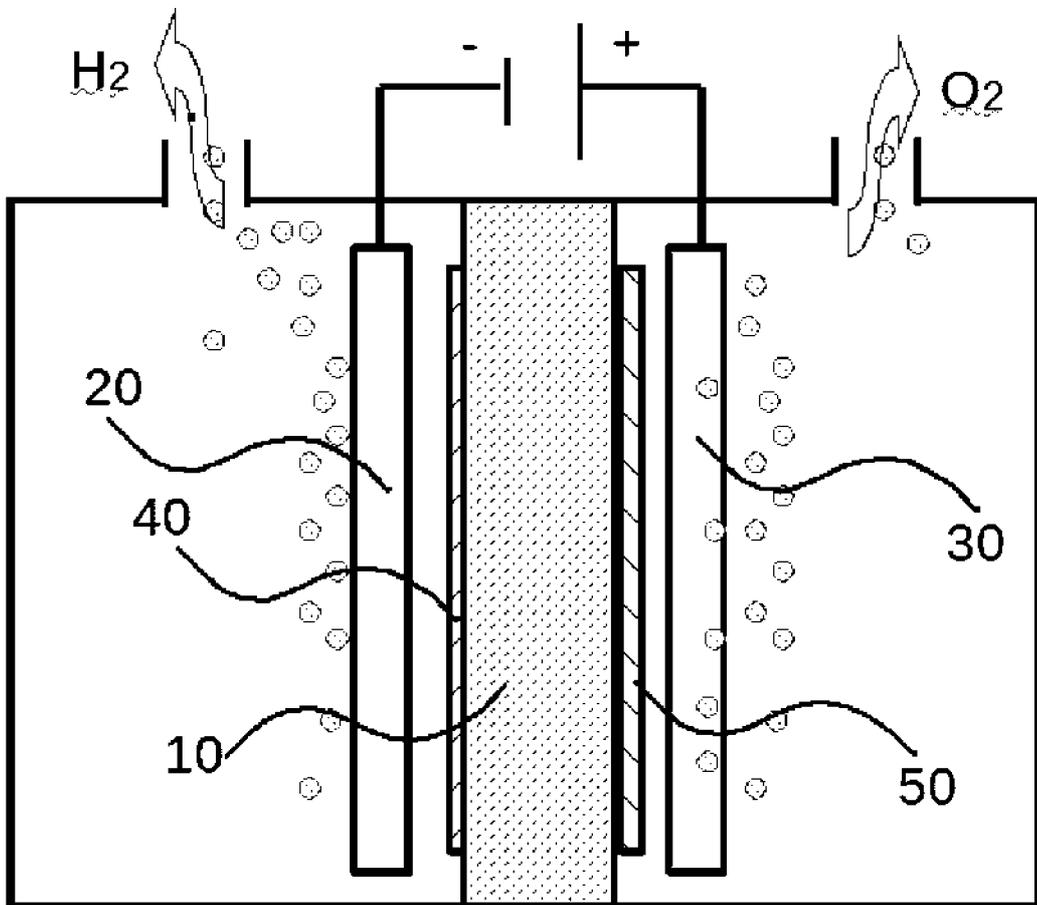
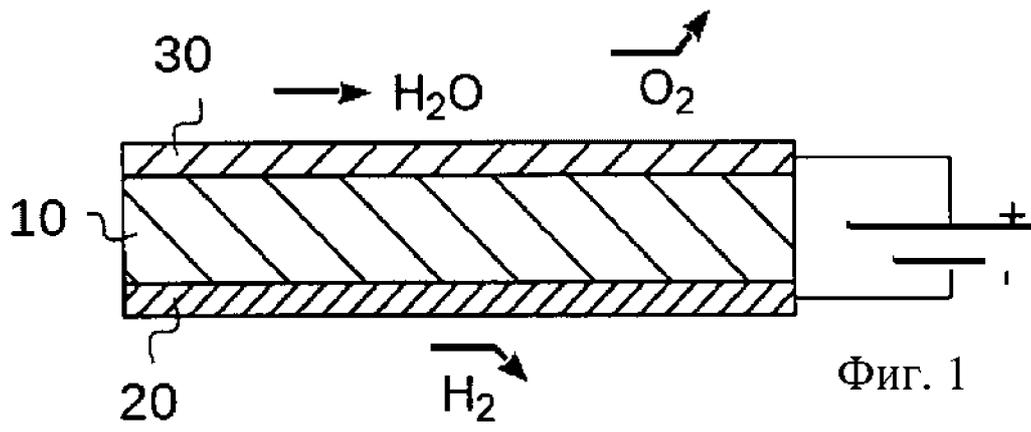
13. Элемент для электрохимического устройства, содержащий:

- анод (30),

- катод (20) и

- между анодом и катодом, мембрану (10) по любому из пп. 1–6.

14. Установка для электролиза воды, содержащая по меньшей мере один элемент по п. 13.



Фиг. 2