

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 520**

51 Int. Cl.:

C02F 1/469 (2006.01)

B01D 61/42 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2014 PCT/EP2014/052199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14131586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2014 E 14702620 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2961697**

54 Título: **Pared de separación de electrolitos para la transferencia selectiva de cationes a través de la pared y procedimiento de fabricación de dicha pared**

30 Prioridad:

26.02.2013 FR 1351699

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.12.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE LORRAINE (50.0%)
34 Cours Léopold, CS 25233
54052 Nancy Cedex, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BOULANGER, CLOTILDE;
KENZARI, SAMUEL PHILIPPE CLAUDE;
GUYOT, ÉLODIE y
DILIBERTO, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

POINDRON, Cyrille

ES 2 645 520 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pared de separación de electrolitos para la transferencia selectiva de cationes a través de la pared y procedimiento de fabricación de dicha pared

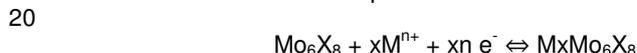
5 Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una pared de separación de electrolitos para la transferencia selectiva de cationes a través de dicha pared.

10 Técnica antecedente

Ya es conocida una pared formada de calcogenuros clúster de molibdeno, particularmente las fases Mo_6X_8 llamadas fases de Chevrel, descrita en la solicitud de patente internacional WO 2009/007598, utilizada para la transferencia de cationes a través de dicha pared.

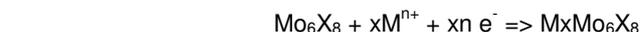
15 Este documento expone que pueden transportarse unos cationes a través de la pared de materiales de fórmula Mo_6X_8 (siendo X = S, Se o Te) denominados fases de Chevrel, en la que se producen unos sistemas de óxido-reducción reversibles del tipo:



En la que n es un número entero y M^{n+} es un catión metálico. Estos sistemas se diversifican por la naturaleza del catión M^{n+} , del calcógeno X y de la estequiometría x del ternario M^{n+} .

25 En un montaje experimental que pone en práctica el procedimiento de transferencia selectivo, la pared de transferencia se coloca entre dos compartimentos que incluyen respectivamente un electrodo de titanio platinado que funciona como ánodo y un electrodo metálico (en inoxidable, aluminio, cobre o titanio platinado) o en carbono vítreo que funciona como cátodo. El primer compartimento contiene un primer electrolito que contiene diferentes cationes de un efluente a tratar. El segundo compartimento contiene un segundo electrolito destinado a recibir los cationes seleccionados.

30 Se establece una corriente eléctrica continua entre el ánodo y el cátodo. En el funcionamiento electroquímico global del conjunto de los dos compartimentos, se produce la intercalación del catión en la interfaz MxMo_6S_8 / primer electrolito (efluente a tratar, mezcla de los cationes M^{n+} , M^{m+} , $\text{M}^{n'+}$ por ejemplo), según:



La desintercalación de este mismo catión M^{n+} en la interfaz MxMo_6S_8 / segundo electrolito (solución de valoración de M^{n+} por ejemplo) se efectúa recíprocamente según



45 La movilidad del catión metálico en la fase de Chevrel permite de ese modo la transferencia del catión M^{n+} desolvatado de un medio a otro sin transferencia de ninguna otra especie química de uno u otro de los compartimentos.

50 Se obtiene una pared de transferencia bajo la forma de pastilla por sinterizado en caliente de una mezcla de polvo de composición adaptada a la estequiometría del material deseado. Se obtienen de ese modo unos discos de material activo de un grosor de 2 a 5 milímetros.

55 Unos ensayos con unas paredes compuestas de fases selenizadas y sulfuradas han mostrado que en particular los cationes de los metales siguientes pueden transferirse de un electrolito a otro: hierro, manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc, cadmio. Los límites de las densidades de corriente obtenidas están comprendidos entre 10 y 20 A/m^2 , con unos rendimientos farádicos superiores al 90 %, incluso superiores al 98 %, y una muy buena selectividad.

Los ensayos han demostrado también que la velocidad de transferencia aumenta con la disminución del grosor de la pared. Sin embargo, la necesaria resistencia mecánica de la pared limita la disminución de su grosor.

60 En el documento WO 2012/010766 A1, se ha propuesto realizar una pared de transferencia que incluye dos capas.

65 Se realiza una capa de soporte por ejemplo de material cerámico poroso y se deposita una segunda capa denominada activa sobre el soporte. El depósito de la segunda capa se realiza por recubrimiento con una composición que comprende el material activo en forma de polvo, un aglutinante y un disolvente. A continuación se evapora el disolvente. La capa activa así realizada tiene un grosor del orden de 50 a 100 μm y es estanca. Por el contrario, el soporte es permeable y permite a un electrolito contenido en el lado del soporte alcanzar la capa activa.

Pueden desarrollarse las reacciones expuestas anteriormente. La utilización de una pared de ese tipo conserva los resultados anteriores en términos de rendimientos farácicos, pero permitiendo alcanzar unas densidades de corriente multiplicadas por cinco o más.

5 Este documento expone igualmente que la red huésped de la capa activa puede elegirse igualmente entre los calcogenuros metálicos o los componentes de litio y un metal en forma de óxido, de fosfato o de fluoruro, eligiéndose el metal entre el níquel, el cobalto, el hierro, el manganeso, el vanadio o el titanio. Dichas redes huéspedes son igualmente adecuadas para transferir unos cationes metálicos, y en particular litio.

10 La fabricación de los soportes de cerámica es fácil sobre pequeñas muestras, pero es difícil aumentar grandemente las dimensiones de estos soportes, lo que limita las posibilidades de explotación industrial del procedimiento.

15 La invención se dirige a proporcionar una pared de separación de electrolitos con una capa activa de un material adecuado para desarrollar unas reacciones de intercalación y de desintercalación para la transferencia selectiva de cationes a través de la pared, que pueda fabricarse con grandes dimensiones.

Descripción de la invención

20 Con estos objetivos a la vista, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una pared que incluye un soporte constituido por un material poroso y permeable y una capa activa de un material adecuado para desarrollar unas reacciones de intercalación y de desintercalación para la transferencia selectiva de cationes a través de la pared, depositándose la capa activa sobre la capa de soporte y siendo estanca, caracterizado por que el soporte es de material sintético termoplástico y de un grosor superior a 0,8 mm.

25 Utilizando un material sintético para el soporte, se superan los problemas de fabricación a gran tamaño de los soportes de cerámica. Se constata que se pueden fabricar dichos soportes con grandes dimensiones mientras se conservan los rendimientos de transferencia a través de la capa activa. En particular, se constata que la capa activa puede implementarse sobre el soporte sintético de la misma manera que sobre el soporte cerámico. La naturaleza del soporte es compatible con la mayor parte de los electrolitos susceptibles de ser utilizados en unas aplicaciones de transferencia selectiva de cationes, tales como unas soluciones de ácido o de sales.

Según unas características particulares:

- 35 - la porosidad del soporte está comprendida entre el 20 y el 60 % de la fracción en volumen; las muestras con una porosidad en este intervalo han permitido probar el funcionamiento del procedimiento de transferencia selectiva;
- el material sintético se elige en un grupo que incluye la poliamida, unos copolímeros de amida, unos poliacetatos, unos polietilenos y poliéter-éter-cetona; estos materiales termoplásticos son suficientemente resistentes en términos mecánicos y en términos químicos en unión con la naturaleza de los electrolitos utilizados; están igualmente adaptados a un procedimiento de fabricación tal como se expone en el presente documento a
- 40 - continuación;
- el material de la capa activa es un calcogenuro metálico;
- más particularmente, el calcogenuro metálico es por ejemplo un calcogenuro clúster de molibdeno ($\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$ o $\text{M}_x\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$) en los que M es un metal y X es un calcógeno elegido entre el grupo S, Se y Te;
- 45 - alternativamente, el material de la capa activa es un compuesto de litio y de un metal en la forma de óxido, de fosfato o de fluoruro o de una combinación de estas formas, eligiéndose el metal entre un grupo que incluye el níquel, el cobalto, el hierro, el manganeso, el vanadio, el titanio y el tungsteno;
- la capa activa tiene un grosor superior a 50 μm ; las condiciones de estanquidad de la capa activa se alcanzan a partir de este grosor.

50 La invención tiene por tanto por objeto un procedimiento de fabricación de una pared tal como se ha descrito anteriormente, según el que se prepara una solución que comprende un material activo en la forma de polvo, un aglutinante y un disolvente, posteriormente se recubre la superficie del soporte de material poroso con dicha solución y se hace evaporar el disolvente para formar una capa activa estanca sobre soporte, caracterizado por que el soporte es de material sintético termoplástico.

55 Dicho soporte de material poroso se obtiene previamente por fabricación aditiva de capas y sinterizado selectivo por láser del polímero en polvo. Esta tecnología es conocida por su parte en el estado de la técnica (Stéphane Dupin, 5 de julio de 2012, extraído de Internet <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0062/these.pdf>), por el contrario su implementación en el marco muy específico de la presente invención no se ha divulgado ni sugerido jamás. Se extienden unas capas sucesivas de material polimérico en polvo y se calientan ciertas zonas selectivamente con el fin de fundir parcialmente los granos de polvo de tal manera que se aglomeren. La potencia de calefacción se ajusta para que la fusión de los granos no sea completa de tal manera que permanezcan unos espacios dosificados entre los granos. Estos espacios forman entonces los poros del soporte que así se construye. Ciertos poros permanecen abiertos y confieren la permeabilidad al soporte. La superficie del soporte así obtenido no es lisa y la capa activa que se deposita en ella por recubrimiento se agarra bien al soporte.

Según otras características, el polímero en polvo tiene una granulometría comprendida entre 1 y 120 μm , preferentemente entre 10 y 80 μm , incluso entre 40 y 75 μm . El tamaño de los granos determina también el tamaño de los poros del soporte que deben ser preferentemente próximos al tamaño de los granos del polvo del material activo. Es en efecto de esta manera como se obtiene más fácilmente la estanquidad de la capa activa, es decir con el grosor mínimo para la capa activa. La obtención de un espesor reducido permite preservar la densidad de corriente que es posible obtener.

Se describe igualmente un procedimiento de extracción selectiva de cationes por transferencia electroquímica según el que se separan un primer electrolito que contiene unos cationes y un segundo electrolito por una pared de separación, caracterizado por que se utiliza como pared de separación de estos electrolitos, una pared de transferencia tal como se ha definido anteriormente, y se asegura la transferencia de los cationes a través de dicha pared de transferencia generando una diferencia de potencial (ΔE) entre o bien un ánodo en el primer electrolito y un cátodo en el segundo electrolito, o bien entre un ánodo en el primer electrolito y dicha pared de transferencia, de manera que se provoque una intercalación de los cationes en la capa activa de la pared de transferencia en el lado del primer electrolito, una difusión de los cationes en la capa activa, y posteriormente su desintercalación en el segundo electrolito.

Breve descripción de las figuras

La invención se comprenderá mejor y surgirán otras particularidades y ventajas con la lectura de la descripción que sigue a continuación, haciendo referencia la descripción a los dibujos adjuntos entre los que:

- la figura 1 es una vista en sección de una pared de transferencia obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con la invención;
- la figura 2 es una vista de una instalación de construcción de una pared obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con la invención por sinterizado selectivo por láser;
- las figuras 3 y 4 son unas vistas esquemáticas de un montaje de ensayo para verificar la porosidad o la estanquidad de la pared de la figura 1;
- la figura 5 es un esquema de principio de un dispositivo de transferencia selectiva entre dos electrolitos.

Descripción detallada

Se forma una pared de transferencia 2 obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en un soporte 21 poroso de material sintético sobre el que se deposita una fina capa activa 22. La fabricación de la pared 2 estanca se efectúa en una primera fase de fabricación del soporte 21, y una segunda fase de aplicación de la capa activa 22 sobre el soporte 21. Se entiende por estanca la ausencia de transferencia detectable de una solución acuosa de un lado a otro de la capa activa expuesta a la solución, haciendo la pared las veces de contenedor de la solución.

Elaboración del soporte poroso

De soporte 21 se fabrica, en este modo de realización de la invención, por sinterizado selectivo por láser del polvo de polímero termoplástico.

Se han utilizado unos polvos que tienen una granulometría comprendida entre 1 y 120 μm , pero en los que lo esencial de la granulometría se centra entre 10 y 80 μm , incluso entre 40 y 75 μm . Los principales ensayos se han realizado con poliamida 6, poliamida 11 o poliamida 12.

El dispositivo 5 de sinterizado selectivo por láser comprende un depósito 52 de alimentación de polvo en el que se coloca el polímero en polvo, un rodillo 53 de aporte y de reparto de polvo, así como un láser 54. El láser es por ejemplo un láser de radiación infrarroja de potencia variable (10 a 60 W). El haz láser se dirige a través de un espejo 55 hacia la zona del polvo que se desea sinterizar, en una atmósfera preferentemente neutra, por ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno.

El procedimiento utiliza una plataforma 56 de fabricación calentada a una temperatura próxima a la temperatura de fusión del polímero elegido. En un modo de realización particular, la mezcla de polvo se calienta hasta una temperatura inferior en algunos grados Celsius a la temperatura de fusión del polímero, por ejemplo hasta una temperatura inferior en 1 a 10 $^{\circ}\text{C}$ a la temperatura de fusión del polímero considerado. La energía necesaria para la fusión se aporta a continuación por el láser 54.

En láser 54 traza la forma de la pared capa por capa y proporciona localmente, en cada estrato sucesivo de polvo, la energía térmica suficiente para llevar al polímero a una temperatura que implica su fusión al menos parcial, en la superficie de los granos. Los polvos no sinterizados aseguran naturalmente el soporte de las capas siguientes. La plataforma 56 de fabricación es móvil y desciende en el grosor de una capa (100 μm), asegurándose el desplazamiento de la pieza vertical por un pistón. Se extiende a continuación una nueva capa de polvo mediante el

rodillo 53 y el ciclo vuelve a comenzar para construir el soporte poroso capa por capa de abajo arriba. En lugar del rodillo 53, se podría utilizar igualmente otro sistema mecánico como por ejemplo un rascador.

5 Realizando la fusión de los polvos de manera parcial, los granos se aglomeran permaneciendo en la forma de granos y dejando unos poros entre ellos antes de solidificarse de nuevo. La densidad aparente de las muestras así realizadas, medida por la masa en volumen aparente sobre la base en volumen teórico de la materia de los poros, está comprendida entre el 40 y el 80 %. La tasa de porosidad corresponde está por tanto comprendida entre el 20 y el 60 %, teniendo la mayoría de las muestras una tasa de porosidad comprendida entre el 30 y el 50 %. Una inmersión del soporte en agua durante 15 minutos muestra que el soporte 21 absorbe agua y por tanto una parte de los poros están abiertos.

10 El grosor del soporte puede elegirse en función de las sollicitaciones mecánicas que debe resistir la pared, pero se han realizado con éxito unas muestras de 1 mm de grosor.

15 La validación de la permeabilidad del soporte se ha realizado con ayuda de papel de pH y del trazador OH^- de una solución de sosa a 0,05 mol/l es decir 2g/l en 50 % en volumen de agua y 50 % en volumen de etanol de la manera siguiente representada en el esquema de la figura 3: el soporte se deposita sobre el papel de pH; se vierte el trazador sobre el soporte; el viraje del papel de pH después de algunas segundos ha permitido confirmar una buena porosidad y permeabilidad del soporte porque el trazador ha atravesado el soporte.

20 Elaboración de la capa activa

La segunda fase de la fabricación de la pared consiste en el recubrimiento físico de una cara del soporte poroso 21. En el ejemplo que se muestra, el recubrimiento se realiza con una suspensión de fase de Chevrel, de fórmula Mo_6X_8 , siendo X un calcógeno, en un disolvente volátil. La capa activa se prepara a partir de compuestos en polvo de Mo_6S_8 o Mo_6Se_8 que constituyen la masa activa. Una adición de poli(cloruro de vinilideno), denominado PVDF en la nomenclatura internacional y en el presente documento a continuación, juega el papel de aglutinante.

25 Las fases Mo_6S_8 y Mo_6Se_8 son resultado de una síntesis cerámica tal como se describe por ejemplo en el documento WO 2012/010766, en las páginas 10 y 11 de la descripción.

30 Elaboración de la capa activa por recubrimiento

35 Caso de la matriz en fase de Chevrel

Se forma una suspensión constituida por el 95 % de fases de Chevrel en polvo y 5 % de PVDF en la 1-metil-2-pirrolidona, denominada NMP en lo que sigue, a razón de 0,95 g de la fase Mo_6S_8 o Mo_6Se_8 sólida, 0,05 g de PVDF disperso en 2 ml de NMP. El conjunto se somete a una agitación durante 2 horas.

40 El recubrimiento del soporte se efectúa aplicando la suspensión de Mo_6S_8 o Mo_6Se_8 NMP-PVDF sobre la superficie del soporte poroso con ayuda de un pincel para recubrirlo más uniformemente en toda la superficie. A continuación el conjunto se pone en torno durante 1 h para eliminar el disolvente NMP. En estas condiciones, la película de Mo_6S_8 o Mo_6Se_8 resultante se adhiere a la superficie del soporte 21 con unos grosores del orden de 80 μm . Además los ensayos de estanquidad se realizan de acuerdo con la figura 4, aplicando un ribete 6 a la muestra 2 alrededor de la capa activa 22 y vertiendo una solución de sosa de 2 g/l en agua/etanol en el depósito así constituido. La pared de transferencia 2 se deposita sobre el papel de pH, estando la capa activa 22 en la parte superior. Los ensayos confirman la buena oclusión de los poros del soporte poroso, debido a que el papel de pH no vira, incluso después de 6 horas. Unos ensayos de conductancia eléctrica demostraron un buen contacto eléctrico entre los granos.

45 Los diferentes ensayos han mostrado que la estanquidad se alcanza cuando el grosor de la capa activa es del orden de 80 μm .

50 Caso de la matriz de óxido de tipo $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$

55 Según otro ejemplo, la pared se fabrica teniendo como material activo una matriz de Li_xCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_3O_8 , LiNiO_2 , LiWO_3 o LiMnO_2 designados genéricamente por la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$. El principio de elaboración continúa siendo un recubrimiento del soporte poroso por una suspensión de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$.

60 La solución de recubrimiento se prepara a partir de una mezcla pulverulenta de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ que constituye el material activo en el 80 % en masa, de PVDF en el 10 % que juega el papel de aglutinante y de carbono en el 10 % que asegura la conductividad eléctrica. La mezcla se homogeniza íntimamente en un mortero

65 Se realiza una suspensión en la 1-metil-2-pirrolidona con una agitación durante 2 horas a razón de 1 gramo de mezcla de polvo para 2 ml de NMP.

El recubrimiento del soporte se efectúa aplicando sobre toda la superficie la suspensión de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z/\text{PVDF}/\text{grafito}$ en la NMP con ayuda de un pincel para recubrir lo más uniformemente toda la superficie. A continuación el conjunto se pone en el horno durante 1 h para eliminar el disolvente NMP. En estas condiciones la película de óxido resultante se adhiere a la superficie de soporte con unos grosores del orden de 80 μm . Además, los ensayos de estanquidad confirman la buena oclusión de los poros del soporte poroso. Unos ensayos de conductancia eléctrica demuestran un buen comportamiento eléctrico de la película.

Cualquiera que sea el tipo de matriz, para seguir los potenciales de la interfaz, es necesario implementar un contacto eléctrico alrededor de la pared con ayuda de laca de grafito 23. Se embadurna el contorno de la pared y se sobrepasa sobre la cara de la capa activa 22.

Procedimiento de transferencia selectivo

El esquema de la figura 5 muestra un dispositivo para implementar un procedimiento de transferencia selectivo utilizando unas paredes de transferencia obtenidas mediante el procedimiento según la invención. El dispositivo incluye un recipiente 1 que incluye dos compartimentos 11 y 12, adaptados para recibir un electrolito y separados por un tabique de separación 13 en el que se coloca una pared de transferencia 2, montada en el tabique 13 de manera estanca.

El dispositivo incluye también un ánodo A1 colocado en el primer compartimento 11 y un cátodo C2 colocado en el segundo compartimento 12. Se puede aplicar una diferencia de potencial ΔE entre el ánodo A1 y el cátodo C2 mediante unos medios conocidos en sí mismos, con el fin de imponer y de controlar una corriente i entre los electrolitos E1 y E2. El ánodo A1 es por ejemplo un electrodo de titanio platinado y el cátodo C2 es por ejemplo un electrodo metálico (en inoxidable, aluminio, cobre o titanio platinado) o en carbono vítreo.

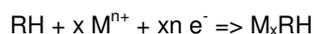
La capa activa 22 se coloca en el lado del primer compartimento 11, aunque el sistema funciona también cuando está en el lado del segundo compartimento 12. Un sistema de contacto móvil de resorte 44 asegura una conexión eléctrica con el contorno de la pared 2 recubierta de laca de grafito, y permite conectar ésta a un aparato de control, adaptado principalmente para medir el potencial de interfaz E_{i1} , E_{i2} de la pared de transferencia 2 con relación a los electrodos de referencia 33, 34 dispuestos respectivamente en cada compartimento 11, 12 del recipiente 1, como se ilustra en la figura 5.

La implementación del dispositivo se efectúa típicamente de la manera siguiente:

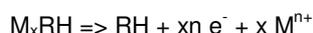
se rellenan los compartimentos 11 y 12 con el electrolito deseado, por ejemplo, y de manera en ningún caso limitativa, una solución de mezcla de cationes $M_{(i)}$ en concentración al menos igual a 10^{-3} mol/l como primer electrolito E1 en el primer compartimento 11, y 100 ml de Na_2SO_4 0,5 M como segundo electrolito E2 en el segundo compartimento 12, siendo $M_{(i)}$ uno o varios cationes metálicos, que se desea separar y designados respectivamente por M^{n+} , $M^{n'+}$, $M^{n''+}$. Se coloca el ánodo A1 en el primer compartimento 11 y el cátodo C2 en el segundo compartimento 12, y se conecta el contacto 44 de la pared con unos medios de control potenciométricos, conectados a los electrodos de referencia 33, 34 sumergidos en los electrolitos E1 y E2. De ese modo se pueden controlar los potenciales de interfaz y ajustar en consecuencia la intensidad entre el ánodo A1 y el cátodo C2 de manera que se obtenga una densidad de corriente que retorna a la superficie operacional de la pared de transferencia 2, o del conjunto de las paredes de transferencia dispuestas en paralelo, comprendida por ejemplo entre 2 y 200 A/m^2 .

Se establece un régimen de intensidad estática global entre el ánodo A1 y el cátodo C2. Se denomina RH, por red huésped, el material de la capa activa 22. En el funcionamiento electroquímico global del conjunto de los dos compartimentos, siendo el electrolito E1 una solución de origen a procesar que incluye una mezcla de los cationes de diferentes metales y de cargas idénticas o diferentes, M^{n+} , $M^{n'+}$, $M^{n''+}$ por ejemplo, y siendo el electrolito E2 una solución de valoración del metal M, se produce:

- la intercalación del catión M^{n+} en la interfaz de la capa activa 22 con el electrolito E1, según:



- la desintercalación de este mismo catión en la interfaz de la capa activa 22 con el electrolito E2 (solución de valoración de M^{n+} por ejemplo), que se efectúa recíprocamente según:



La movilidad del catión metálico en la red huésped permite de ese modo la transferencia del catión M^{n+} desolvatado de un medio a otro sin transferencia de ninguna otra especie química del uno o del otro de los compartimentos.

Se observará también de manera general que los electrolitos colocados en los dos compartimentos 11, 12 que incluyen el ánodo A1 y el cátodo C2 pueden ser diferentes, principalmente por la naturaleza de las sales de fondo,

por el nivel de acidez, por la presencia de complejantes, por la naturaleza de los disolventes, principalmente disolventes no acuosos orgánicos o minerales (DMSO, DMF, líquidos iónicos, electrolitos sólidos, etc.). Se puede efectuar de ese modo por ejemplo una transferencia iónica de un medio de sulfato a un medio de cloruro sin difusión de dicho medio.

5 Ejemplo 1
El soporte se realiza en poliamida 12, en varias muestras cuya porosidad está comprendida entre el 30 y el 50 % y el grosor es de $0,9 \pm 0,1$ mm. La capa activa se basa en LiMn_2O_4 y tiene un grosor del orden de 80 μm .

10 El primer electrolito E1 es una solución acuosa de sulfato de litio a 0,5 mol/l es decir 7 g/l de litio y de sulfato de sodio a 0,5 mol/l es decir 11,5 g/l de sodio.

15 El segundo electrolito es una solución de sulfato de sodio a 0,05 mol/l, es decir 7,8 g/l de sodio.

Se establece una corriente estable en intensidad a 110 A/m^2 . Se transfieren de ese modo selectivamente $28 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ de litio del primer al segundo electrolito con un rendimiento farádico del 94 %.

20 Ejemplo 2

El soporte se realiza en poliamida 12, en varias muestras cuya porosidad está comprendida entre el 30 y el 50 %. La capa activa se basa en Mo_6S_8 y tiene un grosor del orden de 80 μm .

25 El primer electrolito E1 es una solución acuosa de sulfato de cobalto 0,1 mol/l es decir 5,9 g/l de cobalto y de sulfato de níquel a 0,1 mol/l es decir 5,8 g/l de níquel.

El segundo electrolito es una solución acuosa de sulfato de sodio a 0,05 mol/l, es decir 2,3 g/l de sodio.

30 Se establece una corriente estable en intensidad a 70 A/m^2 . Se transfieren de ese modo $154 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ de cobalto del primer al segundo electrolito con un rendimiento farádico del 98 %. El níquel no se transfiere.

Ejemplo 3

35 El soporte se realiza en poliamida 12, en varias muestras cuya porosidad está comprendida entre el 30 y el 50 %. La capa activa se basa en fases de Chevrel de Mo_6Se_8 y tiene un grosor del orden de 80 μm .

El primer electrolito E1 es una solución acuosa de sulfato de cadmio a 1 mol/l es decir 1,12 g/l de cadmio y de sulfato de níquel a 1 mol/l es decir 59 g/l de níquel.

40 El segundo electrolito es una solución de sulfato de sodio a 0,05 mol/l, es decir 2,3 g/l de sodio.

Se establece una corriente estable en intensidad a 70 A/m^2 . Se transfieren de ese modo selectivamente $293 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ de cadmio del primer al segundo electrolito con un rendimiento farádico del 99 %. El níquel no se transfiere.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una pared de separación de electrolitos, según el que:

- 5 - se prepara una solución que comprende un material activo bajo la forma de polvo y adecuada para desarrollar unas reacciones de intercalación y de desintercalación para la transferencia selectiva de cationes a través de la pared (2), un aglutinante y un disolvente, y posteriormente
- 10 - se fabrica un soporte (21) de material poroso, siendo dicho soporte (21) de un grosor superior a 0,8 mm,
- se recubre la superficie de dicho soporte (21) con dicha solución, y
- se hace evaporar dicho disolvente para formar una capa activa (22) estanca sobre dicho soporte, siendo evaluada la estanquidad por la ausencia de transferencia detectable de una solución acuosa de un lado al otro de dicha capa activa expuesta a la solución durante una duración superior a 6 horas, haciendo la pared las veces de contenedor de la solución,
- 15 caracterizado por que el soporte se fabrica de material sintético termoplástico por fabricación aditiva de capas y sinterizado por láser selectivo de polímero en polvo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, según el que el polímero en polvo tiene una granulometría comprendida entre 1 y 120 μm .
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, según el que el polímero en polvo tiene una granulometría comprendida entre 10 y 80 μm .
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, según el que el polímero en polvo tiene una granulometría comprendida entre 40 y 75 μm .

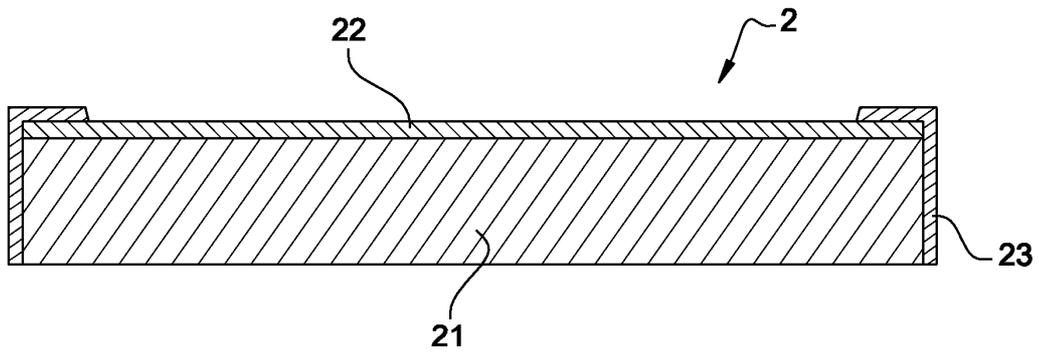


Fig. 1

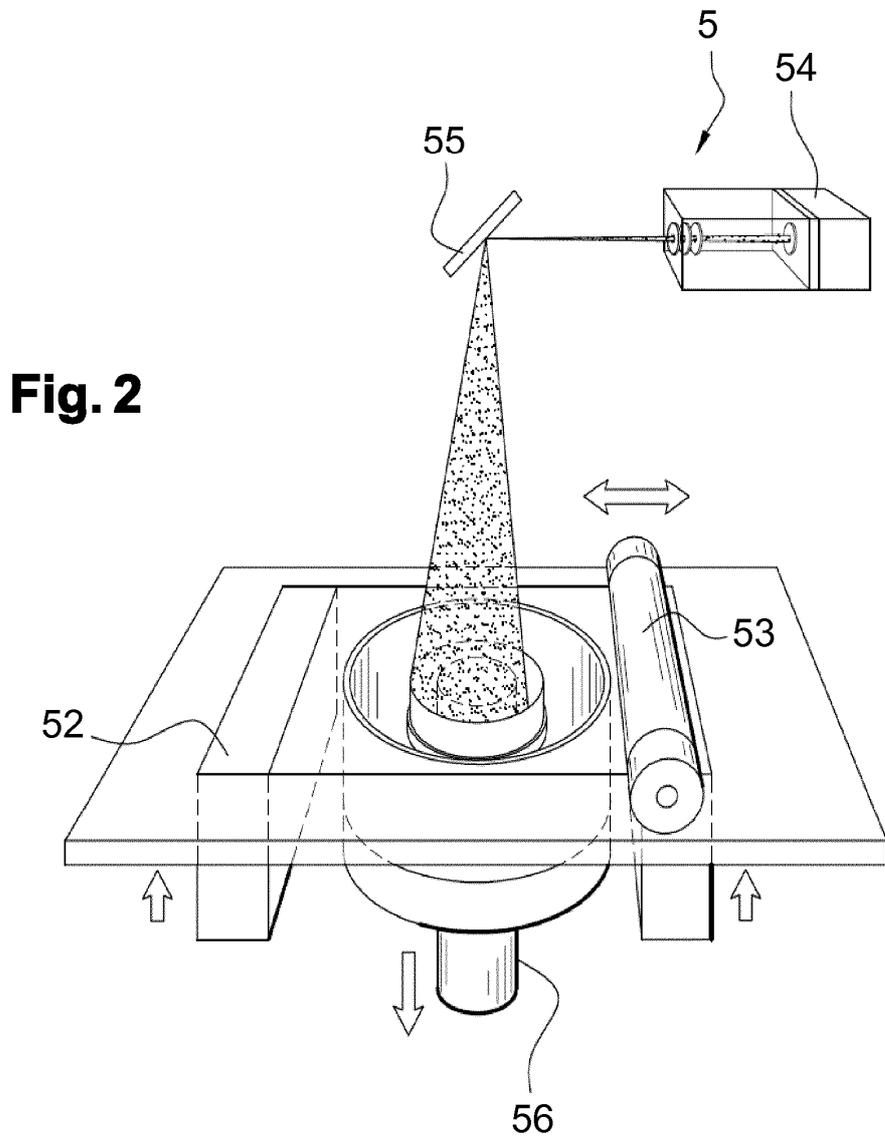


Fig. 2

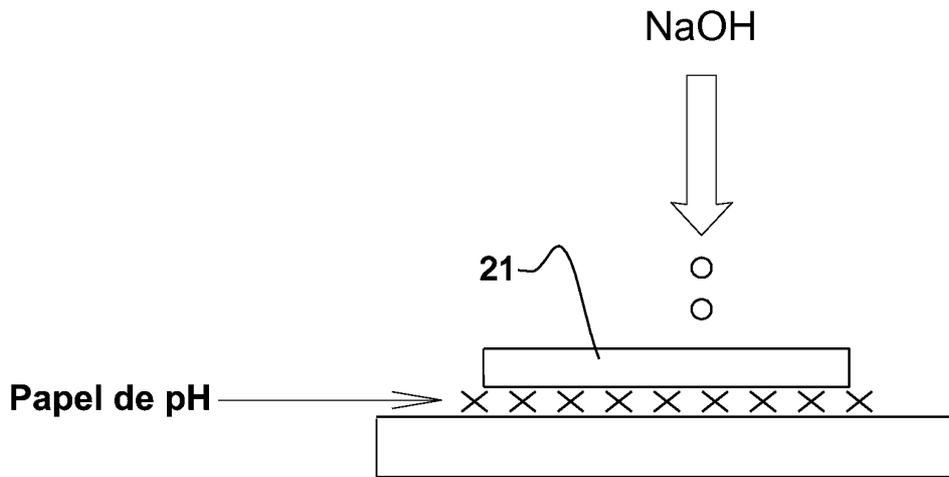


Fig. 3

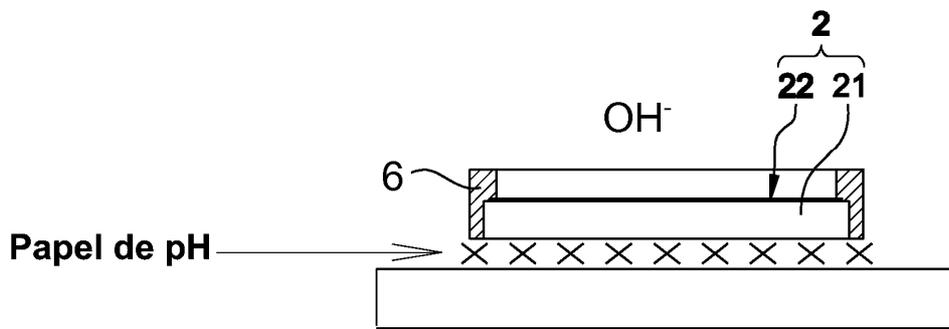


Fig. 4

