

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 79200445.9

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 11/06**
C 25 B 1/02

(22) Date de dépôt: 13.08.79

(30) Priorité: 24.08.78 FR 7824757

(43) Date de publication de la demande:
05.03.80 Bulletin 80/5

(84) Etats Contractants Désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

(71) Demandeur: Société Anonyme dite: SOLVAY & Cie
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)

(72) Inventeur: Nicolas, Edgard
Avenue de l'Exposition 41
B-1090 Bruxelles(BE)

(72) Inventeur: Bourgeois, Louis
Boulevard Louis Schmidt 4 (Boîte 6)
B-1040 Bruxelles(BE)

(74) Mandataire: Eischen, Roland
Solvay & Cie, Dept. de la Propriété Industrielle Rue de
Ransbeek 310
B-1120 Bruxelles(BE)

(54) Procédé pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin.

(57) L'invention a pour objet un procédé pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin.

Le procédé consiste à utiliser une cathode dont la surface active est constituée essentiellement d'un composé oxydé du type des spinelles.

Le procédé convient notamment pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium dans des cellules à diaphragme perméable.

EP 0 008 476 A1

- 1 -

Procédé pour la production électrolytique
d'hydrogène en milieu alcalin

Cas S.78/22La Société Anonyme dite : SOLVAY & Cie

La présente invention a pour objet un procédé pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin dans lequel l'hydrogène se dégage à la surface active d'une cathode.

5 Dans les procédés d'électrolyse, on cherche généralement à réduire jusqu'à une valeur aussi faible que possible les potentiels des réactions électrochimiques aux électrodes. C'est particulièrement le cas dans les procédés d'électrolyse dans lesquels on produit de l'hydrogène gazeux à la surface active d'une cathode, tels que les procédés d'électrolyse de l'eau, de solutions aqueuses d'acide
10 chlorhydrique et de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

Les cathodes utilisées jusqu'à présent en pratique pour l'électrolyse de l'eau ou du chlorure de sodium ont généralement consisté en plaques ou treillis d'acier doux.

15 Ainsi, dans la demande de brevet allemand 2 734 879 déposée le 3 août 1977 au nom de l'Etat d'Israël et publiée le 13 avril 1978, on propose de constituer des électrodes en des matériaux catalysant la décomposition du peroxyde d'hydrogène, qui consistent en des oxydes mixtes ayant la structure des spinelles et contenant du bore. On y signale que de tels matériaux peuvent aussi convenir pour la pro-
20 duction électrolytique d'hydrogène gazeux en milieu alcalin.

- 2 -

L'incorporation de bore dans de tels matériaux constitue une opération difficile et coûteuse, nécessitant un traitement à très haute température, généralement de l'ordre de 900°C. Les cathodes, surtout lorsqu'elles consistent en plaques minces ou en treillis, peuvent
 5 difficilement supporter des températures aussi élevées sans subir des déformations locales, nuisibles au bon fonctionnement des cellules d'électrolyse.

La présente invention vise à produire de l'hydrogène en milieu alcalin par dégagement à la surface de cathodes dont la fabrication ne
 10 comporte pas les inconvénients de celle des cathodes décrites ci-dessus et qui présentent des propriétés, et notamment une surtension au dégagement d'hydrogène, aussi favorables que celles des cathodes précitées. De plus, les cathodes utilisées selon l'invention présentent une durée de service particulièrement favorable.

15 L'invention concerne dès lors un procédé pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin dans lequel l'hydrogène se dégage sous forme gazeuse à la surface active d'une cathode et dans lequel on met en oeuvre une cathode dont la surface active est constituée essentiellement de composés oxydés du type des spinelles.

20 On a constaté, en effet, qu'utilisés pour constituer la surface active d'une cathode pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin, les composés oxydés du type des spinelles qui sont exempts de bore, présentent, toutes autres choses étant égales, une surtension au dégagement d'hydrogène au moins comparable et même,
 25 parfois, inférieure à celle de ces mêmes composés oxydés contenant du bore proposés dans la demande de brevet allemand 2 734 879 susdite.

En conformité avec la définition qui en est généralement donnée dans la littérature (Structural Inorganic Chemistry - A.F. Wells - Oxford University Press - 1962 - pages 487 à 490 ; Crystal Structures
 30 of Minerals - Bragg et Claringbull - Bell and Sons Ltd - 1965 - pages 102 à 106) les composés oxydés du type des spinelles, utilisés selon l'invention, sont des composés minéraux de formule générale $M^{II}M^{III}_2O_4$, où M^{II} désigne un élément métallique bivalent ou plusieurs éléments métalliques bivalents et M^{III} désigne un élément métallique trivalent
 35 ou plusieurs éléments métalliques trivalents. Ces composés oxydés adoptent généralement la structure cristallographique du spinelle

proprement dit MgAl_2O_4 . Ces composés oxydés du type des spinelles présentent une maille cristalline caractérisée par un assemblage cubique compact de 32 atomes d'oxygène ; la répartition des atomes des métaux M^{II} et M^{III} dans la maille est telle que 8 atomes métalliques sont disposés aux centres de 8 tétraèdres dont les sommets sont
 5 occupés par 4 atomes d'oxygène et 16 autres atomes métalliques sont disposés aux centres de 16 octaèdres dont les sommets sont occupés par 6 atomes d'oxygène. Les composés oxydés du type des spinelles peuvent être répartis en deux groupes distincts.

Dans l'un de ces groupes, appelé groupe de structure normale,
 10 les 8 atomes métalliques qui occupent les centres des 8 tétraèdres sont tous des atomes du métal bivalent M^{II} , les 16 autres atomes métalliques étant tous des atomes du métal trivalent M^{III} . Les composés oxydés de formules générales $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ (où M^{II} désigne Mg, Mn, Fe, Co ou Zn), $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (où M^{II} désigne Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn),
 15 ZnFe_2O_4 , Mn_3O_4 , et Co_3O_4 appartiennent tous à ce groupe de structure normale.

Dans l'autre groupe appelé groupe de structure inverse, ce sont 8 atomes de métal trivalent M^{III} , qui occupent les centres des huit tétraèdres, les centres des 16 octaèdres étant occupés par moitié par
 20 les 8 atomes restants de métal trivalent M^{III} et, par moitié, par les 8 atomes de métal bivalent M^{II} . Les composés de formules générales $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$, où M^{II} désigne un métal bivalent choisi parmi Mg, Fe, Co, Ni et Cu appartiennent généralement à ce groupe de structure inverse.

Selon l'invention, on peut utiliser indifféremment des composés
 25 oxydés de structure normale, des composés oxydés de structure inverse et des composés oxydés qui présentent une structure intermédiaire entre la structure normale et la structure inverse, tels que, par exemple, le composé de formule générale NiAl_2O_4 , dans lequel 38 % environ des atomes d'aluminium occupent les centres de tétraèdres.

Des exemples de composés oxydés convenant bien pour être
 30 utilisés selon l'invention sont ceux de formule générale $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ où M^{II} désigne un métal bivalent ou plusieurs métaux bivalents choisis parmi le fer, le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt, le magnésium, le cadmium et le cuivre, et où M^{III} désigne un métal
 35 trivalent ou plusieurs métaux trivalents choisis parmi l'aluminium, le fer, le chrome, le manganèse, le vanadium, le titane, le cobalt et le gallium.

- 4 -

Selon l'invention, on préfère utiliser des composés oxydés qui contiennent un métal M^{III} choisi parmi le fer, le chrome, le manganèse, le nickel et le cobalt, et, plus particulièrement, des composés de formule générale $M^{II}M^{III}_2O_4$, dans lesquels M^{II} et M^{III} sont identiques, le métal se trouvant respectivement à l'état bivalent et trivalent. La magnétite, de formule générale Fe_3O_4 (ou $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$) est le composé conduisant aux meilleurs résultats lorsque les cathodes sont utilisées en présence de solutions aqueuses d'hydroxyde de métal alcalin telles que les lessives caustiques et les saumures caustiques obtenues par électrolyse de saumures de chlorure de sodium respectivement en cellules d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective et en cellules d'électrolyse à diaphragme perméable.

On entend par membrane à perméabilité sélective, un séparateur mince, non poreux, séparant les anodes des cathodes et comprenant une matière échangeuse d'ions. Des exemples de membranes à perméabilité sélective, convenant pour des cellules d'électrolyse de saumure, comprennent des membranes cationiques contenant des groupes SO_3^- et résultant de la copolymérisation du tétrafluoréthylène et du perfluorvinyléther sulfoné, telles que les membranes connues sous le nom NAFION et vendues par E.I. du Pont de Nemours & Co.

On entend par diaphragme, une cloison perméable à l'électrolyte, en un matériau inerte, séparant les anodes des cathodes. Des exemples de diaphragmes connus comprennent des diaphragmes en amiante, tels que ceux décrits dans les brevets Etats-Unis 1 855 497, du 7 mai 1928, de Stuart et belge 773 918 du 14 octobre 1971, au nom de la Demanderesse, des feuilles poreuses formées d'un mélange d'amiante et d'un polyélectrolyte telles que celles décrites et revendiquées dans le brevet luxembourgeois 74 835 du 26 avril 1976, au nom de la Demanderesse et des feuilles poreuses en polytétrafluoréthylène, telles que celles décrites dans les brevets belges 794 889 du 2 février 1973, 817 675, 817 676 et 817 677 du 15 juillet 1974, au nom de Imperial Chemical Industries Limited.

La surface active des cathodes utilisées selon l'invention peut contenir en plus des composés oxydés du type des spinelles, des substances étrangères, par exemple à l'état de traces, pour autant que

- 5 -

celles-ci n'affectent pas les propriétés des composés oxydés qui sont essentielles pour le procédé selon l'invention.

On peut faire usage de toute technique connue en soi pour fabriquer les cathodes utilisées selon l'invention. Celles-ci peuvent par exemple consister en blocs massifs obtenus par frittage d'une poudre du composé oxydé.

Dans une forme de réalisation particulière, on peut utiliser une cathode consistant en un support métallique, par exemple une plaque métallique, portant le composé oxydé sur une partie au moins de sa surface. Le support métallique peut être en n'importe quel métal ou alliage résistant aux conditions chimiques et/ou thermiques auxquelles la cathode est soumise. Dans le cas particulier où la cathode est destinée à équiper une cellule à diaphragme perméable ou à membrane à perméabilité sélective pour l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, le support métallique consiste avantageusement en une plaque en acier, généralement une plaque ajourée. La plaque ajourée peut par exemple avoir un profil sensiblement plan dans le cas d'une cathode destinée à équiper une cellule du type de celles décrites, à titre d'exemples, dans les brevets français 2 164 623 du 12 décembre 1972 et 2 230 411 du 27 mars 1974, au nom de la Demanderesse.

En variante, la plaque perforée peut avoir un profil ondulé dans le cas où la cathode est destinée à une cellule d'électrolyse du type de celles décrites, à titre d'exemple, dans les brevets français 2 223 083 du 28 mars 1973 et 2 248 335 du 14 octobre 1974, au nom de la Demanderesse.

On peut faire usage de toute technique connue en soi pour former ou appliquer le composé oxydé sur le support métallique. Dans le cas d'un composé de formule générale M_3O_4 , tel que la magnétite on peut utiliser un support en ce métal M et le chauffer superficiellement en atmosphère oxydante contrôlée, par exemple dans un four ou au contact d'une flamme oxydante.

On peut aussi, en variante, disperser une poudre du composé oxydé dans un liquide approprié contenant un liant et appliquer une ou plusieurs couches de la suspension liquide ainsi obtenue sur le

- 6 -

support, par exemple par badigeonnage, trempage ou pulvérisation, puis chauffer éventuellement, par la suite, le support enduit pour fondre le liant et en enrober les particules du composé oxydé.

On préfère toutefois appliquer le composé oxydé sur le support
5 métallique par une technique de projection dans un jet de plasma. A cet effet, diverses variantes d'exécution sont possibles. On peut notamment projeter directement le composé oxydé à l'état finement divisé dans le jet de plasma, en atmosphère inerte telle qu'une atmosphère d'argon.

10 En variante, on peut aussi projeter le métal ou les métaux entrant dans la composition du composé oxydé, à l'état finement divisé dans un jet de plasma, en atmosphère oxydante contrôlée.

Selon une autre variante de la technique de projection par plasma, on projette le métal ou les métaux entrant dans la composition
15 du composé oxydé, à l'état finement divisé dans un jet de plasma en atmosphère inerte (par exemple de l'argon), puis on chauffe le support ainsi revêtu en atmosphère oxydante contrôlée pour y former le composé oxydé.

La couche du composé oxydé sur le support métallique possède en
20 général une épaisseur suffisante pour résister à l'usure par abrasion au contact de l'hydrogène gazeux et des électrolytes qui circulent à son contact pendant l'électrolyse. D'une manière générale, il est souhaitable que l'épaisseur de la couche du composé oxydé sur le support métallique soit d'au moins 0,5 micron de préférence d'au moins
25 5 microns. Dans le cas où la couche est obtenue par projection métallique dans un jet de plasma, comme décrit plus haut, on obtient de bons résultats avec une épaisseur de l'ordre d'environ 100 microns.

L'invention trouve une application particulièrement intéressante dans les cellules à diaphragme perméable et à membrane à perméabilité
30 sélective pour l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, telles que celles décrites, à titre d'exemple, dans les brevets français 2 164 623 du 12 décembre 1972, 2 223 083 du 28 mars 1973, 2 230 411 du 27 mars 1974, 2 248 335 du 14 octobre 1974 et dans la demande de brevet français 77.11 370 du 12 avril 1977, tous au nom de la
35 Demanderesse.

- 7 -

L'intérêt de l'invention va ressortir de la description des exemples d'application suivants, qui sont donnés exclusivement à titre illustratif.

5 Dans chacun des exemples qui vont suivre, on a procédé à l'électrolyse d'une saumure aqueuse contenant 255 g de chlorure de sodium par kg, dans une cellule de laboratoire à électrodes verticales, séparées par un diaphragme en amiante.

La cellule, de forme cylindrique, comprenait une anode formée d'une plaque circulaire en titane, percée de fentes verticales et
10 revêtue d'un matériau actif de cristaux mixtes, constitués de 50 % en poids de bioxyde de ruthénium et 50 % en poids de bioxyde de titane.

La cathode a consisté en une structure métallique circulaire en treillis, dont la forme a été identique dans chaque exemple, mais dont la constitution a varié d'un exemple à l'autre.

15 La surface globale de chaque électrode de la cellule était égale à 113 cm^2 , et la distance entre l'anode et la cathode a été fixée à 5 mm.

Le diaphragme a été appliqué sur la face de la cathode, orientée vers l'anode au départ d'une suspension d'amiante dans une saumure
20 caustique, puis chauffé pendant 16 heures à 90°C , en appliquant la technique décrite dans la demande de brevet luxembourgeois 77.996 du 19 août 1977, au nom de la Demanderesse. Le grammage du diaphragme résultant était de $1,3 \text{ kg/m}^2$ de cathode.

Dans chaque exemple, on a procédé à l'électrolyse de la saumure
25 précitée dans la cellule, à 85°C , sous une densité de courant de 2 kA par mètre carré d'anode, et on a réglé le débit de saumure introduite dans la chambre anodique, pour que la saumure caustique sortant de la chambre cathodique contienne environ 100 g d'hydroxyde de sodium et 140 g de chlorure de sodium par kg. On a mesuré périodiquement le
30 potentiel de la cathode, au moyen de la méthode de mesure au capillaire de Luggin, relié à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) (Modern Electrochemistry, Bockris and Reddy, Plenum Press, 1970, vol.2, p. 890 et 891).

Exemple 1

35 La cathode a consisté en un treillis en acier doux qui a successivement été décapé au moyen d'acide chlorhydrique passivé au formol,

- 8 -

puis chauffé jusqu'à 750°C, au contact d'une flamme oxydante produite par un bec bunsen de laboratoire, alimenté en gaz de la ville de Bruxelles. Le traitement a été poursuivi pendant un temps suffisant pour former à la surface du treillis d'acier, une couche de magnétite de 10 microns d'épaisseur, environ.

On a consigné, au tableau I, l'évolution du potentiel cathodique de la cathode ainsi obtenue, pendant l'électrolyse.

TABLEAU I

Durée de l'électrolyse (jours)	Potentiel cathodique (V/ECS)
3	- 1,26
40	- 1,26
70	- 1,26
120	- 1,26

Exemple 2

Dans le présent essai, la cathode utilisée a consisté en un treillis en acier doux, identique à celui de l'essai de l'exemple 1, qui a été successivement décapé à l'acide chlorhydrique passivé au formol, puis revêtu d'une couche de magnétite par projection d'une poudre de magnétite dans un jet de plasma, en atmosphère inerte. Le diamètre moyen des grains de la poudre de magnétite était de 8 microns environ, et la quantité de magnétite mise en oeuvre a été réglée pour obtenir sur la cathode, un revêtement de magnétite de 250 microns environ.

On a mentionné au tableau II l'évolution du potentiel de la cathode pendant l'électrolyse.

- 9 -

TABLEAU II

Durée de l'électrolyse (jours)	Potentiel cathodique (V/ECS)
3	-1,25
40	-1,25
70	-1,25
90	-1,25

Exemple 3

Dans cet essai, on a utilisé, pour fabriquer la cathode, un treillis en acier doux, identique à celui des exemples précédents, décapé à l'acide chlorhydrique passivé au formol. Le treillis décapé

5 a ensuite été revêtu de dix couches successives de cristaux mixtes d'oxyde de nickel et d'oxyde de cobalt, ayant la structure des spinelles, de formule générale NiCo_2O_4 . Pour appliquer chacune des couches, le treillis, préalablement chauffé à 250°C, a été immergé dans

10 une solution 0,1 molaire de nitrate de nickel et 0,2 molaire de nitrate de cobalt dans du butanol, puis chauffé à l'air pendant 10 minutes à 250°C. Après l'application de la dixième couche du revêtement, le treillis revêtu a été chauffé à l'air pendant 16 heures à 350°C, puis refroidi à température ambiante.

On a consigné au tableau III l'évolution du potentiel de la

15 cathode ainsi obtenue, pendant l'électrolyse.

TABLEAU III

Durée de l'électrolyse (jours)	Potentiel cathodique (V/ECS)
3	-1,29
10	-1,30
20	-1,34

Exemple 4

A titre comparatif, on a utilisé une cathode antérieure à l'invention, constituée d'un treillis en acier doux, identique à celui des exemples 1 et 2, et qui a uniquement été décapé par traitement à l'acide chlorhydrique passivé au formol, puis monté tel quel dans la cellule.

Le Tableau IV mentionne l'évolution du potentiel de la cathode pendant l'électrolyse.

TABLEAU IV

Durée de l'électrolyse (jours)	Potentiel cathodique (V/ECS)
3	-1,41
40	-1,41
70	-1,45

Une comparaison des résultats des exemples 1, 2 et 3 (confor mes à l'invention) , avec ceux de l'exemple 4 (antérieur à l'invention) fait apparaître immédiatement le progrès apporté par l'invention en ce qui concerne le rendement énergétique des cellules d'électrolyse.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin dans lequel l'hydrogène se dégage sous forme gazeuse à la surface active d'une cathode, caractérisé en ce que l'on met en
5 oeuvre une cathode dont la surface active est constituée essentiellement de composés oxydés du type des spinelles.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé oxydé répond à la formule $M^{II}M^{III}_2O_4$ dans laquelle le métal bivalent M^{II} est choisi parmi le fer, le zinc, le manganèse, le nickel,
10 le cobalt, le magnésium, le cadmium et le cuivre et le métal trivalent M^{III} est choisi parmi le fer, le chrome, le manganèse, le nickel et le cobalt.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal bivalent M^{II} et le métal trivalent M^{III} sont identiques.

15 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé oxydé est de la magnétite.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une cathode où le composé oxydé est appliqué sur un support métallique.

20 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support métallique est une plaque ajourée.

7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le composé oxydé est un composé obtenu par projection de métal dans un jet de plasma sur le support métallique en atmosphère oxydante.

25 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de composé oxydé est au moins égale à 5 microns.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est appliqué à l'électrolyse de solutions
30 aqueuses d'halogénures de métaux alcalins.

0008476

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 79 20 0445

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>US - A - 3 977 958 (CALDWELL)</u>		C 25 B 11/06 C 25 B 1/02
A	<u>US - A - 3 329 594 (ANTHONY)</u>		
A	<u>FR - A - 2 112 388 (PPG IND.)</u>		
A	<u>FR - A - 2 183 085 (TDK ELEC-TRONICS)</u>		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 25 B 11/06 C 25 B 1/02
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
 Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 28-11-1979	Examineur NGUYEN THE NGHIEP