

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **84200825.2**

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 B 11/06**

(22) Date de dépôt: **12.06.84**

(30) Priorité: **20.06.83 FR 8310285**

(43) Date de publication de la demande:
23.01.85 Bulletin 85/4

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

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

(72) Inventeur: **Nicolas, Edgard**
Potaardestraat, 23
B-1860 Meise-Eversem(BE)

(72) Inventeur: **Merckaert, Louis**
Avenue d'Itterbeek, 166
B-1070 Bruxelles(BE)

(54) **Procédé de fabrication d'une électrode pour procédés électrochimiques et cathode pour la production électrolytique d'hydrogène.**

(57) On enduit un substrat conducteur de l'électricité avec un matériau contenant une poudre non frittée d'un métal actif pour la réduction électrochimique des protons et de la silice colloïdale et on chauffe ledit matériau sur le substrat, successivement en atmosphère oxydante puis en atmosphère réductrice.

L'électrode trouve une utilisation comme cathode pour la production électrolytique d'hydrogène en milieu alcalin.

Procédé de fabrication d'une électrode pour procédés
électrochimiques et cathode pour la production
électrolytique d'hydrogène

Cas S.83/15

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une électrode pour procédés électrochimiques.

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 particu-
5 lièrement 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 chlorhydrique et de solutions aqueuses de chlorure de
10 sodium.

Les cathodes les plus couramment utilisées jusqu'à présent pour l'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses de chlorure de sodium ou de potassium ont généralement consisté en des plaques ou des treillis d'acier doux. Ces cathodes connues présentent en
15 effet l'avantage d'une mise en oeuvre aisée et d'un faible coût. La surtension au dégagement d'hydrogène sur ces cathodes connues en acier est toutefois relativement élevée, ce qui grève le coût des procédés d'électrolyse. Les cathodes en acier présentent le désavan-
tage supplémentaire d'être le siège d'une corrosion progressive au
20 contact des solutions aqueuses concentrées d'hydroxyde de sodium, telles qu'elles sont généralement obtenues dans les cellules d'élec-
trolyse à membrane à perméabilité sélective.

Pour améliorer le rendement énergétique des procédés d'électro-
lyse, on a proposé des cathodes obtenues en appliquant, sur un
25 support en acier ou en nickel, un enduit formé d'une poudre de nickel mélangée à un polysilicate et en soumettant ensuite la
poudre de nickel à un frittage en atmosphère réductrice, à une
température supérieure à 760°C (Journal of the Electrochemical
Society, vol.128, N°4, avril 1981 - D.E.HALL : "Electrodes for
30 alkaline water electrolysis", pages 740 à 746).

Dans le brevet US-A-4 362 647 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY), on a proposé des cathodes obtenues en soumettant une plaque de nickel ou une poudre de nickel frittée sur un support conducteur, à deux traitements thermiques consécutifs, respectivement
5 une oxydation à une température supérieure à 800°C et une réduction à une température comprise entre 300 et 600°C. Dans ce procédé connu, l'oxydation est habituellement réalisée à une température comprise entre 900 et 1000°C.

Comparées aux électrodes formées de plaques en acier ou en
10 nickel telles quelles, ces cathodes connues permettent en général une amélioration du rendement énergétique des procédés d'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses de chlorure de sodium.

L'invention vise à fournir un procédé de fabrication d'électrodes qui, lorsqu'elles sont utilisées comme cathodes dans des procédés
15 d'électrolyse où on génère de l'hydrogène, permettent d'améliorer davantage encore le rendement énergétique du procédé d'électrolyse.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une électrode pour procédés électrochimiques, selon lequel on enduit un substrat conducteur de l'électricité avec un matériau
20 contenant une poudre d'au moins un métal actif pour la réduction électrochimique des protons et on chauffe ledit matériau sur le substrat, successivement en atmosphère oxydante puis en atmosphère réductrice; selon l'invention, on met en oeuvre un matériau dans lequel le métal actif précité est à l'état d'une poudre non frittée,
25 associée à de la silice colloïdale.

Dans le procédé selon l'invention, le métal actif sélectionné doit être un métal qui puisse être oxydé par chauffage en atmosphère oxydante, et dont l'oxyde puisse être réduit à l'état métallique solide par chauffage en atmosphère réductrice. La sélection du
30 métal actif dépend par ailleurs de la destination de l'électrode. Dans le cas où celle-ci est destinée à servir de cathode pour la production électrolytique d'hydrogène dans un procédé d'électrolyse, on le sélectionne avantageusement parmi le cobalt, le fer, le manganèse et le nickel.

Le substrat peut être réalisé en tout matériau conducteur de l'électricité compatible avec le métal actif et les traitements d'oxydation et de réduction mis en oeuvre. Par exemple, dans le cas où le métal actif est sélectionné parmi le cobalt, le fer, le manganèse et le nickel, on peut avantageusement choisir le matériau du substrat parmi ces métaux et leurs alliages.

Le substrat peut avoir n'importe quelle forme appropriée avec la destination de l'électrode. Il peut être, par exemple, une plaque pleine ou ajourée, un fil, un treillis ou un empilage de billes. Il peut présenter un état de surface lisse, un état de surface rugueux étant toutefois préféré. Il peut éventuellement être lié à un support sous-jacent en un matériau différent, par exemple un matériau meilleur conducteur de l'électricité tel que du cuivre ou de l'aluminium.

Le chauffage en atmosphère oxydante a pour fonction d'oxyder le métal actif. Le choix de la température, de l'atmosphère et du temps de chauffage dépend du métal actif sélectionné et doit dès lors être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire. A l'issue du chauffage en atmosphère oxydante, le métal actif est à l'état d'oxyde métallique.

Le chauffage en atmosphère réductrice a pour fonction de réduire cet oxyde métallique jusqu'à l'état de métal. Le choix des conditions du chauffage dépend également du métal actif sélectionné.

Selon l'invention, le matériau de l'électrode que l'on soumet au chauffage en atmosphère oxydante contient la poudre de métal actif à l'état non fritté, associée à de la silice colloïdale. Ainsi, selon une première caractéristique du procédé selon l'invention, on évite exprèssement de fritter la poudre de métal actif avant de chauffer le matériau en atmosphère oxydante. Il est souhaitable d'utiliser une poudre de métal actif aussi fine que possible. En règle générale, on utilise une poudre dans laquelle le diamètre moyen des particules n'excède pas 50 microns et de préférence 30 microns. Des poudres qui conviennent généralement bien sont celles dans lesquelles le diamètre moyen des particules

est compris entre 1 et 25 microns, plus spécialement celles de diamètre moyen inférieur à 20 microns.

Selon la seconde caractéristique du procédé selon l'invention, la poudre de métal actif est associée à de la silice colloïdale.

5 La quantité optimum de silice colloïdale à mettre en oeuvre dépend de divers facteurs, notamment de la nature du métal actif et de sa granulométrie. En général, on utilise une quantité pondérale relative de silice colloïdale dans le matériau, comprise entre 0,5 et 10 % du poids de métal actif, les quantités comprises entre 0,8 et 4 % de ce poids étant préférées.

Dans le procédé selon l'invention, la silice colloïdale peut être mise en oeuvre à l'état d'un gel que l'on mélange tel quel à la poudre de métal actif pour former le matériau précité.

Selon une forme d'exécution spécialement avantageuse du procédé
15 selon l'invention, on disperse la poudre de métal actif dans une solution de silice colloïdale, de préférence aqueuse, pour former le matériau précité que l'on applique alors tel quel, à l'état d'une suspension liquide, sur le substrat par tout moyen approprié, par exemple par trempage du substrat dans la suspension, par enduc-
20 tion à la brosse ou au rouleau ou par pulvérisation. Dans cette forme de réalisation de l'invention, la concentration maximum admissible en silice de la suspension est imposée par la nécessité de réaliser une solution de silice colloïdale stable. Elle dépend de divers facteurs, en particulier de la concentration de la suspen-
25 sion en métal actif et de la présence éventuelle d'additifs tels que des stabilisants de la solution colloïdale ou des épaississants. En règle générale, dans le cas de solutions aqueuses, il convient que la teneur en silice de la solution colloïdale n'excède pas 30 % en poids, des valeurs comprises entre 3 et 28 % et plus spécialement
30 entre 10 et 25 % étant souhaitées.

La poudre de métal actif peut être dispersée dans la solution de silice colloïdale telle quelle et la suspension résultante appliquée sur le substrat. En général, il est souhaitable de diluer la solution de silice colloïdale avec de l'eau avant d'y
35 disperser la poudre de métal actif, de manière à faciliter cette

dispersion et à conférer à la suspension une viscosité compatible avec une bonne enduction du substrat. La quantité optimum d'eau de dilution est variable selon la granulométrie de la poudre de métal actif, la quantité relative de métal actif additionnée à la solution
5 de silice colloïdale et la viscosité recherchée. En pratique, on obtient de bons résultats en mettant en oeuvre une quantité d'eau de dilution telle que la teneur pondérale en métal actif de la suspension aqueuse résultante soit comprise entre 10 et 80 %, de préférence 15 et 60 %, les teneurs comprises entre 20 et 50 % étant
10 spécialement avantageuses.

Suivant une variante de la forme de réalisation de l'invention, qui vient d'être décrite, il est avantageux de soumettre le matériau précité à un séchage sur le substrat, avant de le chauffer en atmosphère oxydante, le séchage ayant pour fonction d'évacuer au
15 moins la majeure partie de l'eau de la solution colloïdale. Dans cette variante de l'invention, on règle avantageusement le séchage pour qu'à l'issue de celui-ci la teneur en eau du matériau n'excède pas 10 %, de préférence 5 % du poids du matériau. Pendant le séchage, il convient d'éviter un frittage de la poudre de métal
20 actif.

Dans une autre variante de la forme de réalisation de l'invention, qui vient d'être décrite, on met en oeuvre une solution de silice colloïdale qui contient en outre des ions du lithium à titre d'agent stabilisant. Dans cette variante de l'invention, les ions
25 du lithium peuvent être introduits par tout moyen approprié dans la solution de silice colloïdale, de préférence à l'état d'hydroxyde de lithium. La teneur en ions du lithium dans la solution colloïdale est de préférence réglée de manière à y réaliser un rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{LiO}_2$ compris entre 3 et 25, de préférence 4 et 10. Des solu-
30 tions de silice colloïdale convenant spécialement bien dans le cadre de l'invention sont celles décrites dans le brevet US-A-2 668 149 (DU PONT).

Dans le procédé selon l'invention, le chauffage en atmosphère oxydante et le chauffage en atmosphère réductrice sont de préférence
35 opérés à des températures pour lesquelles on ne provoque pas une fusion ni un frittage de la poudre métallique.

A titre d'exemple, dans le cas où le métal actif est sélectionné parmi le cobalt, le fer, le manganèse et le nickel, le chauffage en atmosphère oxydante peut être opéré dans de l'air, de préférence à une température n'excédant pas 850°C et le chauffage en atmosphère réductrice peut être opéré dans de l'hydrogène à une température n'excédant pas 600°C. Des températures de travail qui conviennent bien sont celles comprises entre 600 et 800°C, et plus spécialement entre 700 et 760°C, pour le chauffage en atmosphère oxydante et celles comprises entre 300 et 500°C, et plus spécialement entre 350 et 450°C, pour le chauffage en atmosphère réductrice.

L'électrode obtenue à l'issue du chauffage en atmosphère réductrice peut généralement, après refroidissement, être utilisée telle quelle, dans le procédé électrochimique auquel elle est destinée.

On préfère toutefois, selon une forme d'exécution particulière de l'invention, soumettre l'électrode à un traitement d'oxydation à l'issue du chauffage en atmosphère réductrice. Ce traitement d'oxydation peut être opéré à l'air ambiant et il est de préférence exécuté à une température supérieure à la température ambiante mais n'excédant pas la température maximum du chauffage en atmosphère réductrice. Un moyen pratique de la réaliser consiste à refroidir l'électrode en présence d'air à l'issue du chauffage en atmosphère réductrice.

Dans une autre forme d'exécution du procédé selon l'invention, on applique sur l'électrode, à l'issue du chauffage en atmosphère réductrice, un revêtement contenant un métal sélectionné parmi le chrome, le molybdène, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le lanthane et les éléments des terres rares.

Toutes autres choses restant égales, cette forme d'exécution de l'invention permet un gain supplémentaire de tension électrique dans les procédés électrochimiques, et spécialement dans les procédés d'électrolyse.

Dans la mise en oeuvre de cette forme d'exécution de l'invention, le métal du revêtement peut être appliqué sur l'électrode par

tout moyen approprié, par exemple par une technique de projection dans un jet de plasma. Dans le cas où le métal du revêtement est sélectionné parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, on peut
5 utilement mettre en oeuvre un dépôt par procédé électrolytique. A cet effet, il s'est avéré spécialement avantageux de réaliser le dépôt électrolytique du métal sélectionné, dans un électrolyte contenant des ions dudit métal, où l'électrode est le siège d'une réduction électrolytique de protons.

10 Selon une variante intéressante de cette forme d'exécution de l'invention, pour appliquer le métal du revêtement sur l'électrode, on y dépose d'abord une couche d'un composé thermodécomposable dudit métal, puis on soumet ledit composé à un traitement thermique de décomposition en sorte de libérer un oxyde dudit métal, et on
15 chauffe ensuite l'oxyde en atmosphère réductrice. Cette variante de cette forme d'exécution du procédé selon l'invention trouve une application spécialement intéressante dans le cas où le métal du revêtement est sélectionné parmi le lanthane et les éléments des terres rares. Dans cette variante, le composé thermodécomposable
20 peut être tout composé qui, par chauffage en atmosphère contrôlée, libère un oxyde du métal sélectionné pour le revêtement. Il peut être, par exemple, un nitrate, un sulfate, un phosphate, un chlorure, un sel d'acide carboxylique tel qu'un formiate, un acétate, un propionate ou un oxalate. Il peut être utilisé à l'état solide,
25 par exemple à l'état d'une poudre, ou à l'état liquide, par exemple sous la forme d'un sel fondu, d'une suspension ou d'une solution. La température du chauffage et l'atmosphère contrôlée doivent être choisies en fonction du métal sélectionné et du composé thermo-
décomposable mis en oeuvre. Dans certaines conditions particulières
30 (notamment lorsque le composé thermodécomposable est un nitrate ou un oxalate), on peut exécuter le chauffage en atmosphère inerte (par exemple en atmosphère d'azote ou d'argon). En pratique, on préfère toutefois exécuter le chauffage en atmosphère oxydante, généralement à l'air, à une température inférieure à 1000°C, de
35 préférence n'excédant pas 850°C; des températures comprises entre

100 et 800°C et plus spécialement celles n'excédant pas 750°C ont la préférence. Le chauffage en atmosphère réductrice peut généralement être exécuté en atmosphère d'hydrogène, à une température n'excédant pas 600°C, habituellement comprise entre 200 et 500°C, selon le métal sélectionné pour le revêtement de l'électrode.

Les électrodes obtenues par le procédé selon l'invention trouvent des applications dans divers procédés électrochimiques, tels que, par exemple, la protection cathodique, l'électrolyse et les piles à combustibles.

10 L'invention concerne dès lors aussi l'utilisation d'une électrode obtenue par le procédé selon l'invention, comme cathode pour la production électrolytique d'hydrogène par réduction électrochimique de protons en milieu alcalin aqueux. Une telle utilisation s'avère spécialement avantageuse dans les cellules d'électrolyse
15 pour la production de solutions aqueuses d'hypochlorite de métal alcalin, ainsi que dans les cellules à diaphragme perméable et à membrane à perméabilité sélective pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium, telles que celles décrites dans les brevets FR-A-2 164 623, 2 223 083, 2 230 411, 2 248 335 et 2 387 897
20 (SOLVAY & Cie).

L'intérêt de l'invention va ressortir de la description des exemples d'application suivants.

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 une membrane à perméabilité sélective cationique NAFION (DU PONT DE NEMOURS).

La cellule, de forme cylindrique, comprenait une anode formée d'une plaque circulaire en titane, percée de fentes verticales et
30 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 un disque non ajouré dont la constitution est définie dans chaque exemple.

La surface globale de chaque électrode de la cellule était égale à 102 cm^2 , et la distance entre l'anode et la cathode a été fixée à 6 mm, la membrane étant disposée à égale distance de l'anode et de la cathode.

5 Pendant l'électrolyse, on a alimenté en permanence la chambre anodique avec la saumure aqueuse précitée et la chambre cathodique avec une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium, dont la concentration a été réglée pour maintenir, dans le catholyte, une concentration d'environ 32 % en poids d'hydroxyde de sodium. La
10 température a été maintenue en permanence à 90°C dans la cellule. Dans tous les essais, la densité du courant d'électrolyse a été maintenue à la valeur fixe de 3 kA par m^2 d'aire de la cathode. On a ainsi produit du chlore à l'anode et de l'hydrogène à la cathode.
Première série d'essais (conformes à l'invention)

15 Exemple 1

(a) Constitution de la cathode : On a utilisé, pour la cathode, une électrode obtenue de la manière décrite ci-après, conforme à l'invention.

On a préparé une composition d'enduit, en mélangeant les
20 constituants suivants :

poudre de nickel	: 100 g
solution aqueuse de silice colloïdale	: 10 g
épaississant	: 1 g
eau	: 200 g

25 La poudre de nickel mise en oeuvre dans cette composition d'enduit présentait une granulométrie telle que sa surface spécifique était environ égale à $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pour la solution de silice colloïdale, on a utilisé une solution colloïdale contenant approximativement 20 % en poids de silice et
30 2,1 % en poids d'oxyde de lithium.

A titre d'épaississant, on a utilisé un polysaccharide.

Sur une plaque en nickel servant de substrat, on a appliqué six couches consécutives de cette composition d'enduit, la plaque étant soumise à un séchage d'une demi-heure en étuve à 70°C après
35 l'application de chaque couche. L'épaisseur du matériau d'enduit

ainsi formé sur le substrat, à l'issue de l'application des six couches, était d'environ 100 microns et il pesait environ 400 g par m² d'aire.

Le substrat et son enduit ont ensuite été chauffés dans un four à 750°C, pendant 5 heures, en présence d'air, de manière à oxyder pratiquement la totalité du nickel de l'enduit. Après avoir été refroidis, ils ont été traités à 450°C pendant une heure, dans un four balayé par un courant d'hydrogène, puis refroidis jusqu'à la température ambiante, tout en maintenant l'atmosphère d'hydrogène dans le four.

(b) Résultats d'électrolyse : L'électrode obtenue à l'issue du procédé qui vient d'être décrit a été montée telle quelle comme cathode dans la cellule d'électrolyse. Au cours de l'électrolyse, la tension aux bornes de la cellule s'est établie à 3,29 V.

15 Exemple 2

(a) Constitution de la cathode : On a fabriqué une électrode en procédant de la manière décrite à l'exemple 1, sauf pour ce qui concerne le refroidissement final : celui-ci, qui a fait suite au traitement à 450°C en atmosphère d'hydrogène, a été effectué à l'air, de manière à provoquer une réoxydation partielle du nickel.

(b) Résultats d'électrolyse : La tension aux bornes de la cellule d'électrolyse utilisant l'électrode ainsi obtenue comme cathode, s'est stabilisée à 3,16 V. On a par ailleurs mesuré le potentiel de la cathode au moyen de la méthode de mesure au capillaire de Luggin, relié à une électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS) (Modern Electrochemistry, Bockris and Reddy, Plenum Press, 1970, vol.2, pages 890 et 891). Le potentiel cathodique s'est rapidement stabilisé à environ -1,18 V.

Exemple 3

(a) Constitution de la cathode : Pour fabriquer la cathode, on a d'abord procédé de la manière décrite à l'exemple 1. L'électrode ainsi obtenue a subi cinq enductions consécutives avec une solution aqueuse d'un composé hydrosoluble du lanthane, de manière qu'il y corresponde un poids total d'environ 50 g de lanthane par m² d'aire de l'électrode. A l'issue de chacune des cinq enductions, l'élec-

trode a été soumise à un séchage d'une demi-heure en étuve à 70°C, puis à un chauffage oxydant dans un four à 750°C pendant 5 minutes en présence d'air et ensuite à un traitement de réduction pendant une heure dans un four à 450°C balayé par un courant d'hydrogène.

- 5 (b) Résultats d'électrolyse : La tension aux bornes de la cellule utilisant cette cathode s'est établie à 3,19 V.

Exemple 4

- (a) Constitution de la cathode : On a répété les opérations du procédé décrit à l'exemple 3, en y apportant les modifications
10 suivantes :

- la solution du composé hydrosoluble de lanthane a été remplacée par une solution aqueuse d'un composé hydrosoluble du molybdène;
- la quantité de solution mise en oeuvre dans les cinq inductions a été réglée pour qu'il y corresponde un apport, sur l'électrode,
15 d'environ 150 g de molybdène par m² d'aire de l'électrode;
- le chauffage oxydant a été effectué à 400°C, pendant 1 heure.

(b) Résultats d'électrolyse : La tension aux bornes de la cellule d'électrolyse s'est fixée à 3,13 V.

Exemple 5

- 20 (a) Constitution de la cathode : On a commencé par fabriquer une électrode de la manière décrite à l'exemple 1. L'électrode ainsi obtenue a été placée comme cathode provisoire dans la cellule d'électrolyse décrite plus haut, et on a démarré l'électrolyse comme décrit. Dès que la tension aux bornes de la cellule s'est
25 stabilisée, on a introduit dans le catholyte une solution d'acide hexachloroplatinique, en quantité réglée pour qu'il y corresponde un dépôt électrolytique d'environ 2 g de platine par m² d'aire de la cathode provisoire.

- (b) Résultats d'électrolyse : Après avoir ajouté la solution
30 d'acide hexachloroplatinique comme décrit ci-dessus, la tension aux bornes de la cellule a décru et s'est stabilisée à environ 3,13 V.

Seconde série d'essais (essais de référence)

Exemple 6

- Dans cet essai, la cathode de la cellule a consisté en une
35 plaque de nickel sablé telle quelle. Au cours de l'électrolyse, la tension aux bornes de la cellule s'est stabilisée à 3,36 V.

Exemple 7

(a) Constitution de la cathode : On a utilisé la composition d'enduit décrite à l'exemple 1, que l'on a appliquée en cinq couches successives sur une plaque en nickel, la plaque étant soumise à un séchage d'une demi-heure en étuve à 70°C après l'application de chaque couche. L'épaisseur du matériau d'enduit ainsi formé sur la plaque de nickel était d'environ 100 microns et il pesait environ 400 g par m² d'aire.

La plaque et son enduit ont ensuite été chauffés pendant 30 minutes dans un four à 750°C balayé par un courant d'hydrogène, de manière à provoquer un frittage de la poudre de nickel.

(b) Résultats d'électrolyse : La tension aux bornes de la cellule, au cours de l'électrolyse, s'est établie à 3,33 V.

Exemple 8

(a) Constitution de la cathode : On a opéré comme pour l'électrode de l'exemple 2, mais en procédant en plus à un frittage de la poudre de nickel avant le chauffage en atmosphère oxydante. Pour exécuter le frittage, le substrat et son enduit ont été chauffés dans un four sous atmosphère d'hydrogène, à 750°C pendant 30 minutes.

(b) Résultats d'électrolyse : Le potentiel de la cathode, mesuré comme à l'exemple 2, s'est stabilisé à -1,20 V.

Une comparaison des résultats d'électrolyse obtenus aux essais des exemples 1 à 5 avec ceux des exemples 6 et 8 montre que les cathodes obtenues par le procédé selon l'invention permettent généralement un gain de tension substantiel.

Une comparaison des exemples 2 et 8 montre en outre que l'absence de frittage avant le chauffage en atmosphère oxydante ne nuit pas au potentiel cathodique.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé de fabrication d'une électrode pour procédés électrochimiques, selon lequel on enduit un substrat conducteur de l'électricité avec un matériau contenant une poudre d'au moins un métal actif pour la réduction électrochimique des protons et on chauffe ledit matériau sur le substrat, successivement en atmosphère oxydante puis en atmosphère réductrice, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un matériau dans lequel le métal actif précité est à l'état d'une poudre non frittée, associée à de la silice colloïdale.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un matériau dans lequel la quantité de silice colloïdale est comprise entre 0,8 et 4 % du poids de métal actif.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre, pour le matériau, une suspension de la poudre de métal actif dans une solution de silice colloïdale.
- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une suspension contenant de 20 à 50 % en poids de métal actif dans une solution aqueuse de silice colloïdale contenant un poids de silice compris entre 0,8 et 4 % du poids de métal actif.
- 5 - Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution de silice colloïdale qui contient des ions du lithium en quantité réglée pour obtenir un rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{LiO}_2$ compris entre 4 et 10.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un substrat en un matériau sélectionné parmi le cobalt, le fer, le manganèse, le nickel et les alliages de ces métaux et un métal actif sélectionné parmi le cobalt, le fer, le manganèse et le nickel.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on chauffe le matériau à une température comprise entre 600 et 800°C en atmosphère oxydante et à une température comprise entre 300 et 500°C en atmosphère réductrice.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'à l'issue du chauffage en atmosphère réductrice, on applique sur l'électrode un revêtement contenant un métal sélectionné parmi le chrome, le molybdène, le cobalt, le nickel, le
5 ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le lanthane et les éléments des terres rares.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, pour appliquer le métal du revêtement sur l'électrode, on y dépose d'abord une couche d'un composé thermodécomposable dudit métal,
10 puis on soumet ledit composé à un traitement thermique de décomposition en sorte de libérer un oxyde dudit métal et on chauffe ensuite l'oxyde en atmosphère réductrice.

10 - Cathode pour la production électrolytique d'hydrogène par réduction électrochimique de protons en milieu alcalin aqueux,
15 caractérisée en ce qu'elle est une électrode obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0131978

Numéro de la demande

EP 84 20 0825

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Y	EP-A-0 009 406 (THE BRITISH PETROLEUM CO. LTD.) * page 5, lignes 12-14; page 6, lignes 19-36; pages 32-34; revendications *	1,8,9	C 25 B 11/06
D,A	US-A-4 362 647 (EIICHI TORIGAI) * en entier *	1,7	
D,A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 128, no. 4, avril 1981, pages 741-746; D.E. HALL: "Electrodes for alkaline water electrolysis" * en entier *	1	
Y	US-A-1 433 017 (R.H. McKEE) * en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) C 25 B 11 H 01 M 4
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-10-1984	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			