

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 87400662.0

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 B 11/06**

(22) Date de dépôt: 25.03.87

(30) Priorité: 03.04.86 FR 8604767

(43) Date de publication de la demande:  
07.10.87 Bulletin 87/41

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

(71) Demandeur: **ATOCHEM**  
**4 & 8, Cours Michelet La Défense 10**  
**F-92800 Puteaux(FR)**

(72) Inventeur: **Clerc-Renaud, Jacques**  
**253, Chemin de Fontanières**  
**F-69350 La Mulatière(FR)**

(72) Inventeur: **Leroux, Francis**  
**Les Hauts de CollongesChemin de la Chêneraie**  
**F-69530 Brignais(FR)**

(72) Inventeur: **Ravier, Dominique**  
**2 Allée de Marly**  
**F-92500 Rueil-Malmaison(FR)**

(54) **Cathode pour électrolyse et un procédé de fabrication de ladite cathode.**

(57) L'invention concerne des cathodes.

Ces cathodes sont constituées par un substrat électriquement conducteur portant un revêtement hétérogène comprenant au moins une couche de métal précieux et/ou d'oxyde dudit métal et au moins une couche métallique à fort pouvoir couvrant.

Les cathodes sont particulièrement utilisables dans les cellules d'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, cellules utilisant la technologie membrane.

CATHODE POUR ELECTROLYSE  
ET UN PROCEDE DE FABRICATION DE LA DITE CATHODE

La présente invention a pour objet une nouvelle cathode  
5 utilisable en électrolyse. Elle concerne également un procédé de  
fabrication de cette cathode. Elle concerne tout particulièrement une  
cathode utilisable dans l'électrolyse de solution aqueuse d'halogénure  
de métal alcalin remarquable notamment par la faible valeur de son  
potentiel de travail et par la stabilité dans le temps de ses per-  
10 formances électrochimiques.

Cette cathode appartient à la famille des cathodes métal-  
liques, activées, obtenues en revêtant un substrat cathodique au moyen  
de divers matériaux d'activation, le but poursuivi étant essentiel-  
lement de réduire la surtension d'hydrogène en milieu alcalin.

15 La demande de brevet européen 0129374 décrit des cathodes  
portant un revêtement constitué par un mélange d'au moins un métal du  
groupe du platine et au moins un oxyde d'un métal du groupe du pla-  
tine, le métal du groupe du platine représentant 2 à 30 % du poids  
dudit mélange.

20 La demande de brevet japonais publiée sous le n° 57-13189  
décrit une cathode de nickel ou d'alliage de nickel portant un revê-  
tement constitué par un métal du groupe du platine ou un oxyde dudit  
métal.

25 Le brevet anglais 1.511.719 décrit une cathode comprenant un  
substrat métallique, un revêtement de cobalt et un second revêtement  
de ruthénium.

30 Le brevet américain 4.100.049 décrit une cathode comprenant  
un substrat et un revêtement constitué par un mélange d'oxyde de métal  
précieux et d'oxyde de métal valve, en particulier l'oxyde de zir-  
conium.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro  
54-090080 décrit une technique de fabrication d'une cathode consistant  
à traiter un substrat ferreux avec de l'acide perchlorique puis à  
revêtir cette cathode par frittage de substances actives comprenant le  
35 ruthénium, l'iridium, le fer et le nickel sous forme métallique ou de  
composé du métal.

Une technique de dépôt sur un substrat, par exemple constitué de nickel, d'un revêtement constitué par un alliage nickel-palladium est aussi décrite dans le brevet américain 3.216.919 selon ce brevet, on applique sur le substrat une couche d'alliage sous forme de  
5 poudre puis procède au frittage de ladite poudre d'alliage.

On a également proposé (brevet russe 264.096) le revêtement d'une électrode par électrodéposition d'un alliage ruthénium-nickel.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro 54-110983 (brevet américain n° 4.465.580) décrit une cathode portant  
10 un revêtement constitué par une dispersion de particules de nickel ou d'un alliage de nickel et d'un activateur constitué de platine, ruthénium, iridium, rhodium, palladium ou osmium ou d'un oxyde de ces métaux.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro  
15 53-010036 décrit une cathode ayant un substrat en métal valve et un revêtement d'un alliage d'au moins un métal du groupe du platine et un métal valve et, éventuellement un revêtement de surface d'au moins un métal du groupe du platine.

La demande de brevet européen 0129734 décrit une technique  
20 de fabrication de cathode, par dépôt sur un substrat électroconducteur d'une solution de revêtement comprenant un précurseur d'oxyde métallique et nécessairement un agent de décapage dans le but de dissoudre les parties les plus solubles du substrat et/ou d'une couche de revêtement déjà déposée, cette technique comprenant en outre une  
25 opération d'élimination de la partie la plus volatile de la solution du revêtement, ladite partie contenant des fractions solubilisées du substrat (op. cit. p.14).

L'invention propose une nouvelle cathode, utilisable notamment dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux  
30 alcalins, ladite cathode étant constituée d'un substrat électriquement conducteur et d'un revêtement comprenant un métal précieux et/ou un dérivé de métal précieux, cette cathode étant caractérisée en ce que le substrat électroconducteur porte un revêtement hétérogène constitué d'au moins deux couches a et b, la couche a en contact avec le sub-  
35 strat étant constituée par un revêtement comprenant l'un au moins des constituants choisis dans le groupe constitué par :

- les métaux précieux
- les oxydes de métaux précieux
- les mélanges d'oxydes de métaux précieux et d'au moins un oxyde choisi dans le groupe constitué par les oxydes de nickel, cobalt, fer, titane, hafnium, niobrium, tantale et zirconium, la couche b en contact avec l'électrolyte et avec une couche a, étant constituée par un métal à fort pouvoir couvrant.

Au sein de l'invention : l'expression "métaux précieux" désigne le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine.

L'expression "pouvoir couvrant" désigne le rapport (R) entre la surface projetée de la couche b et la surface projetée du substrat.

L'expression "fort métal couvrant" désigne un rapport R supérieur à 95 %.

A titre d'illustration de métaux répondant à cette définition, on citera notamment le nickel, le cobalt, le fer et leurs alliages ou des alliages des précédents contenant une proportion inférieure à 15 % atomique de phosphore, de bore ou de soufre.

Il doit être entendu que les cathodes conformes à l'invention doivent comporter une couche a en contact avec le substrat et une couche b en contact avec l'électrolyte et avec une couche a, ce qui signifie qu'elles peuvent ne comporter qu'une seule couche a et une seule couche b ou une succession de couches a et b, en partant du substrat, et se terminant par une couche b.

Parmi les cathodes conformes à l'invention, on citera notamment celles dans lesquelles la couche a est constituée d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le platine, le ruthénium, le rhodium, les oxydes de ruthénium, d'iridium, de rhodium, de platine, les mélanges d'oxydes précités et d'oxydes de titane ou de nickel, et dans lesquelles la couche b est constituée de nickel ou de cobalt.

Dans les cathodes conformes à l'invention, le (ou les) composé(s) constituant la couche a en contact avec le substrat, est (sont) avantageusement déposé(s) en quantité représentant de 0,2 à 5 mg/cm<sup>2</sup>. De même, le (ou les) composé(s) constituant la couche b en contact avec l'électrolyte est (sont) déposé(s) en quantité représentant 1 à 15 mg/cm<sup>2</sup>. Les quantités de composés pouvant constituer les

éventuelles couches a et b intermédiaires ne sont pas critiques mais, dans une telle hypothèse, il est recommandé de respecter les valeurs respectives précitées.

5 Le matériau constituant le substrat peut être choisi parmi les matériaux électriquement conducteurs. On le choisira avantageusement dans le groupe constitué par le nickel, l'acier inoxydable et l'acier doux sans que cette énumération soit limitative.

10 Le substrat peut se présenter sous forme de plaque, feuille, treillis, toile métallique ou métal déployé, grilles, lesdits matériaux pouvant avoir une forme plane, cylindrique ou toute autre forme suivant la technologie employée.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de ces cathodes.

15 Ce procédé consiste essentiellement à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalable approprié, les couches d'un ou plusieurs composés conduisant aux métaux ou composés constituant les couches a et b (ci-après précurseurs) puis à soumettre l'ensemble à un traitement conduisant à la forme chimique voulue (métal, oxyde).

20 Le traitement préalable du substrat consiste avantageusement en un dégraissage - si nécessaire - suivi d'un décapage, mécanique et/ou chimique, suivant des techniques maintenant bien connues.

25 On peut sur ce substrat déposer une ou plusieurs couches d'une solution ou suspension contenant la totalité des composés conduisant aux métaux ou à leurs oxydes ; on peut également déposer séparément ces précurseurs sous forme de couches successives. On peut encore déposer une ou plusieurs couches d'une partie des précurseurs, provoquer après chaque couche ou seulement après la dernière la décomposition du précurseur puis renouveler la même opération avec  
30 l'autre partie des précurseurs d'oxydes. L'exposé qui précède est volontairement schématique dans un but de simplification mais on conçoit aisément que toutes les combinaisons de précurseurs sont possibles et qu'en particulier le même précurseur peut être présent dans plusieurs couches, soit seul soit associé au même précurseur dans  
35 les différentes couches ou à des précurseurs différents, d'une couche à l'autre.

D'une manière générale, les précurseurs précités sont déposés sous forme de solution ou suspension. Selon la nature du précurseur, on pourra faire appel à un solvant ou un diluant tel que l'eau, un acide minéral ou organique ou encore un solvant organique.

- 5 On utilise de préférence un solvant organique tel que le diméthylformamide, un alcool et notamment l'éthanol, le propanol-2 ou l'éthyl-2 hexanol. D'une manière générale, la concentration atomique de métal est comprise entre  $3.10^{-2}$  et 3 mole/litre et de préférence entre 1 et 2 mole/litre.

- 10 Les précurseurs utilisables dans l'invention sont généralement constitués par les sels minéraux ou organiques des métaux, tels que par exemple les halogénures, les nitrates, les carbonates, les sulfates, ou encore les acétates, acétylacétonates.

- 15 A titre d'illustration de précurseurs précités, on citera notamment le chlorure de ruthénium hydraté, l'acide hexachloroplatinique, l'acide hexachloroiridique, le nitrate de palladium, le chlorure de rhodium, le sulfate de nickel, le chlorure de nickel.

- Le dépôt des couches de précurseurs précités peut être réalisé suivant les techniques conventionnelles : immersion des  
20 substrats dans la ou les solutions, enduction au moyen de pinceau, brosse ou assimilés, projection électrostatique. Les couches a et b peuvent également être déposées par voie galvanique. Dans l'hypothèse d'un dépôt de la couche b par voie chimique, il peut être avantageux de procéder à une sensibilisation de la couche a préalablement déposée.  
25 Ce traitement qui comporte une succession de phases de sensibilisation/rinçage, est décrit par exemple dans Modern Electroplating de F. LOWENHEIM - John Wiley & Sons 1974 pp. 644 à 646.

- La préparation des solutions et le dépôt desdites solutions se font généralement à température ambiante et à l'air. Naturellement,  
30 on peut le cas échéant élever la température en particulier pour faciliter la dissolution de certains précurseurs, et/ou travailler sous atmosphère d'azote ou autre gaz inerte vis-à-vis des précurseurs.

- La transformation des précurseurs de la couche a se fait généralement par traitement thermique. Ce traitement est avantageusement précédé d'un étuvage sous air destiné à éliminer totalement  
35 ou partiellement le solvant ou diluant. Cet étuvage peut s'effectuer à

une température pouvant atteindre 200°C, la gamme de température allant de 100 à 150°C étant particulièrement recommandée. La durée de ce traitement est de quelques dizaines de minutes. Le traitement proprement dit s'effectue généralement sous air à une température variant, selon les précurseurs utilisés, entre 200 et 1000°C. De préférence, on opère à une température comprise entre 400 et 750°C. La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 15 mn et 1 h par couche. On peut effectuer ce traitement thermique après chaque étuvage ou après le dernier étuvage dans le cas du dépôt de plusieurs couches.

La cathode de l'invention est adaptée à l'utilisation dans des cellules d'électrolyse avec production d'hydrogène en milieu basique. La cathode convient tout particulièrement à l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins et notamment de solutions aqueuses de chlorure de sodium et à l'électrolyse de l'eau, par exemple dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium. Dans les cellules d'électrolyse, on peut utiliser comme séparateurs des diaphragmes microporeux mais les cathodes selon l'invention sont un intérêt tout particulier dans la technologie membrane.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### EXEMPLE 1

Le substrat est constitué par une plaque de nickel de 200 x 10 x 1 mm. On effectue un traitement de surface au moyen de corindon (diamètre équivalent moyen des grains : 250 µm)

a) On prépare à 23°C, une solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'éthanol, de 2 g de RuCl<sub>3</sub>, x HCl, y H<sub>2</sub>O, contenant environ 38 % en poids de ruthénium métal.

On effectue une enduction de la plaque de nickel au moyen de cette solution.

On effectue un étuvage sous air (120°C, 30 mn), suivi d'un traitement thermique sous air (500°C, 30 mn).

On obtient un dépôt de 0,55 mg/cm<sup>2</sup> de Ru O<sub>2</sub>.

b) On prépare à 23°C trois solutions :

- solution A : la solution aqueuse avec 4 cm<sup>3</sup>/l de HCl concentré, de Pd Cl<sub>2</sub> à 1 g/l.

- solution B : la solution aqueuse de  $\text{Na H}_2\text{PO}_2$  à 50 g/l.

- solution C : la solution aqueuse contenant 20 g/l de  $\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; 30 g/l de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ; 30 g/l de  $\text{Na H}_2\text{PO}_2$  ,  $\text{H}_2\text{O}$  ; 10 g/l de citrate de sodium ; 10  $\text{cm}^3$ /l de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 20 % en poids.

5 La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans la solution A à température ambiante durant 1 mn, dans la solution B à la température de 30°C durant 1 mn, puis dans 200  $\text{cm}^3$  de la solution C maintenue à 30°C durant 60 mn. On obtient ainsi un dépôt de 2,29  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de Ni sous la forme d'un alliage nickel/phosphore à moins de 15 % atomique de phosphore.

10 c) Cette cathode, testée dans la soude à 450 g/l, à 85°C et sous 50  $\text{A}/\text{dm}^2$  présente un potentiel de travail de -1220 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé (E.C.S.).

d) Un disque de 80 mm de diamètre, constitué par un grillage de nickel déployé et laminé, revêtu de  $\text{RuO}_2$ /nickel chimique en suivant le processus décrit ci-avant, est utilisé comme cathode d'une cellule d'électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium - technologie membrane. Les conditions de fonctionnement sont :

- 20 - intensité = 30  $\text{A}/\text{dm}^2$   
- température = 85°C  
- soude 32 % en poids.

On observe :

- que la tension aux bornes de cette cellule présente, par rapport à la tension aux bornes d'une cellule dans laquelle la cathode est constituée du seul nickel non revêtu, un gain de 300 mV

25 - que ce gain est constant à 300 mV après 90 jours de fonctionnement continu.

#### EXEMPLE 2

30 On utilise un substrat en nickel ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

a) On prépare à 23°C une solution dans 2  $\text{cm}^3$  d'éthanol, de 2 g de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , contenant environ 39 % en poids d'iridium métal. On dépose sur le substrat nickel 2 couches de cette solution, selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1. On obtient un dépôt de 1,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de  $\text{IrO}_2$ .



b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1. On obtient un dépôt de  $1,9 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'un alliage nickel/phosphore.

5 c) Cette cathode portant un double revêtement présente un potentiel de travail de  $-1310 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

### EXEMPLE 3

10 On utilise un substrat en nickel traité comme dans l'exemple 1.

a) On effectue une enduction de la plaque de nickel au moyen d'une solution de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , contenant environ 16 % en poids de palladium métal.

15 On effectue un étuvage sous air ( $120^\circ\text{C}$ , 30 mn), suivi d'un traitement thermique sous air ( $500^\circ\text{C}$ , 30 mn). On obtient un dépôt de  $1 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{PdO}$ .

b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

20 On obtient un dépôt de  $3,4 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

c) Cette cathode portant un double revêtement présente un potentiel de travail de  $-1235 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

### EXEMPLE 4

On utilise un substrat en nickel traité comme dans l'exemple 1.

30 a) On dépose sur le substrat nickel une couche d'une solution de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , selon la séquence enduction/étuvage/ traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $4,85 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'alliage de nickel/phosphore.

c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de  $-1290 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE 5

On utilise un substrat en nickel traité comme dans l'exemple 1.

a) On prépare à  $23^\circ\text{C}$  une solution correspondant à un rapport pondéral ruthénium/titane de 1, contenant  $4,37 \text{ g}$  de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ ,  $y\text{H}_2\text{O}$ , contenant environ 38 % en poids de ruthénium métal ;  $6,46 \text{ cm}^3$  de  $\text{TiOCl}_2$ ,  $2 \text{ HCl}$  à  $2,5 \text{ mole/l}$  ;  $4,46 \text{ cm}^3$  de propanol-2.

On dépose sur le substrat nickel une couche de cette solution, selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1. On obtient un dépôt de  $1,4 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ .

b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $2,55 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de  $-1230 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE 6

On utilise un substrat en nickel ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

a) On prépare à  $23^\circ\text{C}$  deux solutions :

- solution D : la solution dans  $1 \text{ cm}^3$  d'éthanol d'1 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{HCl}$ ,  $y\text{H}_2\text{O}$  de l'exemple 1.

- solution E : une solution dans  $1 \text{ cm}^3$  d'éthanol de 1 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

On dépose sur le substrat nickel en premier lieu 1 couche de la solution D (séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1), puis après refroidissement 2 couches de la solution E

(également séquence enduction, étuvage, traitement thermique de l'exemple 1).

On obtient un dépôt de  $1,94 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{RuO}_2$  et  $\text{NiO}$  (rapport pondéral 1/1 en oxyde).

5            b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $2,4 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

10           c) Cette cathode, portant un triple revêtement, présente un potentiel de travail de  $-1225 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE 7

15           On utilise un substrat en nickel traité comme dans l'exemple 1.

20           a) On prépare à  $23^\circ\text{C}$  une solution dans  $2 \text{ cm}^3$  d'éthanol, de  $2 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , contenant environ 38 % en poids de platine métal. On dépose sur le substrat nickel deux couches de cette solution, selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $0,95 \text{ mg/cm}^2$  de platine métal.

25           b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $2,9 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

30           c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de  $-1300 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE 8

On utilise un substrat en nickel traité comme dans l'exemple 1.

35           a) On prépare à  $23^\circ\text{C}$  une solution F contenant  $15 \text{ g/l}$  de  $\text{RuCl}_3$ ,  $x \text{ HCl}$ ,  $y \text{ H}_2\text{O}$ , à environ 38 % en poids de ruthénium métal, et  $12,5 \text{ g/l}$  de  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ .

On réalise un dépôt de ruthénium métal sur le substrat nickel par électrolyse de la solution F à une température de 30°C sous une densité de courant de 15 A/dm<sup>2</sup> durant 60 mn.

On obtient un dépôt de 1,36 mg/cm<sup>2</sup> de ruthénium métal.

5           b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1. On obtient un dépôt de 2 mg/cm<sup>2</sup> de nickel sous forme de nickel/phosphore.

10           c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de -1200 mV par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE 9

15           On utilise un substrat en nickel traité comme dans l'exemple 1.

a) On prépare à 23°C la solution dans 1 cm<sup>3</sup> d'éthanol d'1 g de RuCl<sub>3</sub>, x HCl, yH<sub>2</sub>O de l'exemple 1.

20           On dépose sur le substrat nickel une couche de cette solution selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de 0,79 mg/cm<sup>2</sup> de RuO<sub>2</sub>.

b) On prépare à 23°C une solution G contenant 30 g/l de CoCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O ; 20 g/l de Na H<sub>2</sub> PO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ; 29,6 g/l de citrate de sodium ; 50,0 g/l de NH<sub>4</sub>Cl ; 30 cm<sup>3</sup>/l de NH<sub>4</sub>OH 20 % en poids.

25           La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée successivement dans la solution A (de l'exemple 1) à température ambiante durant 1 mn, dans la solution B (de l'exemple 1) à la température de 30°C durant 1 mn, puis dans 200 cm<sup>3</sup> de la solution G maintenue à 80°C durant 20 mn.

30           On obtient un dépôt de 2 mg/cm<sup>2</sup> de cobalt sous forme d'alliage cobalt/phosphore à moins de 15 % atomique de phosphore.

c) Cette cathode, portant un double revêtement, testée dans la soude à 450 g/l, à 85°C et sous 50 A/dm<sup>2</sup> présente un potentiel de travail de - 1180 mV par rapport à E.C.S.

EXEMPLE 10

On utilise un substrat en nickel ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

5 a) On prépare à 23°C la solution dans 1 cm<sup>3</sup> d'éthanol d'1 g de RuCl<sub>3</sub>, xHCl, yH<sub>2</sub>O de l'exemple 1.

On dépose sur le substrat nickel deux couches de cette solution selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1. On obtient un dépôt de 1,6 mg/cm<sup>2</sup> de RuO<sub>2</sub>.

10 b) On réalise un dépôt de Ni galvanique sur le substrat revêtu selon a, par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de nickel 300 g/l + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 38 g/l à température de 60°C sous une densité de courant de 5A/dm<sup>2</sup> durant 30 mn (volume de la solution : 400 cm<sup>3</sup>).

On obtient un dépôt de 4,3 mg/cm<sup>2</sup> de nickel métal.

15 c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de -1200 mV par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

EXEMPLE 11

20 On renouvelle l'essai de l'exemple 1 en utilisant dans la solution C 30 cm<sup>3</sup>/l de NH<sub>4</sub>OH, 20 % en poids.

On dépose ainsi 10,0 mg/cm<sup>2</sup> de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore, après 2 heures dans ladite solution C maintenue à 30°C.

25 Le potentiel de travail mesuré dans les conditions de l'exemple 1 c est de - 1240 mV par rapport à E.C.S.

EXEMPLE 12

30 On renouvelle l'essai de l'exemple 1 en remplaçant le substrat de nickel par un substrat en acier doux, traité comme dans cet exemple 1.

a) On prépare à 23°C la solution dans 1 cm<sup>3</sup> d'éthanol, de 1 g de RuCl<sub>3</sub>, x HCl, y H<sub>2</sub>O de l'exemple 1.

35 On dépose sur le substrat acier doux une couche de cette solution selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de 0,6 mg/cm<sup>2</sup> de RuO<sub>2</sub>.

b) La plaque d'acier doux revêtue selon a, est immergée

successivement dans les solutions A, B et C selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $3,2 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'un alliage Ni-P à moins de 15 % atomique de phosphore.

- 5           c) Cette cathode portant un double revêtement présente un potentiel de travail de  $-1240 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE 13

- 10           On utilise un substrat en nickel ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

a) On prépare à  $23^\circ\text{C}$  la solution dans  $1 \text{ cm}^3$  d'éthanol d'1 g de  $\text{RuCl}_3$ , x  $\text{HCl}$ , y  $\text{H}_2\text{O}$  de l'exemple 1.

- 15           On dépose sur le substrat nickel une couche de cette solution selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{RuO}_2$ .

b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée dans la solution C de l'exemple 1 à une température de  $40^\circ\text{C}$  durant 100 mn.

- 20           On obtient ainsi un dépôt de  $5,25 \text{ mg/cm}^2$  de nickel sous forme d'alliage Ni - P à moins de 15 % en phosphore.

c) Cette cathode portant un double revêtement présente un potentiel de travail de  $-1200 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

25

#### EXEMPLE COMPARATIF 1 bis

Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1, on réalise un dépôt de  $2,2 \text{ mg/cm}^2$  de nickel selon la procédure décrite dans l'exemple 1-b.

- 30           Cette cathode, testée dans la soude de l'exemple 1, a un potentiel de travail de  $-1490 \text{ mV}$  par rapport à E.C.S.

#### EXEMPLE COMPARATIF 9 bis

- 35           Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1, on réalise un dépôt de  $1,7 \text{ mg/cm}^2$  de cobalt selon la procédure décrite dans l'exemple 9-b.

Cette cathode, testée dans la soude de l'exemple 1, a un potentiel de travail de -1480 mV par rapport à E.C.S.

EXEMPLE COMPARATIF 10 bis

- 5 Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1, on réalise un dépôt de 5 mg/cm<sup>2</sup> de nickel selon la procédure décrite dans l'exemple 10-b.

Cette cathode, testée dans la soude de l'exemple 1, a un potentiel de travail de -1640 mV par rapport à E.C.S.

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

1. Cathode, utilisable notamment dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, ladite cathode étant constituée d'un substrat électriquement conducteur et d'un revêtement comprenant un métal précieux et/ou un dérivé de métal précieux, cette cathode étant caractérisée en ce que le substrat électroconducteur porte un revêtement hétérogène constitué d'au moins deux couches a et b, la couche a en contact avec le substrat étant constituée par un revêtement comprenant l'un au moins des constituants choisis dans le groupe constitué par :

- les métaux précieux
- les oxydes de métaux précieux
- les mélanges d'oxydes de métaux précieux et d'au moins un oxyde choisi dans le groupe constitué par les oxydes de nickel, cobalt, fer, titane, hafnium, niobium, tantale et zirconium, la couche b en contact avec l'électrolyte et avec une couche a, étant constituée par un métal à fort pouvoir couvrant.

2. Cathode, selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport entre la surface projetée de la couche b et la surface projetée du substrat est supérieur à 95 %.

3. Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le métal constituant la couche b est choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, le fer et leurs alliages et les alliages des précédents contenant une proportion inférieure à 15 % atomique de phosphore, de bore ou de soufre.

4. Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche a est constituée d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le platine, le ruthénium, le rhodium, les oxydes de ruthénium, d'iridium, de rhodium, de platine, les mélanges d'oxydes précités et d'oxydes de titane ou de nickel, et dans lesquelles la couche b est constituée de nickel ou de cobalt.

5. Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le (ou les) composés constituant la couche a en contact avec le substrat, est (sont) déposé(s) en quantité représentant de 0,2 à 5 mg/cm<sup>2</sup>.



6. Cathodes selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le (ou les) composé(s) constituant la couche b en contact avec l'électrolyte est (sont) déposé(s) en quantité représentant 1 à 15 mg/cm<sup>2</sup>.

- 5           7. Procédé de fabrication des cathodes selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalable approprié, les couches d'un ou plusieurs composés conduisant aux métaux ou composés constituant les couches a et b puis à soumettre  
10 l'ensemble à un traitement conduisant à la forme chimique voulue (métal, oxyde).



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. 4)
A	FR-A-2 311 108 (HODOGAYA) * Page 22, revendications 1-6 *	1	C 25 B 11/06
A	FR-A-2 265 454 (FRIEDRICH UHDE) * Page 5, revendications 1,6 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 25 B 11
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-06-1987	Examineur GROSEILLER PH.A.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div>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</div> <div>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 &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div>			