

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **19.09.90**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 25 B 11/06**

②① Numéro de dépôt: **87400662.0**

②② Date de dépôt: **25.03.87**

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

③③ Priorité: **03.04.86 FR 8604767**

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

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
19.09.90 Bulletin 90/38

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités:
FR-A-2 265 454
FR-A-2 311 108

⑦⑧ Titulaire: **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)
Inventeur: **Leroux, Francis**
Les Hauts de Collonges Chemin de la Chêneraie
F-69530 Brignais (FR)
Inventeur: **Ravier, Dominique**
2 Allée de Marly
F-92500 Rueil-Malmaison (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet une nouvelle cathode 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 performances électrochimiques.

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

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 platine, le métal du groupe du platine représentant 2 à 30% du poids dudit mélange.

La demande de brevet japonais publiée sous le n°. 57-813189 décrit une cathode de nickel ou d'alliage de nickel portant un revêtement constitué par un métal du groupe du platine ou un oxyde dudit métal.

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

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 zirconium.

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 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 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 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 54-010036 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 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 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 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 du groupe du platine,
- les oxyde de métaux précieux du groupe de platine,

—les mélanges d'oxydes de métaux précieux du groupe du platine 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 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,

—et telle que le rapport entre la surface projetée de la couche *b* et la surface projetée du substrat est supérieur à 95%.

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

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/cm². 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/cm². 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.

La 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.

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.

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).

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.

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 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 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 ou pourra faire appel à un solvant ou un diluant tel que l'eau, un acide minéral ou organique ou encore un solvant organique. On utilise de préfé-

ence 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 $3 \cdot 10^{-2}$ et 3 mole/litre et de préférence entre 1 et 2 mole/litre.

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.

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 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. 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, 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 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 mm 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 200×10×1 mm. On effectue un traitement de surface au moyen de corindon (diamètre équivalent moyens des grains: 250 µm)

a) On prépare à 23°C, une solution dans 2 cm³ d'éthanol, de 2 g de RuCl₃, xHCl, yH₂O, 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/cm² de Ru O₂.

b) On prépare à 23°C trois solutions:

—solution A: la solution aqueuse avec 4 cm³/l de HCl concentré, de Pd Cl₂ à 1 g/l.

—solution B: la solution aqueuse de Na H₂ PO₂ à 50 g/l.

—solution C: la solution aqueuse contenant 20 g/l de Ni SO₄, 7H₂O; 30 g/l de (NH₄)₂ SO₄; 30 g/l de Na H₂PO₂, H₂O; 10 g/l de citrate de sodium; 10 cm³/l de NH₄OH à 20% en poids.

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 cm³ de la solution C maintenue à 30°C durant 60 mn. On obtient ainsi un dépôt de 2,29 mg/cm² de Ni sous la forme d'un alliage nickel/phosphore à moins de 15% atomique de phosphore.

c) Cette cathode, testée dans la soude à 450 g/l, à 85°C et sous 50 A/dm² 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 RuO₂/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:

—intensité=30 A/dm²

—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.

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

Exemple 2

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 cm³ d'éthanol, de 2 g de H₂ IrCl₃, xH₂O, 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 mg/cm² de IrO₂.

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 mg/cm² de nickel sous forme d'un alliage nickel/phosphore.

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

Exemple 3

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 Pd (NO₃)₂, contenant environ 16% en poids de palladium métal.

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 1 mg/cm² de 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.

On obtient un dépôt de 3,4 mg/cm² de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

c) Cette cathode portant un double revêtement présente un potentiel de travail de -1235 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.

a) On dépose sur le substrat nickel une couche d'une solution de Rh Cl₃, xH₂O, selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de 0,4 mg/cm² de Rh₂O₃.

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 mg/cm² de nickel sous forme d'alliage de nickel/phosphore.

c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de -1290 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°C une solution correspondant à un rapport pondéral ruthénium/titane de 1, contenant 4,37 g de RuCl₃, xHCl, yH₂O, contenant environ 38% en poids de ruthénium métal; 6,46 cm³ de TiOCl₂, 2 HCl à 2,5 mole/l; 4,46 cm³ 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 mg/cm² de RuO₂ et TiO₂.

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 mg/cm² de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de -1230 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°C deux solutions:

—solution D: la solution dans 1 cm³ d'éthanol d'1 g de RuCl₃, xHCl, yH₂O de l'exemple 1.

—solution E: une solution dans 1 cm³ d'éthanol de 1 g de Ni(NO₃)₂, 6H₂O.

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 mg/cm² de RuO₂ et NiO (rapport pondéral 1/1 en oxyde).

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 mg/cm² de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

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

Exemple 7

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

a) On prépare à 23°C une solution dans 2 cm³ d'éthanol, de 2 g de H₂PtCl₆, 6H₂O, 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 mg/cm² de platine métal.

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 mg/gm² de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore.

c) Cette cathode, portant un double revêtement, présente un potentiel de travail de -1300 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.

a) On prépare à 23°C une solution F contenant

15 g/l de RuCl₃, x HCl, y H₂O, à environ 38% en poids de ruthénium métal, et 12,5 g/l de NH₂OH, 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/dm² durant 60 mn.

On obtient un dépôt de 1,36 mg/cm² de ruthénium métal.

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/cm² de nickel sous forme de nickel/phosphore.

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

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

a) On prépare à 23°C la solution dans 1 cm³ d'éthanol d'1 g de RuCl₃, x HCl, yH₂O de l'exemple 1.

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/cm² de RuO₂.

b) On prépare à 23°C une solution G contenant 30 g/l de CoCl₂, 6H₂O; 20 g/l de Na H₂ PO₂, H₂O; 29,6 g/l de citrate de sodium; 50,0 g/l de NH₄Cl; 30 cm³/l de NH₄OH 20% en poids.

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 cm³ de la solution G maintenue à 80°C durant 20 mn.

On obtient un dépôt de 2 mg/cm² 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/dm² 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.

a) On prépare à 23°C la solution dans 1 cm³ d'éthanol d'1 g de RuCl₃, xHCl, yH₂O 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/cm² de RuO₂.

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 + H₃BO₃ 38 g/l à température de 60°C sous une densité de courant de 5 A/dm² durant 30 mn (volume de la solution: 400 cm³).

On obtient un dépôt de 4,3 mg/cm³ de nickel métal.

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

On renouvelle l'essai de l'exemple 1 en utilisant dans la solution C 30 cm³/l de NH₄OH, 20% en poids.

On dépose ainsi 10,0 mg/cm² de nickel sous forme d'alliage nickel/phosphore, après 2 heures dans ladite solution C maintenu à 30°C.

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

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 cm³ d'éthanol, de 1 g de RuCl₃, x HCl, y H₂O de l'exemple 1.

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/cm² de RuO₂.

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 mg/cm² de nickel sous forme d'un alliage Ni-P à moins de 15% atomique de phosphore.

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

Exemple 13

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 la solution dans 1 cm³ d'éthanol d'1 g de RuCl₃, x HCl, y H₂O de l'exemple 1.

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 mg/cm² de RuO₂.

b) La plaque de nickel revêtue selon a, est immergée dans la solution C de l'exemple 1 à une température de 40°C durant 100 mn.

On obtient ainsi un dépôt de 5,25 mg/cm² 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 mV par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

Exemple Comparatif 1 bis

Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1, on réalise un dépôt de 2,2 mg/cm² de nickel selon la procédure décrite dans l'exemple 1-b.

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

Exemple Comparatif 9 bis

Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1, on réalise un dépôt de 1,7 mg/cm² 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

Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1, on réalise un dépôt de 5 mg/cm² 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.

Revendications

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 du groupe du platine,
—Les oxyde de métaux précieux du groupe du platine,

—les mélanges d'oxydes de métaux précieux du groupe du platine 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 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,

—et telle que le rapport entre la surface projetée de la couche b et la surface projetée du substrat est supérieur à 95%.

2. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche b est constituée de nickel ou de cobalt.

3. Cathode selon la revendication 1 ou 2, 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/cm².

4. Cathodes selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées 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/cm².

5. Procédé de fabrication des cathodes selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalablement approprié, les couches d'un ou plusieurs composés conduisant aux métaux ou composés constituant les couches *a* et *b* puis à soumettre l'ensemble à un traitement conduisant à la forme chimique voulue (métal, oxyde).

Patentansprüche

1. Kathode, insbesondere für die Elektrolyse wäßriger Lösungen von Alkalihalogeniden, aus einem elektrisch leitenden Substrat und darauf einem Überzug aus einem Edelmetall und/oder einer Edelmetallverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem elektrisch leitenden Substrat ein heterogener Überzug aus zumindest zwei Schichten *a* und *b* befindet, wobei die auf dem Substrat aufliegende Schicht *a* zumindest einen Stoff aus folgender Gruppe enthält

—Metalle der Platingruppe

—Oxide der Platinmetalle und

—Gemische von Oxiden der Platinmetalle und zumindest eines Oxids von Nickel, Cobalt, Eisen, Titan, Hafnium, Niob, Tantal und Zirkonium

und die Schicht *b* auf der Schicht *a* in Berührung mit dem Elektrolyt gebildet wird durch ein Metall in Form von Nickel, Cobalt, Eisen oder deren Legierungen sowie diesen Legierungen enthaltend weniger als 15 Atom-% Phosphor, Bor oder Schwefel, wobei das Verhältnis zwischen der von der Schicht *b* projizierten Oberfläche zu der von dem Substrat projizierten Fläche über 95% beträgt.

2. Kathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht *b* aus Nickel oder Cobalt besteht.

3. Kathode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Stoff(e), der (die) die Schicht *a* bildet (bilden) und mit dem Substrat in Berührung steht (stehen), in einem Flächengewicht von 0,2 bis 55 mg/cm² vorliegt (vorliegen).

4. Kathode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Stoff(e), der (die) die Schicht *b* bildet (bilden) und mit dem Elektrolyt in Berührung steht (stehen), in einem Flächengewicht von 1 bis 15 mg/cm² vorliegt (vorliegen).

5. Verfahren zur Herstellung der Kathoden nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

daß man auf dem Substrat, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, eine oder mehrere Schichten der Metalle oder Verbindungen entsprechend *a* und *b* aufbringt und dann das ganze einer Behandlung unterwirft, um die gewünschte chemische Form (Metall, Oxid) zu erhalten.

Claims

1. Cathode, capable of being employed especially in the electrolysis of aqueous solutions of alkali metal halides, the said cathode consisting of an electrically conductive substrate and of a coating comprising a precious metal and/or a precious metal derivative, this cathode being characterized in that the electrically conductive substrate carries a heterogeneous coating consisting of at least two layers *a* and *b*, the layer *a* in contact with the substrate consisting of a coating comprising at least one of the constituents chosen from the group consisting of:

—precious metals of the platinum group,

—oxides of precious metals of the platinum group,

—mixtures of oxides of precious metals of the platinum group and of at least one oxide chosen from the group consisting of the oxides of nickel, cobalt, iron, titanium, hafnium, niobium, tantalum and zirconium, the layer *b* in contact with the electrolyte and with a layer *a*, consisting:

—of a metal chosen from the group consisting of nickel, cobalt, iron and their alloys and alloys of the above, containing a proportion of less than 15 atom % of phosphorus, boron or sulphur,

—and such that the ratio of the projected surface of the layer *b* to the projected surface of the substrate is greater than 95%.

2. Cathode according to Claim 1, characterized in that the layer *b* consists of nickel or cobalt.

3. Cathode according to Claim 1 or 2, characterized in that the compound(s) forming the layer *a* in contact with the substrate is (are) deposited in a quantity representing from 0.2 to 5 mg/cm².

4. Cathodes according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the compound(s) forming the layer *b* in contact with the electrolyte is (are) deposited in a quantity representing 1 to 15 mg/cm².

5. Process for the manufacture of the cathodes according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that it consists in depositing onto the substrate, optionally subjected to an appropriate treatment beforehand, the layers of one or more compounds leading to the metals or compounds forming the layers *a* and *b* and in then subjecting the whole to a treatment leading to the intended chemical form (metal, oxide).