

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 150 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.09.2001 Bulletin 2001/37

(21) Numéro de dépôt: **95909820.3**

(22) Date de dépôt: **13.02.1995**

(51) Int Cl.7: **C25B 11/04**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR95/00167

(87) Numéro de publication internationale:
WO 95/21950 (17.08.1995 Gazette 1995/35)

(54) MATERIAU ELECTROACTIVE, SA PREPARATION ET SON UTILISATION POUR L'OBTENTION D'ELEMENTS CATHODIQUES

Elektroaktiver Werkstoff, seine Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung von kathodischen Elementen

ELECTROACTIVATED MATERIAL, ITS PREPARATION AND UTILIZATION FOR PRODUCING CATHODE ELEMENTS

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB GR IT NL SE

(30) Priorité: **15.02.1994 FR 9401702**

(43) Date de publication de la demande:
04.12.1996 Bulletin 1996/49

(73) Titulaire: **Chloralp**
38800 Le Pont De Claix (FR)

(72) Inventeurs:
• **DURAND, Robert**
F-38400 Saint-Martin-d'Hères (FR)

• **LE HELLOCO, Jean-Guy**
F-93310 Le Pré-Saint-Gervais (FR)

(74) Mandataire: **Colombet, Alain André et al**
Cabinet Lavoix Lyon
62, rue de Bonnel
69448 Lyon Cedex 03 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 062 951 **EP-A- 0 066 349**
EP-A- 0 319 517 **FR-A- 2 446 870**

EP 0 745 150 B1

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

[0001] La présente invention a trait à un matériau électroactivé, comprenant des fibres et un liant, et présentant en outre un agent électrocatalytique sous forme de particules comprenant un oxyde de métal précieux ou sous forme de

[0002] Le matériau électroactivé est utilisable notamment en tant qu'élément cathodique d'une cellule d'électrolyse, et en particulier d'une cellule d'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

[0003] Elle concerne par ailleurs un matériau composite comprenant ledit matériau ainsi que des procédés de préparation de chacun des deux matériaux.

[0004] Depuis quelques années, l'utilisation de cathodes constituées d'une surface métallique sur laquelle est déposée une nappe fibreuse puis éventuellement un diaphragme, s'est développée dans le domaine de l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. De telles cathodes présentent une surtension faible vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène à la cathode et de ce fait ont permis de diminuer la consommation en énergie.

[0005] Il est par ailleurs connu d'ajouter des agents électrocatalytiques, comme le nickel par exemple, à la nappe précitée, afin d'en augmenter encore les performances. Ces agents peuvent être utilisés sous la forme d'une poudre dispersée au sein de la nappe fibreuse précitée, ou encore sous une forme d'un dépôt sur ladite nappe, obtenu par une voie électrochimique par exemple.

[0006] Par exemple, dans la demande de brevet européen EP 319517, l'agent électrocatalytique est choisi parmi le nickel, les métaux du groupe du platine ou encore des alliages du type nickel-titane. L'agent électrocatalytique est toujours mis en oeuvre sous la forme d'un métal.

[0007] Cependant, les cathodes de ce type n'ont pas une résistance à l'empoisonnement très importante, du fait de la nature des agents électrocatalytiques, et sont donc désactivées relativement rapidement.

[0008] Dans la demande de brevet français FR 2 446 870, a été décrit l'emploi d'oxyde d'iridium et d'oxyde de ruthénium dans des piles à combustible, c'est-à-dire pour la mise en oeuvre de l'électrolyse de l'eau. Ces piles à combustible consistent en une toile métallique sur laquelle est comprimée une poudre comprenant du carbone, et un liant. La toile ainsi recouverte est ensuite imprégnée par un mélange des sels précités puis subit un traitement oxydant.

[0009] La présente invention a pour but de proposer un matériau électroactivé et un matériau composite comprenant ce dernier, pouvant être utilisé en tant que cathode dans une cellule d'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium, dont la résistance à l'empoisonnement et par conséquent, la durée de vie, sont augmentées.

[0010] La présente invention a donc pour premier objet un matériau électroactivé comprenant des fibres dont une partie au moins est conductrice d'électricité, un liant, et comprenant en outre un agent électrocatalytique constitué par des particules formées d'oxyde de ruthénium, de platine, de palladium, d'iridium, ou leur mélange, répartis au moins en partie, sur un support conducteur d'électricité.

[0011] Un second objet de l'invention est constitué par un matériau composite comprenant, (a) un matériau à porosité élevée, (b) le matériau électroactivé précité.

[0012] Un troisième objet de l'invention est constitué par un matériau composite comprenant d'une face vers l'autre : (a) une surface métallique de porosité élevée, (b) le matériau électroactivé précité, (c) un séparateur.

[0013] L'invention concerne aussi une méthode de préparation d'un matériau électroactivé qui consiste à effectuer les étapes suivante :

- (a) on prépare une suspension aqueuse comprenant les fibres, le liant, l'agent électrocatalytique, des adjuvants,
- (b) on dépose une nappe par filtration sous vide programmé de ladite suspension à travers un matériau à porosité élevée,
- (c) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement la nappe ainsi formée,
- (d) on fritte éventuellement la nappe ainsi obtenue.

[0014] Enfin, la présente invention a pour objet un mode de préparation d'un matériau composite. Celui-ci consiste à effectuer les étapes suivantes :

- (a) on prépare une suspension aqueuse comprenant les fibres, le liant, l'agent électrocatalytique, des adjuvants,
- (b) on dépose une nappe par filtration sous vide programmé de ladite suspension à travers un matériau à porosité élevée,
- (c) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement la nappe ainsi formée,
- (d) on fritte éventuellement la nappe ainsi obtenue,
- (e) on dépose sur ladite nappe, par filtration sous vide programmé, une dispersion dans l'eau ou dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, comprenant des fibres, un liant, des adjuvants,
- (f) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement le diaphragme ainsi formé,
- (g) on fritte l'ensemble.

[0015] Mais d'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

[0016] Ainsi que cela a été précédemment indiqué, l'agent électrocatalytique, entrant dans la composition du matériau électroactivé selon l'invention, peut se présenter sous la forme de particules à base d'oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium, ces oxydes étant seuls ou en mélange. Ledit agent peut se présenter en outre sous la forme de particules constituées d'un support conducteur de l'électricité, comprenant pour au moins une partie desdites particules, un revêtement sous forme d'oxyde de ruthénium, de platine, d'iridium, de palladium ; ces oxydes étant seuls ou en mélange. Dans la suite, on désignera la liste précitée par le terme métal (métaux) précieux. Il est entendu que, par la suite, le terme métal précieux représentera indifféremment un ou plusieurs des métaux précités.

[0017] La combinaison de ces deux variantes est bien entendu envisageable.

[0018] Par mélange, on entend tout d'abord des particules comprenant plusieurs oxydes ou encore des particules contenant au moins un oxyde, mélangées à d'autres particules comprenant au moins un oxyde différent, ou enfin ces deux possibilités simultanément. Une telle définition est valable, que les oxydes se situent dans toute l'épaisseur de la particule ou simplement sous la forme d'un revêtement.

[0019] L'agent électrocatalytique selon l'invention se présente sous la forme d'un revêtement d'un support.

[0020] Le support est constitué par un matériau conducteur de l'électricité et stable dans les conditions de l'application ultérieure du matériau (pH et température notamment).

[0021] Plus particulièrement, celui-ci est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le fer de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney, les éléments des colonnes IVA et VA de la classification périodique, le carbone, le graphite. Ici et pour toute la description, les mentions relatives au tableau de la classification périodique des éléments font référence à celui paru dans le supplément au bulletin de la Société Chimique de France (n°1 - janvier 1966).

[0022] De préférence, le support se présente sous la forme d'une poudre.

[0023] Plus particulièrement, la granulométrie du support est comprise entre 1 et 100 μm .

[0024] La surface spécifique dudit support est d'au plus 1000 m^2/g . Plus particulièrement, la surface spécifique varie entre 5 et 500 m^2/g .

[0025] La proportion en poids, entre le revêtement et le support, varie entre 0,5 et 50. Il est à noter que des proportions en dehors, et plus particulièrement plus élevées que celles indiquées ci-dessus, sont envisageables. Cela n'apporte cependant pas d'avantages particuliers pour les performances du matériau électroactivé, tout en augmentant inutilement son coût.

[0026] L'agent électrocatalytique selon l'invention peut comprendre en outre des additifs choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel et/ou leurs oxydes.

[0027] La proportion desdits additifs, par rapport à l'oxyde de métal précieux (en poids) varie de 0 à 50 %.

[0028] L'agent électrocatalytique entrant dans la composition du matériau électroactivé selon l'invention peut être réparti soit uniformément au sein dudit matériau ou bien être rassemblé dans une zone particulière de celui-ci, à la périphérie par exemple.

[0029] Cependant, selon une variante préférée de réalisation de l'invention, l'agent électrocatalytique est uniformément réparti dans la masse du matériau électroactivé.

[0030] La quantité d'agent électrocatalytique dans le matériau selon l'invention représente 10 à 70 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique.

[0031] Outre cet agent électrocatalytique, le matériau selon l'invention comprend des fibres dont une partie au moins est conductrice de l'électricité.

[0032] Ces fibres se présentent sous la forme de filaments dont le diamètre est généralement inférieur à 1 mm, et de préférence compris entre 10^{-5} et 0,1 mm, et dont la longueur est supérieure à 0,5 mm et de préférence comprise entre 1 et 20 mm, ledit matériau présentant une résistivité égale ou inférieure à 0,4 ohm.cm .

[0033] Lesdites fibres peuvent être entièrement constituées par un matériau intrinsèquement conducteur de l'électricité. A titre d'exemples de tels matériaux on peut citer les fibres métalliques, et en particulier les fibres de fer, d'alliages ferreux ou de nickel, les fibres de carbone ou de graphite.

[0034] On peut également utiliser des fibres issues de matériau non conducteur de l'électricité mais rendues conductrices par un traitement : on peut à titre d'exemple citer les fibres d'amiante, les fibres de zircone rendues conductrices par dépôt chimique ou électrochimique d'un métal tel que le nickel. Dans le cas de fibres rendues conductrices par traitement, on effectuera celui-ci dans des conditions telles que la fibre résultante présente la résistivité mentionnée précédemment.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau électroactivé comprend des fibres intrinsèquement conductrices, et plus particulièrement des fibres de carbone ou de graphite.

[0036] Par ailleurs, on utilise des fibres présentant une longueur monodispersée, c'est-à-dire que la longueur d'au moins 80 % et plus particulièrement 90 % des fibres, correspond à la longueur moyenne des fibres à ± 20 % et avantageusement à ± 10 % près.

[0037] Les fibres conductrices peuvent en outre être associées à des fibres non conductrices de l'électricité dans la

mesure où la résistivité du matériau est d'au plus 0,4 ohm.cm. Ces fibres se présentent généralement sous forme de filaments dont les caractéristiques géométriques sont analogues à celles données pour les fibres conductrices mais dont la résistivité sera, par convention, supérieure à 0,4 ohm.cm.

[0038] A titre d'illustration de fibres non conductrices, on peut notamment citer les fibres minérales telles que les fibres d'amiante, fibres de verre, fibres de quartz, fibres de zircone, les fibres de titanate, ou les fibres organiques, telles que les fibres de polypropylène ou le polyéthylène, éventuellement halogéné et notamment fluoré, les fibres de polyhalogénovinylidène et notamment de polyfluorure de vinylidène, ou encore les fibres de polymères fluorés, dont il sera question plus loin à propos du liant des nappes conformes à l'invention.

[0039] Selon une première variante, on emploie des fibres d'amiante en particulier en association avec des fibres de carbone ou de graphite.

[0040] Selon une seconde variante, on prend des fibres de polytétrafluoroéthylène, ci-après dénommées fibres de PTFE, en particulier en combinaison avec des fibres minérales mentionnés auparavant.

[0041] De préférence, les fibres de PTFE présentent un diamètre (D) est généralement compris entre 10 et 500 μm et leur longueur (L) est telle que le rapport L/D soit compris entre 5 et 500. De préférence, on recourt à des fibres de PTFE dont les dimensions moyennes sont comprises entre 1 et 10 mm pour la longueur et entre 50 et 200 μm pour le diamètre. Leur préparation est décrite dans le brevet américain n° 4 444 640 et ce type de fibres de PTFE est connu de l'homme du métier.

[0042] Dans une association de fibres conductrices et non conductrices, la proportion de fibres non conductrices peut représenter jusqu'à 90 % en poids et de préférence être comprise entre 20 et 70 %.

[0043] Le matériau électroactivé selon l'invention comprend par ailleurs un liant choisi parmi les polymères fluorés. Par polymère fluoré, on entend un homopolymère ou un copolymère, dérivé(s), au moins en partie, de monomères oléfiniques totalement substitués avec des atomes de fluor, ou totalement substitués avec une combinaison d'atomes de fluor et de l'un au moins des atomes de chlore, brome ou iode par monomère.

[0044] Des exemples d'homo- ou copolymères fluorés peuvent être constitués par les polymères et copolymères dérivés de tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, chlorotrifluoroéthylène, bromotrifluoroéthylène.

[0045] De tels polymères fluorés peuvent aussi contenir jusqu'à 75 moles pour cent de motifs dérivés d'autres monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone, comme par exemple le (di)fluorure de vinylidène, les esters de vinyle et de perfluoroalkyle, tel que le perfluoroalcoxyéthylène.

[0046] On peut naturellement utiliser dans l'invention plusieurs homo- ou copolymères fluorés tels que définis ci-dessus. Il va sans dire qu'on ne sortirait pas du cadre de l'invention en associant à ces polymères fluorés, une faible quantité, par exemple jusqu'à 10 ou 15 % en poids, de polymères dont la molécule ne renferme pas d'atomes de fluor, comme par exemple du polypropylène.

[0047] Le liant peut se présenter soit sous la forme d'une poudre sèche ou d'un latex, c'est-à-dire d'une suspension aqueuse dont l'extrait sec est compris entre 30 et 70%.

[0048] La quantité de fibres dans le matériau électroactivé de la présente invention représente 10 à 65 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique.

[0049] La quantité de liant est comprise entre 5 et 20 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique. Toutefois pour assurer une bonne consolidation dans le matériau électroactivé, le liant représente de préférence 20 à 50 % en poids rapporté au sous-ensemble fibres et liant.

[0050] Les matériaux selon la présente invention peuvent également renfermer des adjuvants comme notamment des tensioactifs.

[0051] Comme tensioactif non ionique, on peut notamment utiliser des alcools éthoxylés. ou des composés fluorocarbonés à groupes fonctionnalisés, seuls ou en mélange ; ces alcools ou ces composés fluorocarbonés présentent généralement des chaînes carbonées de C_6 à C_{20} . De préférence, on utilise des alcools éthoxylés qui sont des alkyl-phénols éthoxylés, tels que notamment les octoxynols.

[0052] La quantité de tensioactif pouvant être présent dans les nappes selon l'invention peut atteindre 10 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique et plus spécifiquement de 0,1 à 5 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique.

[0053] On peut de même utiliser un épaississant. Par "épaississant", on entend selon la présente invention un composé qui augmente la viscosité de la solution et qui présente des propriétés rétentrices d'eau. On utilise généralement des polysaccharides naturels ou synthétiques. On peut notamment citer les biopolymères obtenus par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de micro-organismes. On utilise avantageusement la gomme xanthane. La gomme xanthane est synthétisée à l'aide de bactéries appartenant au genre *Xanthomonas* et plus particulièrement aux espèces décrites dans Bergey's manual of determination bacteriology (Sème édition - 1974 - Williams N. Wilkins C° Baltimore) telles que *Xanthomonas begoniae*, *Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas carotae*, *Xanthomonas hederae*, *Xanthomonas incae*, *Xanthomonas malvacearum*, *Xanthomonas papavericola*, *Xanthomonas phaseoli*, *Xanthomonas pisi*, *Xanthomonas vasculorum*, *Xanthomonas vesicatoria*, *Xanthomonas vitians*, *Xanthomonas pelargonii*. L'espèce *Xanthomonas campestris* convient tout particulièrement bien pour la synthèse de la gomme xanthane.

[0054] Parmi les autres micro-organismes capables de produire des polysaccharides de propriétés similaires, on peut citer les bactéries appartenant au genre *Arthrobacter*, au genre *Erwinia*, au genre *Azobacter*, au genre *Agrobacter* ou les champignons appartenant au genre *Sclerotium*.

[0055] La gomme xanthane peut être obtenue par tout moyen connu en soi. Conventionnellement, le polysaccharide est isolé du moût de fermentation par évaporation, séchage et broyage ou par précipitation au moyen d'un alcool inférieur, séparation du liquide, séchage et broyage de façon à obtenir une poudre. Les poudres disponibles commercialement ont une granulométrie généralement comprise entre 50 et 250 μm et une densité apparente supérieure à environ 0,7.

[0056] La quantité d'épaississant varie en général entre 0,1 à 5 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique.

[0057] Les matériaux peuvent encore renfermer des agents porogènes.

[0058] Il est entendu que lorsqu'il est fait appel à des agents porogènes, le matériau final dont la porosité sous l'effet de décomposition ou d'élimination de ces agents, est réglée ou modifiée, ne renferme en principe plus de tels agents. A titre d'illustration des agents porogènes on peut mentionner des sels minéraux, qui pourront être ensuite éliminés par lixiviation, de même que des sels éliminables par décomposition chimique ou thermique.

[0059] Ces divers produits peuvent être notamment choisis parmi les sels alcalins ou alcalino-terreux, tels que les halogénures, les sulfates, les sulfonates, les bisulfites, les phosphates, les carbonates, les bicarbonates. On peut également citer l'alumine amphotère.

[0060] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, on utilise la silice ou des dérivés, en tant qu'agent porogène, qui pourront être éliminés par la suite avec un traitement alcalin.

[0061] Tous les types de silice conviennent à cette utilisation et plus particulièrement les silices précipitées ou les silices de combustion.

[0062] La surface spécifique de ladite silice est comprise plus particulièrement entre 100 et 300 m^2/g .

[0063] La quantité et la granulométrie des agents porogènes sont étroitement liées à l'application à laquelle les matériaux sont destinés. A titre simplement d'ordre de grandeur, la granulométrie des agents porogènes varie le plus souvent entre 1 et 50 μm et de préférence entre 1 et 15 μm . La quantité est choisie en fonction de la porosité désirée, celle-ci pouvant atteindre 90 %, voire davantage (selon la norme ASTM D 276-72).

[0064] Un second objet de la présente invention est constitué par un matériau composite comprenant un composé à porosité élevée et le matériau électroactivé décrit précédemment.

[0065] Généralement, le composé à porosité élevée est choisi parmi des surfaces métalliques ou bien encore parmi des toiles, comme des toiles d'amiante, dont le vide de maille peut être compris entre 20 μm et 5 mm.

[0066] Selon un mode préféré, le composé à porosité élevée est une surface métallique, appelée cathode élémentaire, qui est plus particulièrement en fer, en nickel, ou encore en acier inoxydable.

[0067] Elle se trouve habituellement sous la forme d'un grillage ou d'une pièce de métal perforé et jouant plus particulièrement le rôle d'une cathode dans une cellule d'électrolyse. Ladite cathode peut se composer d'une surface ou d'un assemblage de surfaces planes ou, dans le cas de cellules d'électrolyse du type "doigt de gant", se présenter sous forme de cylindres, dont la directrice est une surface plus ou moins complexe, en général sensiblement rectangulaire aux angles arrondis.

[0068] Le matériau composite peut en outre être associé à un séparateur qui peut être un diaphragme ou une membrane.

[0069] Généralement, les diaphragmes comprennent des fibres et un liant choisi parmi les polymères fluorés, ainsi que des adjuvants classiques.

[0070] Tout ce qui a été dit auparavant concernant les fibres, le liant et les adjuvants utilisables, reste valable et ne sera par conséquent pas repris dans cette partie.

[0071] Afin de ne pas entrer dans des développements trop longs, il est précisé que les techniques de fabrication de diaphragmes poreux et microporeux et membranes sont décrites dans les brevets français suivants : FR 2 229 739, FR 2 280 435, FR 2 280 609 et les demandes de brevets français FR 81 9688 et 85 4327, FR 89 10938, FR 89 10937 dont le contenu est incorporé ici.

[0072] Avant de décrire un mode de préparation du matériau activé et du matériau composite selon l'invention, un procédé de préparation de l'agent électrocatalytique va être présenté.

[0073] L'agent électrocatalytique utilisé dans la présente invention peut être obtenu par tout moyen connu de l'homme du métier, permettant notamment, dans le cas de particules supportées, d'accéder à une structure de particules comprenant un support présentant un revêtement.

[0074] L'une des méthodes convenables consiste à préparer une suspension ou une solution d'un composé de ruthénium, de platine, de palladium, d'iridium, ou de leur mélange, éventuellement en présence du support et/ou des additifs précités.

[0075] Les composés desdits métaux précieux mis en oeuvre pour la préparation des agents électrocatalytiques selon l'invention sont choisis parmi les oxydes ou les composés susceptibles de se transformer en oxyde par un trai-

tement thermique approprié (précurseur).

[0076] A titre de précurseurs, on peut citer sans intention de se limiter, les sels d'acides organiques ou minéraux comme par exemple les nitrates, les halogénures, les carbonates, les sulfates, les acétates, les acétylacétonates, les oxalates, les tartrates, les malonates, les succinates.

[0077] Ainsi, le chlorure de ruthénium, l'acide hexachloroplatinique, l'acide hexachloroiridique, le nitrate de palladium, le chlorure de palladium, le chlorure d'iridium, le trinitronitrosyl ruthénium.

[0078] Ces sels sont donc mis en suspension ou en solution dans un solvant. Habituellement le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools en C₁-C₆, comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol.

[0079] La teneur en sel de métal précieux de la solution ou de la suspension, est généralement comprise entre 0,1 et 5 M.

[0080] Dans le cas où des additifs entrent dans la composition des agents électrocatalytiques, ceux-ci peuvent se présenter sous une forme d'oxyde, de précurseurs d'oxyde, ou encore sous une forme métallique. Si des précurseurs sont employés, ce qui a été dit précédemment à propos des précurseurs de métaux précieux reste valable.

[0081] Si un support est utilisé et selon sa nature, il peut être préférable de l'employer après avoir subi un traitement de surface particulier.

[0082] Ainsi, dans le cas où l'on utilise du carbone en tant que support, on effectue tout d'abord une oxydation pour augmenter la concentration de la surface en groupements oxydés. Le traitement peut être mené en présence d'acides inorganiques comme l'acide nitrique, l'acide sulfurique notamment, ou par un traitement thermique sous atmosphère oxydante.

[0083] De préférence, l'oxydation est menée en phase liquide en plongeant le carbone dans une solution d'acide nitrique en ébullition pendant une heure environ. A l'issue de ce traitement, on filtre puis on rince à l'eau le produit obtenu.

[0084] Si le support utilisé est pyrophorique, comme c'est notamment le cas pour le nickel de Raney, on effectue une oxydation ménagée, en présence d'hydroperoxyde d'hydrogène par exemple.

[0085] Selon une première variante de préparation d'un agent électrocatalytique selon l'invention, on mélange tous les éléments constitutifs dudit agent sous la forme d'une solution ou d'une suspension.

[0086] Cette variante est particulièrement appropriée dans le cas où l'agent comprend un support et dans le cas où l'on utilise un sel précurseur des oxydes de métal précieux, comprenant le cas échéant des additifs.

[0087] Le mélange est en général réalisé sous agitation, à une température voisine de la température ambiante.

[0088] La durée de la mise en contact est de quelques minutes à 24 heures.

[0089] Selon une seconde variante, on prépare une solution ou une suspension des éléments constitutifs de l'agent électrocatalytique et l'on effectue une étape de précipitation. Dans un tel cas, le métal précieux est utilisé sous la forme d'une solution de précurseurs.

[0090] A la solution ou suspension, on ajoute un agent précipitant au moins ledit métal. Il est à noter que la précipitation des additifs, s'ils sont présents, est aussi possible.

[0091] Tous les composés sont susceptibles d'être utilisés dans la mesure où ils se combinent au moins avec le métal précieux sous la forme d'un composé insoluble. A titre d'exemple, on peut citer l'hydroxyde, le carbonate, le bicarbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, tel que le sodium, le calcium, le potassium. On peut de même citer l'ammoniaque.

[0092] D'une façon classique, on introduit l'agent précipitant dans le mélange support/métal précieux, mais une introduction simultanée peut être effectuée.

[0093] Cette opération a lieu sous agitation et à une température voisine de la température ambiante.

[0094] Dans un tel cas, on peut prévoir après l'introduction de l'agent précipitant une période de mûrissement, éventuellement sous agitation, pendant 1 à 10 heures.

[0095] A la suite de la filtration, on rince habituellement le solide résultant avec un solvant qui peut être identique ou non à celui utilisé pour la mise en contact.

[0096] Quelle que soit la variante mise en oeuvre, l'étape suivante est une étape de séchage.

[0097] Selon un premier mode de réalisation, cette opération peut avoir lieu sous vide ou sous air à une température comprise entre la température ambiante et la température d'élimination du solvant.

[0098] La durée de cette opération est d'environ quelques minutes à 12 heures.

[0099] Un second mode de réalisation consiste à sécher la solution par atomisation.

[0100] Celui-ci peut être réalisé au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, type BUCHI notamment.

[0101] Cependant, selon un mode particulier on met en oeuvre un appareillage tel que décrit dans les demandes de brevet français FR 2 257 326. FR 2 419 754 et FR 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits tourbillon. La solution ou suspension à sécher est injectée suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires hélicoïdales des gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz à ladite solution ou suspension. Les gaz assurent ainsi une double fonction, la pulvérisation de la solution ou suspension (transformation en fines gouttelettes) et le séchage desdites gouttelettes. Par ailleurs, le temps de séjour est inférieur à 0,1 seconde, ce qui supprime tout risque de surchauffe par

suite d'un contact trop long avec les gaz.

[0102] La température de traitement est telle qu'elle permette l'évaporation du solvant, voire, dans le cas où un sel de métal précieux a été utilisé, à commencer la transformation dudit sel en oxyde.

[0103] Habituellement, et selon les débits respectifs des gaz et de la solution ou suspension à sécher, la température d'entrée des gaz est comprise entre 600 et 900°C, de préférence comprise entre 700 et 900°C et la température de sortie des gaz comprise entre 100°C et 300°C, de préférence entre 150°C et 250°C.

[0104] Préalablement au séchage, on peut effectuer une étape de séparation du solide si la variante mise en oeuvre comprend le passage par une suspension.

[0105] On effectue en général la séparation par filtration ou centrifugation.

[0106] La filtration est réalisée par tout moyen connu de l'homme de l'art, à pression atmosphérique ou sous vide.

[0107] Le produit séché obtenu est ensuite soumis à un traitement thermique en vue de transformer le sel de métal précieux en oxyde.

[0108] Cette opération est effectuée sous courant d'air ou d'oxygène à une température comprise entre 200 et 800 °C, selon la nature du précurseur.

[0109] La durée est fonction de la nature du support s'il est présent. Ainsi, la durée du traitement thermique pourra être plus longue si le support résiste à des hautes températures sans se dégrader ni se transformer en un composé non conducteur de l'électricité.

[0110] A titre d'indication, la durée varie de quelques secondes à 1 heure.

[0111] A l'issue du traitement thermique, on peut procéder à une désagglomération des particules par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que le broyage.

[0112] Enfin, des étapes supplémentaires de rinçage suivie d'une filtration ou une centrifugation et d'un séchage peuvent être effectuées.

[0113] Tout ce qui a été décrit précédemment concernant ces étapes reste valable et ne sera pas repris ici.

[0114] La mécano-synthèse représente une autre méthode convenable pour la préparation de l'agent électrocatalytique.

[0115] Cette méthode est particulièrement appropriée lorsque l'on utilise un support, un composé du métal précieux et éventuellement des additifs, sous forme solide. Dans ce cas, on utilise un support présentant une dureté plus importante que celle des deux composés précités.

[0116] De cette façon, après un broyage de l'ensemble des composés, on obtient des particules formées du support dont la périphérie est enrichie en composé du métal précieux et éventuellement des additifs.

[0117] A l'issue du broyage, un traitement thermique pour transformer le composé du métal précieux en l'oxyde correspondant peut être nécessaire.

[0118] Cette opération est alors effectuée sous une atmosphère oxydante à des températures variant, selon la nature du composé à transformer, entre 200 et 800°C.

[0119] Si le composé est utilisé sous forme d'oxyde, le traitement thermique n'est pas nécessaire.

[0120] Un mode de préparation du matériau électroactivé va maintenant être décrit.

[0121] Ainsi, le matériau selon l'invention est susceptible d'être obtenu en mettant en oeuvre les étapes suivantes :

(a) on prépare une suspension aqueuse comprenant les fibres, le liant, l'agent électrocatalytique, éventuellement des adjuvants.

(b) on dépose une nappe par filtration sous vide programmé de ladite suspension à travers un matériau à porosité élevée,

(c) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement la nappe ainsi formée,

(d) on fritte éventuellement la nappe ainsi obtenue.

[0122] La quantité en chacun des divers constituants de la suspension aqueuse préparée à l'étape (a) est telle qu'elle permette d'obtenir un matériau présentant les caractéristiques de composition notamment, énoncées auparavant.

[0123] D'une façon connue, et principalement pour des raisons de facilité de manipulation à l'échelle industrielle, la teneur en matières sèches (c'est-à-dire les fibres, le liant, l'agent électrocatalytique et les adjuvants) de la dispersion précitée est faible. Elle est habituellement de l'ordre de 1 à 5 % en poids de l'ensemble.

[0124] Par ailleurs, il peut être avantageux d'incorporer à ladite suspension un agent épaississant comme par exemple les polysaccharides naturels ou synthétiques.

[0125] La dispersion peut être obtenue en mélangeant chacun des constituants dans les proportions requises avec l'eau, additionnée éventuellement d'adjuvants du type tensioactif, épaississant.

[0126] On forme ensuite une nappe à partir de la dispersion résultante par filtration sous vide programmé à travers un matériau de porosité élevée. Le programme de vide consiste à passer de la pression atmosphérique à une dépression finale ($1,5 \cdot 10^{-3}$ à $4 \cdot 10^{-4}$ Pa) et peut être effectué en continu ou par paliers.

[0127] Il est indiqué ici que par nappe on entend un matériau dont l'épaisseur est habituellement comprise entre 0,1

et 5 mm et dont la surface peut atteindre plusieurs mètres carrés.

[0128] La nappe, dont on a éliminé le liquide et que l'on a éventuellement séchée, peut être frittée.

[0129] Classiquement, le frittage est réalisé sous air à une température supérieure au point de ramollissement du liant.

[0130] Dans le cas où seule préparation du matériau électroactivé selon l'invention est visée, un traitement ultérieur en vue d'éliminer l'agent porogène, s'il est présent, est à mettre en oeuvre. Ainsi, dans le cas où l'agent porogène est la silice, on effectue un traitement avec de la soude.

[0131] Si l'objectif est de préparer un matériau composite selon l'invention, sur une nappe obtenue en mettant en oeuvre les étapes précédentes, on dépose une dispersion par filtration sous vide programmé.

[0132] Cette dispersion comprend les éléments constitutifs d'un diaphragme et est obtenue d'une façon totalement analogue au procédé utilisé pour préparer la première dispersion.

[0133] Il est toutefois à noter que les éléments constitutifs de cette dispersion peuvent être dispersés dans l'eau ou dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

[0134] Dans le second cas, on prendra garde à choisir des éléments constitutifs dispersibles dans un tel milieu.

[0135] D'une façon analogue à la préparation de la première nappe, on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement le diaphragme ainsi formé.

[0136] On effectue par la suite une opération de frittage de l'ensemble dans des conditions identiques à celles mentionnées à l'étape (d).

[0137] Il est à noter que plusieurs variantes sont possibles en ce qui concerne le frittage.

[0138] Selon une première variante, chaque étape de frittage mentionnée est effectuée.

[0139] Il est à noter que cette variante est particulièrement appropriée lorsque le liant employé dans chacune des dispersions est différent.

[0140] Une telle variante peut de même être employée lorsque la première dispersion comprend un agent porogène éliminable par un traitement alcalin, et qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est le milieu dispersant de la seconde. Dans un tel cas, il est précisé qu'une étape d'élimination de l'agent porogène, s'il entre dans la composition de la première dispersion, n'est pas nécessaire après l'opération de frittage de l'étape (d) puisque le dépôt ultérieur du diaphragme correspond à un tel traitement.

[0141] Selon une seconde variante et dans le cas particulier où les deux dispersions sont en milieu aqueux et où le liant entrant dans la composition des deux dispersions précitées est le même, on n'effectue avantageusement qu'une seule étape de frittage, celle correspondant à l'étape (f).

[0142] Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 à 4

[0143] Les exemples 1 à 4 ont pour objet l'étude des performances de l'agent électrocatalytique empastillé obtenu selon la méthode suivante :

L'agent électrocatalytique est mélangé à une suspension de PTFE à 60 % d'extrait sec, et l'ensemble est pressé sur une maille de nickel avec une pression de 1000 kg/cm².

On effectue ensuite une étape de consolidation de la structure en portant la pastille à 350°C.

Les pastilles compactes obtenues sont testées comme cathode d'une cellule d'électrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Exemple 1 comparatif : l'agent électrocatalytique est une poudre de nickel (particules sphériques 5 µm).

Exemple 2 : l'agent électrocatalytique est de l'oxyde de ruthénium.

Exemple 3 : l'agent électrocatalytique est un mélange obtenu par mécano-synthèse, comprenant de la poudre de nickel de l'exemple 1 et de la poudre d'oxyde de ruthénium obtenue dans l'exemple 2, dans un rapport pondéral 70/30. Ce mélange est placé dans un container en acier sous atmosphère inerte d'azote et en présence de billes d'acier (acier H-440). Le tout est agité pendant 2 heures sur un secoueur SPEX-8000. Le processus de broyage conduit un mélange de Ni et RuO₂ sous forme de particules dont la périphérie est enrichie en oxyde de ruthénium par rapport au coeur. La composition massique moyenne est Ni₇₀ Ru₃₀.

Exemple 4 : l'agent électrocatalytique est à base de graphite et d'oxyde de ruthénium.

Une poudre de graphite (LONZA) de surface spécifique 300 m²/g est placée pendant 1 heure dans une solution d'acide nitrique à ébullition. La poudre est ensuite filtrée, rincée et séchée.

On introduit la poudre dans une solution aqueuse de RuCl₃ (10⁻¹M) et l'on agite le mélange pendant 1 heure.

Le mélange est filtré, et la poudre résultante est rincée 4 fois à l'eau distillée, séchée pendant 12 heures à 110°C.

Le grillage final est mené en portant la poudre à 450°C sous courant d'air pendant 30 mn.

On effectue une étape de désagglomération des agrégats par broyage.

EP 0 745 150 B1

L'agent électrocatalytique ainsi préparé est constitué du graphite de départ recouvert d'une couche de RuO₂. Le pourcentage massique de RuO₂ est $9,95 \pm 0,05$ %.

[0144] Les agents électrocatalytiques sont empastillés suivant le mode opératoire décrit précédemment, et les pastilles obtenues sont testées pour le dégagement d'hydrogène dans les conditions expérimentales suivantes :

- intensité 300 mA/cm²
- solution NaOH 6N
- température 20°C

Les surtensions représentées dans le tableau sont déterminées à partir des tensions mesurées par rapport à une électrode de référence Hg/HgO reliée à la surface de l'électrode par un capillaire de luggin.

La chute ohmique due à la résistance électrique de l'électrolyte est corrigée par impédancemétrie.

Exemples	Agent électrocatalytique	surtension 1er jour	surtension 2ème jour	surtension 3ème jour	surtension 4ème jour
Exemple 1	nickel	284	325	336	335
Exemple 2	RuO ₂	81	77	79	83
Exemple 3	Ni/RuO ₂	84	83	81	84
Exemple 4	RuO ₂ /graphite	117	112	114	119

On constate un abaissement de la surtension et une stabilisation de celle-ci en utilisant un agent électrocatalytique selon l'invention par rapport au nickel.

EXEMPLES 5 à 8

[0145] Ces exemples ont pour objet l'étude des performances de matériaux électroactifs, c'est-à-dire de matériaux composites constitués d'une cathode élémentaire et d'une nappe comprenant un agent électrocatalytique tel que décrit dans les exemples 1 à 4.

La préparation du composite matériau électroactif + matériau à porosité élevée, qui suit est commune aux exemples 5 à 8 :

a) préparation de la suspension

[0146] 30 g de fibres de carbone et 70 g de fibres d'amiante chrysotile sont placés dans 7000 ml d'eau adoucie contenant 3,3 g d'agent tensioactif (Triton® X 100 de la société Rohm et Haas).

Après agitation rotative pendant 30 mn, on introduit 35 g de PTFE sous forme d'un latex à 60 % d'extrait sec.

Après homogénéisation, on additionne 100 g de silice Tixosil® 33J (Rhône-Poulenc) et l'on poursuit l'agitation pendant 30 mn.

b) introduction de l'agent électrocatalytique

[0147] On incorpore à la suspension décrite sous (a) l'agent électrocatalytique :

exemple 5	120 g de nickel selon l'exemple 1
exemple 6	115 g d'oxyde de ruthénium selon l'exemple 2
exemple 7	60 g d'agent électrocatalytique l'exemple 3
exemple 8	170 g d'agent électrocatalytique selon l'exemple 4.

c) préparation du matériau composite

[0148] La suspension préparée en (b) est filtrée à travers une cathode élémentaire en fer tressé et laminé (diamètre des fils 2 mm, ouverture 2 mm) en appliquant une rampe de vide de la pression atmosphérique à une dépression de 300 mbar.

EP 0 745 150 B1

L'ensemble cathode élémentaire et la nappe électroactivée est portée dans un four à 350°C pendant 30 minutes.

d) utilisation en électrolyse

[0149] Les matériaux préparés sont utilisés comme élément cathodique dans une cellule d'électrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 6N à 80°C percolant à travers l'ensemble cathodique.

La tension est mesurée par rapport à une électrode de référence Hg/HgO reliée à la surface de la nappe par un capillaire de Luggin.

La chute ohmique due à la résistance électrique de l'électrolyte est corrigée par impédancemétrie.

La densité de courant d'électrolyte est 300 mA/cm².

Exemples	nappe électroactivée				surtension
	Poids (kg/cm ²)	Activation	m. agent électrocat. (mg/cm ²)	m. RuO ₂ correspondante (mg/cm ²)	η (mV)
Exemple 5 comparatif	0,5	Ni	16,9		283
Exemple 6	0,5	RuO ₂	3	3	146
Exemple 7	0,5	Ni/RuO ₂	10,2	3,1	104
Exemple 8	0,65	RuO ₂ /graphite	27,3	2,74	65

[0150] Il ressort de l'analyse de ce tableau que l'incorporation de l'oxyde de ruthénium diminue fortement la surtension cathodique. Cette diminution est d'autant plus importante que l'oxyde est dispersé sur un substrat.

EXEMPLES 9 à 11

[0151] Ces exemples ont pour objet l'étude des performances de matériaux électroactivés, constitués d'une cathode élémentaire, d'une nappe électroactivée et d'un diaphragme.

Exemple 9 comparatif	l'ensemble cathode élémentaire et nappe électroactivée est obtenu selon la méthode décrite pour les exemples 5 à 8, excepté la fait que seule de la poudre de graphite est utilisée
Exemple 10	l'ensemble cathode élémentaire et nappe électroactivée correspond à celui obtenu dans l'exemple 6.
Exemple 11	l'ensemble cathode élémentaire et nappe électroactivée correspond à celui obtenu dans l'exemple 8.

[0152] Dans les trois cas, on dépose sur l'ensemble matériau électroactivé/cathode élémentaire, un diaphragme selon le mode opératoire suivant :

[0153] On prépare une suspension, sous agitation, comprenant :

- * 3,3 g de tensioactif;
- * 100 g de fibres d'amiante chrysotile de longueurs inférieures à 1 mm;
- * 20 g de PTFE sous forme de latex à environ 60 % en poids d'extrait sec;
- * 30 g de Tixosil® 33 J (Rhône-Poulenc).
- * eau permutée, dont la quantité est calculée pour obtenir environ 4 litres de suspension et un extrait d'environ 4,5%;

[0154] On laisse reposer la suspension pendant au moins 24 heures. La suspension est agitée pendant 30 minutes avant utilisation.

[0155] On prélève le volume de solution requis de manière à ce qu'il contienne la quantité d'extrait sec que l'on compte déposer pour former le diaphragme (de l'ordre de 1 à 2 kg/m²).

[0156] La filtration est conduite sous vide programmé. La dépression est établie et croit de 50 mbar par minute pour atteindre environ 800 mbar. La dépression est maintenue 15 minutes à 800 mbar.

[0157] L'ensemble est alors fritté, après séchage éventuel à 100°C environ, en portant l'ensemble cathodique et diaphragme à 350°C, avec un palier à une température d'environ 315°C, le tout pendant environ 1 heure et demie.

[0158] La silice est alors éliminée par une attaque alcaline à la soude électrolytique pendant les premiers instants de l'électrolyse (élimination "in situ").

[0159] Les trois matériaux composites cathode élémentaire/matériau électroactivé diaphragme sont testés comme élément cathodique d'une cellule d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. L'alimentation en chlorure est maintenue constante avec une concentration de 280 g/l et une température de 80°C.

Exemples	Agent électrocatalytique	$\Delta U_{I \rightarrow O} (V)$
Exemple 9 comparatif	graphite	2,36
Exemple 10	RuO_2	2,21
Exemple 11	graphite + RuO_2 9,95 pds %	2,19
$\Delta U_{I \rightarrow O}$ est calculée d'après le tracé de la tension de cellule (ΔU) en fonction du courant d'électrolyse.		

[0160] Ce tableau permet d'évaluer l'activation de la cathode par l'agent électrocatalytique. il apparaît clairement que l'utilisation de l'oxyde de ruthénium diminue sensiblement la tension d'extrapolation et que cet effet est augmenté quand l'oxyde de ruthénium est dispersé sur un support (graphite par exemple).

Revendications

- Matériau électroactivé comprenant des fibres dont une partie au moins est conductrice d'électricité, un liant, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre un agent électrocatalytique constitué par des particules formées d'oxyde de ruthénium, de platine, de palladium, d'iridium, ou leur mélange, répartis au moins en partie, sur un support conducteur d'électricité.
- Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent électrocatalytique est uniformément réparti dans la masse du matériau.
- Matériau selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la proportion en poids de revêtement par rapport au support varie de 0,5 à 50 pour chaque particule.
- Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le support est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le fer de Raney, le cobalt de Raney, le nickel de Raney, les éléments des colonnes IVA et VA de la classification périodique, le carbone, le graphite.
- Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la granulométrie du support est comprise entre 1 et 100 μm .
- Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent électrocatalytique représente 10 - 70 % en poids, rapporté à l'ensemble fibres, liant et agent électrocatalytique.
- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit agent électrocatalytique est obtenu en mélangeant tous les éléments constitutifs dudit agent sous la forme d'une solution ou d'une suspension, puis en effectuant éventuellement une étape de précipitation, puis un séchage, ou par mécano-synthèse.
- Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent électrocatalytique comprend en outre un additif choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et/ou leurs oxydes.
- Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fibres représentent 10 - 65 % et le liant 5 - 20%, rapporté au poids de l'ensemble fibres, liant, agent électrocatalytique, le poids de liant correspondant à 20 - 50 % en poids rapporté au sous-ensemble fibres et liant.
- Matériau composite comprenant (a) un matériau à porosité élevée et (b) le matériau selon l'une des revendications 1 à 8.

11. Matériau selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** qu'il comprend d'une face vers l'autre (a) une surface métallique de porosité élevée, (b) le matériau électroactif, (c) un séparateur.

12. Procédé de préparation du matériau selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'on effectue les étapes suivantes :

- (a) on prépare une suspension aqueuse comprenant les fibres, le liant, l'agent électrocatalytique, des adjuvants,
- (b) on dépose une nappe par filtration sous vide programmé de ladite suspension à travers un matériau à porosité élevée,
- (c) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement la nappe ainsi formée,
- (d) on fritte éventuellement la nappe ainsi obtenue.

13. Procédé de préparation d'un matériau composite selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'on effectue les étapes suivantes :

- (a) on prépare une suspension aqueuse comprenant les fibres, le liant, l'agent électrocatalytique, des adjuvants,
- (b) on dépose une nappe par filtration sous vide programmé de ladite suspension à travers un matériau à porosité élevée,
- (c) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement la nappe ainsi formée,
- (d) on fritte éventuellement la nappe ainsi obtenue.
- (e) on dépose sur ladite nappe, par filtration sous vide programmé, une dispersion dans l'eau ou dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, comprenant des fibres, un liant, des adjuvants,
- (f) on élimine le liquide et l'on sèche éventuellement le diaphragme ainsi formé,
- (g) on fritte l'ensemble.

14. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'**après l'étape (g), on effectue un traitement avec une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin si la dispersion de l'étape (e) est dans l'eau et si elle comprend la silice comme agent porogène.

15. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'on effectue l'étape (d) de frittage si le liant des dispersions des étapes (a) et (e) sont différents.

Patentansprüche

1. Elektroaktiviertes Material, das Fasern, von denen wenigstens ein Teil elektrisch leitend ist, und ein Bindemittel enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** es außerdem ein elektrokatalytisches Mittel umfasst, das aus Teilchen besteht, die von Rutheniumoxid, Platinoxid, Palladiumoxid, Iridiumoxid oder ihrem Gemisch gebildet werden, die wenigstens teilweise auf einem elektrisch leitenden Träger verteilt sind.

2. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrokatalytische Mittel in der Masse des Materials gleichmäßig verteilt ist.

3. Material gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von Beschichtung bezogen auf den Träger von 0,5 bis 50 für jedes Teilchen variiert.

4. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger unter Eisen, Kobalt, Nickel, Raney-Eisen, Raney-Kobalt, Raney-Nickel, den Elementen der Gruppen IVA und VA des Periodensystems, Kohlenstoff und Graphit ausgewählt ist.

5. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Korngröße des Trägers zwischen 1 und 100 µm liegt.

6. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrokatalytische Mittel 10 - 70 Gew.-%, bezogen auf das System Fasern, Bindemittel und elektrokatalytisches Mittel, darstellt.

7. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes elektrokatalytisches Mittel erhalten wird, indem man alle Grundbestandteile besagten Mittels in Form einer Lösung oder einer Suspension mischt, dann gegebenenfalls einen Schritt zum Ausfällen, dann ein Trocknen ausführt, oder durch mechanische Synthese.

8. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrokatalytische Mittel außerdem einen Zusatzstoff enthält, der unter Eisen, Kobalt, Nickel und/oder ihren Oxiden ausgewählt ist.

9. Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fasern 10 - 65% und das Bindemittel 5 - 20%, bezogen auf das Gewicht des Systems Fasern, Bindemittel, elektrokatalytisches Mittel, darstellen, wobei das Bindemittelgewicht 20 - 50 Gew.-%, bezogen auf das Untersystem Fasern und Bindemittel, entspricht.

10. Verbundmaterial, das (a) ein Mittel mit hoher Porosität und (b) das Material gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.

11. Material gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** es von einer Seite zur anderen (a) eine metallische Oberfläche mit hoher Porosität, (b) das elektroaktivierte Material, (c) eine Scheidewand umfasst.

12. Verfahren zur Herstellung des Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die folgenden Schritte ausführt:

- (a) man stellt eine wässrige Suspension her, die die Fasern, das Bindemittel, das elektrokatalytische Mittel und Zusatzstoffe enthält,
- (b) man scheidet durch Filtration besagter Suspension unter programmiertem Vakuum durch ein Material mit hoher Porosität hindurch eine Schicht ab,
- (c) man entfernt die Flüssigkeit und man trocknet gegebenenfalls die so gebildete Schicht,
- (d) man sintert die so erhaltene Schicht gegebenenfalls.

13. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die folgenden Schritte ausführt:

- (a) man stellt eine wässrige Suspension her, die die Fasern, das Bindemittel, das elektrokatalytische Mittel und Zusatzstoffe enthält,
- (b) man scheidet durch Filtration besagter Suspension unter programmiertem Vakuum durch ein Material mit hoher Porosität hindurch eine Schicht ab,
- (c) man entfernt die Flüssigkeit und man trocknet gegebenenfalls die so gebildete Schicht,
- (d) man sintert die so erhaltene Schicht gegebenenfalls,
- (e) man scheidet auf besagter Schicht durch Filtration unter programmiertem Vakuum eine Dispersion in Wasser oder in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung, die Fasern, ein Bindemittel und Zusatzstoffe umfasst, ab,
- (f) man entfernt die Flüssigkeit und man trocknet gegebenenfalls das so gebildete Diaphragma,
- (g) man sintert das Gesamte.

14. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** man nach dem Schritt (g) eine Behandlung mit einer wässrigen Alkalihydroxidlösung ausführt, wenn die Dispersion des Schritts (e) wässrig ist und wenn sie Kieselgel als Porenbildner umfasst.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Schritt (d) zum Sintern ausführt, wenn das Bindemittel der Dispersionen der Schritte (a) und (e) unterschiedlich ist.

Claims

1. Electroactivated material comprising fibres, of which at least a part is electrically conducting, and a binder, **characterized in that** it additionally comprises an electrocatalytic agent consisting of particles formed of ruthenium, platinum, palladium or iridium oxide, or their mixture, distributed at least partly over an electrically-conducting support.

2. Material according to the preceding claim, **characterized in that** the electrocatalytic agent is uniformly distributed throughout the body of the material.
3. Material according to the preceding claim, **characterized in that** the proportion by weight of coating with respect to the support varies from 0.5 to 50 for each particle.
4. Material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the support is chosen from iron, cobalt, nickel, Raney iron, Raney cobalt, Raney nickel, the elements from columns IVA and VA of the periodic classification, carbon or graphite.
5. Material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the particle size of the support is between 1 and 100 μm .
6. Material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the electrocatalytic agent represents 10-70% by weight, with respect to the combined fibres, binder and electrocatalytic agent.
7. Material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the said electrocatalytic agent is obtained by mixing all the constituent components of the said agent in the form of a solution or of a suspension, then by optionally carrying out a precipitation stage, then drying, or by mechanical synthesis.
8. Material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the electrocatalytic agent additionally comprises an additive chosen from iron, cobalt, nickel and/or their oxides.
9. Material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the fibres represent 10-65% and the binder 5-20%, with respect to the weight of the combined fibres, binder and electrocatalytic agent, the weight of binder corresponding to 20-50% by weight, with respect to the fibres and binder subsystem.
10. Composite material comprising (a) a material of high porosity and (b) the material according to one of Claims 1 to 8.
11. Material according to the preceding claim, **characterized in that** it comprises, from one face towards the other: (a) a metal surface of high porosity, (b) the electroactivated material and (c) a separator.
12. Process for the preparation of the material according to one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the following stages are carried out:
 - (a) an aqueous suspension comprising the fibres, the binder, the electrocatalytic agent and adjuvants is prepared,
 - (b) a sheet is deposited by filtering the said suspension, under programmed vacuum, through a material of high porosity,
 - (c) the liquid is removed and the sheet thus formed is optionally dried,
 - (d) the sheet thus obtained is optionally sintered.
13. Process for the preparation of a composite material according to Claim 11, **characterized in that** the following stages are carried out:
 - (a) an aqueous suspension comprising the fibres, the binder, the electrocatalytic agent and adjuvants is prepared,
 - (b) a sheet is deposited by filtering the said suspension, under programmed vacuum, through a material of high porosity,
 - (c) the liquid is removed and the sheet thus formed is optionally dried,
 - (d) the sheet thus obtained is optionally sintered,
 - (e) a dispersion, in water or in an aqueous sodium hydroxide solution, comprising fibres, a binder and adjuvants is deposited on the said sheet by filtering under programmed vacuum,
 - (f) the liquid is removed and the diaphragm thus formed is optionally dried,
 - (g) the whole unit is sintered.
14. Process according to the preceding claim, **characterized in that**, after Stage (g), a treatment is carried out with an aqueous alkali metal hydroxide solution, if the dispersion of Stage (e) is in water and if it comprises silica as

porogenic agent.

15. Process according to Claim 13, **characterized in that** the sintering Stage (d) is carried out if the binder of the dispersions of Stages (a) and (e) are different.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55