



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 658 258 A5

⑤① Int. Cl.4: C 25 B 11/06
C 25 B 1/04**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 7414/82

㉔ Date de dépôt: 20.12.1982

㉓ Priorité(s): 21.12.1981 FR 81 24050

㉔ Brevet délivré le: 31.10.1986

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 31.10.1986㉔ Titulaire(s):
Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison
(FR)㉔ Inventeur(s):
Prigent, Michel, Rueil-Malmaison (FR)
Martin, Lucien, Issy-les-Moulineaux (FR)㉔ Mandataire:
William Blanc & Cie conseils en propriété
industrielle S.A., Genève⑤④ **Electrode recouverte d'un catalyseur présentant une faible surtension pour le dégagement de l'oxygène utilisable notamment pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin et procédé pour sa préparation.**

⑤⑦ On décrit une électrode constituée par un support métallique servant de collecteur de courant (plaque, toile ou grille, par exemple du nickel déployé) recouvert par une couche de nickel très divisé dont la surface spécifique est par exemple de 10 à 80 m²/g et dont la dimension des pores est par exemple de 2 à 10 nm par exemple par projection sur sa surface de particules fondues d'un alliage nickel-aluminium au moyen d'un chalumeau à plasma, puis en attaquant l'aluminium de cet alliage par une solution alcaline (nickel de Raney), puis par une fine couche d'un oxyde contenant du cobalt, déposée (ou formée) dans les pores de la couche de nickel divisé (par exemple par imprégnation d'une solution contenant au moins un sel de cobalt, suivie d'un séchage et d'une calcination).

Cette électrode est avantageusement utilisée comme anode, en particulier pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin: elle présente une surtension réduite pour le dégagement de l'oxygène.

REVENDECATIONS

1. Electrode, caractérisée en ce qu'elle comprend un support métallique recouvert d'une couche contenant du nickel finement divisé, formée de particules dont la taille est de 5 à 150 nm, cette couche présentant des pores d'un diamètre de 0,5 à 50 nm, développant une surface spécifique de 1 à 120 m²/g, et comportant à sa surface un oxyde contenant du cobalt.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche contenant du nickel divisé renferme jusqu'à 50%, en poids, d'au moins un métal choisi parmi le manganèse, le fer, le cobalt, le niobium et le tantale; et jusqu'à 15% en poids d'au moins un métal choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le cuivre, le zinc, le zirconium, le molybdène, l'étain, le lanthane, le hafnium, le tungstène, le plomb et le bismuth, par rapport au nickel et en remplacement d'une partie de celui-ci.
3. Electrode selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que la couche contenant du nickel divisé a une épaisseur de 5 à 500 µm.
4. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche contenant du nickel divisé est constituée de 85 à 100%, en poids, de nickel et de 0 à 15% en poids de titane.
5. Electrode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité d'oxyde contenant du cobalt représente de 1 à 30% en poids de la couche de nickel divisé.
6. Electrode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'oxyde contenant du cobalt est au moins en partie sous la forme d'un oxyde simple choisi parmi CoO, Co₃O₄, Co₂O₃, d'un oxyde mixte spinelle ACo₂O₄, où A représente un métal choisi parmi le titane, le vanadium, le manganèse, le fer, le nickel, le cuivre, le zinc, le germanium et l'étain, d'un oxyde mixte spinelle CoB₂O₄, où B représente un métal choisi parmi l'aluminium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le gallium et l'indium, ou d'un oxyde mixte pérovskite Ln_{1-x}M_xCoO₃ où Ln représente un métal de la série des lanthanides, M représente un métal alcalino-terreux, x ayant une valeur de 0 à 1, ou encore en un oxyde mixte pérovskite du type précédent dans lequel une proportion mineure du cobalt est remplacée par le même poids d'un métal choisi parmi le niobium, le molybdène, l'antimoine, le tantale, le tungstène et l'uranium.
7. Electrode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'oxyde contenant du cobalt est au moins en partie sous la forme d'un oxyde mixte spinelle CoB₂O₄, où B représente le fer.
8. Electrode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'oxyde contenant du cobalt est au moins en partie sous la forme d'un oxyde mixte pérovskite Ln_{1-x}M_xCoO₃, où Ln représente le lanthane et M représente le strontium.
9. Electrode selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le nickel est présent sous forme de particules de 5 à 50 nm, présente des pores de 2 à 10 nm et développe une surface spécifique de 10 à 80 m²/g.
10. Procédé de fabrication de l'électrode selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
 - (a) on dépose sur le support métallique un alliage contenant du nickel et de l'aluminium;
 - (b) on élimine au moins la majeure partie de l'aluminium, de manière à obtenir une couche poreuse contenant du nickel, constituée de particules dont la taille est de 5 à 150 nm, présentant des pores d'un diamètre de 0,5 à 50 nm et développant une surface spécifique de 1 à 120 m²/g;
 - (c) on dépose à la surface de cette couche contenant du nickel au moins du cobalt ou au moins un composé de cobalt, et
 - (d) on transforme le dépôt obtenu en oxyde contenant du cobalt.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'alliage contenant du nickel et de l'aluminium, utilisé dans l'étape (a), renferme, à part l'aluminium et le nickel, jusqu'à 50%, en poids, d'au moins un métal choisi parmi le manganèse, le fer, le cobalt, le niobium et le tantale; et jusqu'à 15% en poids d'au moins un métal choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le cuivre, le zinc, le zirconium, le molybdène, l'étain, le lanthane, le hafnium, le tungstène, le plomb et le bismuth, par rapport au nickel et en remplacement d'une partie de celui-ci.
12. Procédé selon la revendication 10 ou la revendication 11, caractérisé en ce que l'alliage contenant du nickel et de l'aluminium utilisé dans l'étape (a) renferme de 45 à 55% en poids de chacun de ces métaux.
13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le dépôt d'alliage dans l'étape (a) est effectué au moyen d'un chalumeau à plasma.
14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que le support métallique revêtu d'alliage à l'étape (a) est soumis à un recuit à 200-800° C pendant 1 à 8 heures avant l'étape (b).
15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que, dans l'étape (b), l'élimination de l'aluminium est effectuée par attaque à la soude ou à la potasse.
16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que le support, revêtu de la couche poreuse contenant du nickel très finement divisé, après l'étape (b), est soumis à une dépyrophorisation par contact en solution alcaline avec de l'eau oxygénée ou par barbotage d'air, avant l'étape (c).
17. Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisé en ce que le support revêtu de la couche poreuse contenant du nickel très finement divisé est imprégné, dans l'étape (c), par une solution contenant au moins un composé de cobalt et, après évaporation du solvant, ledit composé de cobalt est transformé en oxyde par décomposition thermique, dans l'étape (d).
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la solution utilisée pour l'imprégnation dans l'étape (c) contient en outre un agent gélifiant.
19. Utilisation de l'électrode selon la revendication 1 comme anode pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

L'invention concerne une nouvelle électrode recouverte d'un catalyseur présentant une faible surtension pour le dégagement de l'oxygène, utilisable notamment pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin (anode), et un procédé de fabrication de cette électrode.

La fabrication de feuilles minces de nickel très divisé par projection de particules fondues d'un alliage de Raney est connue; l'utilisation de ces feuilles comme électrodes a aussi été décrite (brevet US 3, 637, 437). Sous forte polarisation anodique, la surface d'électrodes de ce type se recouvre d'une couche d'un oxyde de nickel conduisant mal le courant et les surtensions pour le dégagement de l'oxygène croissent jusqu'à devenir supérieures à celles que l'on observe sur une feuille (ou sur une grille) de nickel massif.

L'utilisation d'oxydes à base de cobalt pour réduire la surtension oxygène est également connue. Dans le brevet anglais 1.352.995, des oxydes du type pérovskite de formule La_{1-x}Sr_xCoO₃ sont préparés sous forme pulvérulente, puis appliqués sur un conducteur métallique en utilisant un liant organique (polytétrafluoroéthylène). Lorsque la quantité de liant utilisé est grande, l'adhésion est bonne, mais la résistance électrique de la couche catalytique est excessive et la surtension oxygène que l'on observe aux fortes densités de courant est importante. L'abaissement de la quantité de liant réduit l'adhérence du produit, et la durée de vie de la couche catalytique est faible.

On a par ailleurs également proposé le revêtement des électrodes par galvanoplastie avec des couches de sulfure de nickel (brevet allemand 2812399) ou de sulfure mixte de nickel et de cobalt (brevet français 78/35 343).

Il est également connu d'utiliser des électrodes constituées par des feuilles de nickel fritté ou par des tôles de nickel recouvertes de nickel fritté, ledit nickel fritté comportant des oxydes de différents

métaux que l'on incorpore par imprégnation de sels en solution et traitement thermique ultérieur. Ces couches de nickel fritté sont obtenues par agglomération de poudre de nickel et présentent généralement des pores d'un diamètre de 1 à 100 μm . L'absence de petits pores dont la taille se situerait à moins de 0,1 μm ne permet pas une répartition convenable de la couche d'oxyde sur le métal de base.

Le dégagement de l'oxygène à l'intérieur des pores de ce type d'électrode entraîne par ailleurs leur désagrégation, parfois très rapide, lorsqu'elles sont utilisées sous de fortes densités de courant.

L'invention a pour but de fournir une électrode exempte des inconvénients susmentionnés.

A cet effet, l'électrode selon l'invention présente les caractéristiques spécifiées dans la revendication 1.

L'électrode à faible surtension selon l'invention ne présente pas les inconvénients des électrodes connues à base de nickel très divisé du type nickel Raney ou des électrodes recouvertes par une poudre d'oxyde liée par du polytétrafluoroéthylène ou bien encore des électrodes constituées par des couches de nickel fritté imprégnées d'oxyde. La couche catalytique qui les recouvre possède en effet un excellent accrochage sur le support collecteur de courant et les surtensions pour le dégagement de l'oxygène restent faibles pendant des temps très longs (plus de 10 000 heures), même aux fortes densités de courant (jusqu'à 1 A/cm² ou plus) et à des températures de l'électrolyte atteignant 160 ou 200°C.

Les électrodes selon l'invention sont recouvertes par une couche catalytique destinée à diminuer les surtensions et par conséquent à réduire la consommation spécifique d'énergie électrique. Il a été découvert que le dépôt sur un substrat conducteur de l'électricité d'un revêtement de nickel poreux très finement divisé dont la surface est ensuite traitée pour y fixer une faible quantité d'un oxyde contenant du cobalt permet d'obtenir une électrode à faible surtension.

Dans le cas de l'électrolyse alcaline de l'eau, le substrat conducteur de l'électricité sera réalisé de préférence en nickel. Des alliages riches en nickel ou des aciers nickelés pourront également être utilisés. Ce substrat pourra se présenter par exemple sous forme de plaques, de tubes, de toiles ou de grilles.

Le procédé de fabrication de l'électrode selon l'invention présente les caractéristiques spécifiées dans la revendication 9.

Ainsi, la préparation de la couche catalytique selon l'invention, que l'on dépose sur le substrat conducteur de l'électricité, comprend deux étapes principales:

1. On forme d'abord sur le substrat métallique une couche de nickel poreux très finement divisé (ou mélange ou alliage poreux très finement divisé à base de nickel).

2. On soumet le produit de l'étape 1 à un traitement permettant de fixer à sa surface une faible quantité d'un oxyde contenant du cobalt.

Par couche de nickel poreux très finement divisé, on entend une couche de nickel formée d'un assemblage de très fines particules dont la taille (mesurée au microscope électronique ou bien par diffraction des rayons X, selon la méthode décrite dans le livre «X-Ray Diffraction Procedures» de Klug et Alexander, pages 642 à 708, édité par J. Wiley and Sons à New York en 1974) est de 5 à 150 nm et de préférence de 5 à 50 nm.

L'arrangement de ces petites particules de nickel sera de préférence tel qu'il forme un corps poreux ressemblant à une éponge avec des pores d'un diamètre de 0,5 à 50 nm et de préférence de 2 à 10 nm, de manière à développer une surface spécifique, mesurable par exemple par la méthode BET, de 1 à 120 m²/g et de préférence de 10 à 80 m²/g.

D'autres revêtements contenant du nickel poreux, finement divisé, convenant pour réaliser la première couche de l'électrode selon l'invention peuvent être constitués par un revêtement contenant, outre le nickel, jusqu'à 50 % en poids de Mn, Fe, Co, Nb, ou Ta et/ou jusqu'à 15 % en poids de Mg, Al, Si, Ti, V, Cu, Zn, Mo, Sn, La, Hf, W, Pb, ou Bi.

En général, l'épaisseur de cette première couche sera avantageusement de 5 à 500 μm et de préférence de 50 à 150 μm .

Une méthode préférée pour déposer la couche à base de nickel sur les électrodes selon l'invention consiste à appliquer sur un support métallique massif, par exemple sous forme de plaque pleine, de toile ou de grille, une couche d'alliage nickel-aluminium contenant de préférence de 45 à 55 % en poids de chacun des métaux, par projection au chalumeau à plasma. L'application de cette couche d'alliage peut se faire en utilisant un alliage nickel-aluminium préformé. On peut aussi procéder à une projection simultanée des deux métaux séparés; un recuit à des températures allant de 200 à 800°C, pendant par exemple 1 à 8 heures, peut ensuite être pratiqué pour favoriser la formation de l'alliage entre le nickel et l'aluminium. Tout autre procédé permettant de former une couche d'alliage nickel-aluminium sur l'électrode peut être utilisé. On peut par exemple former un fil d'aluminium sur une surface de nickel par évaporation d'aluminium dans le nickel. On peut aussi procéder à un colaminage de feuilles de nickel et d'aluminium suivi d'un traitement thermique. L'épaisseur de la couche d'alliage nickel-aluminium pourra avantageusement être comprise entre 5 et 500 μm ou davantage, et de préférence entre 50 et 150 μm .

Cette couche d'alliage nickel-aluminium est ensuite soumise à une attaque chimique de type connu par une solution aqueuse de soude ou de potasse, afin de dissoudre l'aluminium.

Un mode opératoire préféré est le suivant: l'attaque est faite d'abord à froid avec une solution caustique diluée (par exemple 1 à 2N), jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. La concentration de la soude ou de la potasse est ensuite augmentée (6 à 10N) et la température est élevée jusqu'à 60 à 80°C.

Il est avantageux, plus particulièrement lorsque la couche de nickel divisé a été formée par une application d'alliage nickel-aluminium suivie d'une attaque alcaline, d'effectuer une dépyrophorisation du nickel poreux obtenu, de manière à éliminer l'hydrogène qu'il peut retenir. Cette opération peut être effectuée par contact avec de l'eau oxygénée au sein d'un milieu alcalin (par exemple solution de potasse 1N); elle est poursuivie jusqu'à ce que le potentiel de l'électrode se stabilise. On peut aussi opérer par barbotage d'air.

Des couches de nickel divisé convenant pour la fabrication d'électrodes selon l'invention peuvent être obtenues de façon analogue à partir d'alliages tels que nickel-aluminium, nickel-zinc, nickel-silicium, nickel-mercure que l'on met en œuvre en utilisant des proportions convenables et que l'on active par des techniques telles que celles mentionnées par W.J. KIRKPATRICK (Catalysts from alloys of nickel and non-catalytic Metals – publication ICL-12 – The International Nickel Company Inc. New York, USA, 1945) et qui comprennent notamment l'évaporation sélective, l'hydrolyse acide ou alcaline, la chloration sélective et l'oxydation.

D'autres formes de nickel poreux très divisé obtenues par galvanoplastie, décomposition thermique de nickel carbonyle ou de composés organométalliques du nickel, par exemple le nitrate, le formiate, l'oxalate, le carbonate, ou par tout autre procédé, pourront être utilisées pour la fabrication des électrodes à condition que les paramètres relatifs à la taille des particules, à la dimension des pores et à la surface spécifique soient tels qu'il a été indiqué plus haut.

Les oxydes contenant du cobalt que l'on dépose dans l'étape 2 à la surface du produit préparé dans l'étape 1 sont les oxydes simples de cobalt tels que CoO, Co₃O₄, Co₂O₃ ou des oxydes mixtes, par exemple des spinelles du type ACo₂O₄ où A désigne un métal tel que Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge ou Sn, engagé sous forme de cation divalent, ou des spinelles du type CoB₂O₄ où B désigne un métal tel que Al, V, Cr, Mn, Fe, Ga ou In engagé sous forme de cation trivalent, ou des pérovskites du type Ln_{1-x}M_xCoO₃ où Ln désigne un métal de transition de la série des lanthanides (éléments de la classification périodique ayant un numéro atomique de 57 à 71) engagé sous forme de cation trivalent, M désigne un élément alcalino-terreux tel que Ca, Mg, Sr ou Ba, et x a une valeur de 0 à 1, ou encore des pérovskites du type précédent dans lesquelles une proportion mineure du cobalt a été substituée par un autre élément, tel que Nb, Mo, Sb, Ta, W, U.

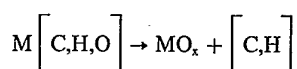
D'autres oxydes contenant du cobalt connus pour leur résistance à l'attaque par les solutions alcalines et leur activité catalytique dans les réactions mettant en œuvre l'oxygène pourront être utilisés sans sortir du cadre de la présente invention.

Le dépôt de cette couche d'oxyde sur la couche de nickel poreux très finement divisé pourra se faire par les techniques bien connues de l'homme de l'art.

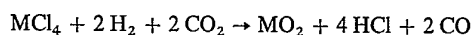
On pourra utiliser des techniques de galvanoplastie pour déposer le ou les métaux de l'oxyde à former à la surface de la couche de nickel divisé, puis oxyder ce dépôt par voie électrochimique ou chimique.

On pourra également procéder à une imprégnation de la couche poreuse de nickel par une solution du ou des sels des métaux de l'oxyde à former, puis, après évaporation du solvant, procéder à un traitement thermique de ces sels pour les décomposer et former l'oxyde. A la solution d'imprégnation, on pourra ajouter, si nécessaire, divers agents gélifiants, par exemple l'acide citrique.

On pourra aussi procéder à la formation de la couche superficielle d'oxyde par des réactions se produisant sur la surface à recouvrir entre des composés apportés à l'état gazeux, par exemple la pyrolyse de composés organiques volatils selon une réaction du type:



ou bien la réaction entre le (les) halogénure(s) volatil(s) des métaux considérés et un mélange hydrogène-dioxyde de carbone au contact de la surface de nickel divisé, selon une réaction du type:



La quantité d'oxyde contenant du cobalt que l'on imprègne dans la couche de nickel divisé doit être de 1 à 30% du poids de ladite couche de nickel, et de préférence de 5 à 15%.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention et ne doivent en aucune manière la limiter. Les exemples 1, 3, 4, 8 et 9 sont donnés à titre de comparaison.

Exemple 1 (comparatif):

Deux grilles de 4 × 4 cm sont découpées dans une tôle de nickel déployé d'épaisseur 0,3 mm, comportant des perforations en forme de losanges dont la grande diagonale mesure 4,5 mm, ces perforations étant séparées par des lanières de métal de 1 mm de large.

Ces grilles sont découpées par sablage, dégraissées, puis montées dans une cellule d'électrolyse de l'eau fonctionnant à 80° C à la pression atmosphérique avec une solution de KOH à 36% comme électrolyte. Ces deux électrodes sont pressées de part et d'autre d'un diaphragme en amiante (amiante Ferlam 844).

L'une des électrodes est reliée au pôle plus d'un générateur de courant continu pour servir d'anode. L'autre électrode est reliée au pôle moins de ce même générateur pour servir de cathode.

Une électrode de référence mercure-oxyde de mercure contenant de la potasse à 36% comme électrolyte permet de mesurer le potentiel électrochimique de l'anode grâce à un capillaire de Luggin débouchant près de la face de travail de cette anode.

L'évolution du potentiel électrochimique de cette anode non activée est donnée dans le tableau I en fonction du temps d'électrolyse pour une densité de courant constante égale à 1 A/cm².

Exemple 2:

On utilise à nouveau deux grilles identiques à celles décrites dans l'exemple 1.

a) Ces grilles sont découpées par sablage, puis recouvertes par une couche d'un alliage nickel-aluminium d'épaisseur moyenne 100 µm, par projection au moyen d'un chalumeau à plasma d'une poudre d'un alliage commercial Ni-Al 50-50 de granulométrie comprise entre 25 et 80 µm.

Après un recuit de 4 heures sous atmosphère inerte (azote) à 400° C, ces électrodes sont immergées dans un bain d'hydroxyde de

potassium 2N. Lorsque le dégagement d'hydrogène provoqué par l'attaque chimique de l'aluminium a cessé, la solution d'hydroxyde de potassium 2N est remplacée par une solution 8N et la température du bain est augmentée progressivement jusqu'à 80° C.

On utilise la première électrode pour en déterminer les caractéristiques, comme suit:

Après lavage à l'eau jusqu'à complète élimination de toute trace d'hydroxyde de potassium résiduelle, la couche catalytique superficielle de l'électrode est examinée au microscope électronique et par diffraction des rayons X. On détermine ensuite les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77° K (−196° C) et on calcule la surface spécifique du produit selon l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938). Ces divers examens montrent que la couche catalytique qui recouvre les électrodes est constituée par du nickel mal cristallisé contenant une faible proportion d'aluminium (probablement allié au nickel sous forme NiAl et sous forme oxydée). La taille des cristallites de nickel est comprise entre 5 et 50 nm, les pores ont un diamètre de 2 à 10 nm et la surface BET est de 65 m²/g.

b) La seconde électrode est également lavée à l'eau distillée, puis on oxyde l'hydrogène restant dans la couche de nickel divisé par dépyrophorisation à l'eau oxygénée. Cette opération de dépyrophorisation est effectuée en immergeant l'électrode dans un récipient contenant de la potasse 1N, et l'on mesure son potentiel par rapport à une référence Hg—HgO, tout en ajoutant progressivement une solution 1M d'eau oxygénée.

Le potentiel de l'électrode, qui est initialement d'environ −830 mV, s'abaisse lorsque de l'eau oxygénée est ajoutée. L'addition d'eau oxygénée est arrêtée lorsque le potentiel de l'électrode reste à −590 mV pendant au moins 10 minutes.

Cette électrode est ensuite immergée dans une solution contenant 58,20 g de Co(NO₃)₂·6H₂O par litre pendant 20 minutes. L'électrode est enfin égouttée, puis mise dans un four sous air dont on porte la température à 500° C pendant 1 heure.

L'examen de la couche catalytique par diffraction des rayons X montre qu'elle comporte du nickel, une phase spinelle CO₃O₄ ainsi que de petites quantités de NiO et d'Al₂O₃.

Cette électrode est alors utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le potentiel électrochimique de cette électrode et son évolution au cours du temps sont indiqués dans le tableau I.

Exemple 3 (comparatif):

On répète les opérations de l'exemple 2a) jusqu'à l'attaque par l'hydroxyde de potassium, pour obtenir une électrode recouverte de nickel divisé.

Après lavage à l'eau distillée, cette électrode est utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le potentiel électrochimique de cette électrode et son évolution au cours du temps sous une densité de courant constante de 1 A/cm² sont indiqués dans le tableau I.

Exemple 4 (comparatif):

On répète à nouveau les opérations de l'exemple 2a), mais on utilise cette fois une poudre d'alliage contenant en poids 45% de nickel, 5% de cobalt et 50% d'aluminium.

Après lavage à l'eau distillée, cette électrode est utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Une coloration bleue se développe dans l'électrolyte au voisinage de l'anode dès le début de l'électrolyse indiquant une dissolution du cobalt. L'analyse chimique de l'électrolyte confirme effectivement que du cobalt est passé en solution. Le potentiel électrochimique de l'anode mesuré au cours de l'électrolyse est indiqué dans le tableau I.

Exemple 5:

On dissout 25 g de Co(CH₃CO₂)₂·4H₂O, 12,5 g de Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O et 7,7 g de NH₄CH₃CO₂ dans 500 ml de CH₃OH. On ajoute 4 g de charbon actif granulé et on fait barboter

un courant d'air et d'ammoniac à travers cette solution pendant 2 heures. On filtre ensuite pour éliminer le charbon.

Une électrode préparée comme dans l'exemple 2a), puis dépyrophorisée à l'eau oxygénée comme dans l'exemple 2b), est immergée dans cette solution d'acétates de nickel II hexammine et de cobalt III hexammine pendant 15 minutes, puis égouttée, séchée à l'air, puis calcinée à 450° C pendant 1 heure.

L'examen de la couche catalytique par diffraction des rayons X montre qu'elle comporte du nickel, une phase spinelle NiCo_2O_4 ainsi que de petites quantités de NiO , de Co_3O_4 et d' Al_2O_3 .

L'électrode obtenue est utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Son potentiel électrochimique mesuré au cours d'une électrolyse à 80° C sous 1 A/cm² est indiqué dans le tableau I.

Exemple 6:

Une électrode est préparée comme dans l'exemple 2a), puis dépyrophorisée sous eau par barbotage d'air pendant 6 heures. Cette électrode est ensuite immergée dans une solution contenant 58,20 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 161,6 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 30 g d'acide citrique par litre. Après égouttage, l'électrode est séchée sous vide à 80° C, puis calcinée sous air à la température de 450° C pendant 1 heure.

L'examen de la couche catalytique par diffraction des rayons X montre qu'elle comporte du nickel, une phase spinelle CoFe_2O_4 ainsi qu'un peu de NiO et de Fe_3O_4 .

L'évolution du potentiel électrochimique de cette anode est donnée dans le tableau I en fonction du temps d'électrolyse pour une densité de courant constante égale à 1 A/cm².

Exemple 7:

Une électrode recouverte de nickel divisé est préparée comme dans l'exemple 2a). Après lavage à l'eau distillée, l'hydrogène qui reste dans l'électrode est oxydé par de l'eau oxygénée, comme décrit dans l'exemple 2b).

Cette électrode est ensuite immergée dans une solution contenant 21,16 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 43,30 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 58,20 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 20 g d'acide citrique par litre, pendant 20 minutes. L'électrode est enfin égouttée, puis mise dans un four sous air dont on porte la température à 500° C pendant 1 heure.

L'examen de la couche catalytique par diffraction des rayons X montre qu'elle comporte du nickel, une phase du type $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ assez mal cristallisée, ainsi que de petites quantités de NiO , de SrO et de Co_3O_4 .

L'électrode obtenue est utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Son potentiel électrochimique mesuré au cours d'une électrolyse à 80° C sous 1 A/cm² est indiqué dans le tableau I.

Exemple 8 (comparatif):

Une poudre d'un oxyde mixte de composition $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ est préparée en dissolvant 10,58 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 21,65 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 29,10 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 500 ml d'eau distillée, puis en faisant tomber cette solution en pluie dans un récipient isotherme contenant de l'azote liquide à -196° C. Les billes de produit congelé ainsi obtenues sont ensuite déshydratées sous pression réduite (lyophilisation) puis décomposées thermiquement sous air dans un four dont la température est portée à 500° C. Le produit de la calcination est broyé dans un mortier, puis 2 g de la poudre obtenue sont mélangés avec 0,6 g de PTFE (dispersion de Téflon 30 Dupont de Nemours) et 40 cm³ d'eau. Cette suspension est ensuite projetée au moyen d'un pistolet sur les deux faces d'une grille identique à celles de l'exemple 1 placée sur une plaque chauffante. On dépose ainsi environ 15 mg d'oxyde à base de cobalt par cm² d'électrode. Une cuisson sous air à 320° C pendant 30 minutes est finalement effectuée.

Cette électrode est alors utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le potentiel électrochimique de cette électrode et son évolution au cours du temps sont indiquées dans le tableau I.

Exemple 9 (comparatif):

Une électrode recouverte de nickel fritté est préparée en déposant à la surface d'une grille identique à celles utilisées dans l'exemple 1 une bouillie composée d'une poudre de nickel ex-carbonyl commercial de 5 µm (Baudier-Poudmet 77 NM 5 µ) et d'un épaississant (nitrocellulose) en solution dans l'acétone. L'électrode est d'abord dégazée sous air en portant progressivement sa température jusqu'à 180° C, puis traitée thermiquement sous azote hydrogéné à 850° C pendant 30 minutes. L'épaisseur de la couche frittée est de 95 µm.

Cette électrode est ensuite immergée dans une solution contenant 21,16 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 43,30 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 58,20 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 20 g d'acide citrique, par litre, pendant 20 minutes. L'électrode est enfin égouttée, puis mise dans un four sous air dont on porte la température à 500° C pendant 1 heure.

L'électrode obtenue est utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Son potentiel électrochimique mesuré au cours d'une électrolyse à 80° C sous 1 A/cm² est indiqué dans le tableau I.

Exemple 10:

Une électrode recouverte de nickel divisé est préparée comme dans l'exemple 2a) en utilisant comme produit de départ une poudre d'un alliage comportant 48% Ni, 2% Ti et 50% Al en poids.

Cette électrode est imprégnée comme dans l'exemple 7 par une solution comportant des nitrates de cobalt, lanthane et strontium et de l'acide citrique, puis traitée thermiquement dans les mêmes conditions.

L'examen en diffraction X montre la présence des mêmes phases, plus un peu d'oxyde de titane.

L'électrode est finalement utilisée comme anode dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Son potentiel électrochimique mesuré au cours d'une électrolyse à 80° C sous 1 A/cm² est indiqué dans le tableau I.

Tableau I

Evolution du potentiel de l'anode (en mV) par rapport à une référence Hg — HgO, au cours du temps.

n° exemple	Temps (h)	2	20	100	200	300
1 (comp.)		780	785	795	810	820
2		640	645	665	685	695
3 (comp.)		735	800	895	930	955
4 (comp.)		675	690	840	925	945
5		630	640	665	665	670
6		660	665	675	685	690
7		625	630	640	645	645
8 (comp.)		695	710	730	740	740
9 (comp.)		720	735	765	770	775
10		625	630	635	635	635

Ces résultats montrent que les électrodes des exemples selon l'invention permettent le dégagement de l'oxygène à des potentiels qui sont plus bas, donc avec une surtension plus faible, que les électrodes représentatives de l'art antérieur utilisées dans les mêmes conditions.