

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 575 190

②1 N° d'enregistrement national :

85 16229

⑤1 Int Cl⁴ : C 25 B 11/08.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31 octobre 1985.

③0 Priorité : US, 24 décembre 1984, n° 686.178.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 27 juin 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNITED TECHNOLOGIES CORPORA-
TION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Gary Allan Gruver et Harold Russel Kunz.

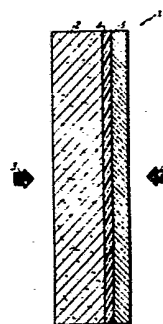
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Michel Bruder.

⑤4 Cellule électrochimique à circulation d'électrolyte, ayant une cathode dépolarisée à gaz, avec une couche barrière hydrophobe, et son procédé de fabrication.

⑤7 La présente invention concerne une cellule électrochi-
mique à circulation d'électrolyte.

Cette cellule est caractérisée en ce qu'on utilise, en tant que cathode dépolarisée à gaz, une cathode comprenant un substrat poreux 2 nervuré ou strié en fibres carbonisées, une couche de polymère fluorocarboné 4 contenant des particules de carbone et liée au substrat poreux et une couche 5 d'un catalyseur réduisant l'oxygène, liée à la couche 4 de polymère fluorocarboné, ce qui se traduit par pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers la cathode lorsque la pression de l'électrolyte peut atteindre une valeur supérieure de 0,207 bar à la pression ambiante.



FR 2 575 190 - A1

La présente invention concerne des cellules électrolytiques de constructions particulières ainsi que des procédés de fabrication et d'utilisation de ces cellules.

On sait procéder à l'électrolyse de saumures et d'autres halogénures dans des cellules électrochimiques contenant des compartiments anodique et cathodique séparés soit par une membrane imperméable sélective à l'égard des ions soit par un diaphragme. L'énergie et par conséquent le coût exigé pour l'électrolyse d'halogénures dans ces cellules est cependant élevé et l'une des raisons en est que la réaction à la cathode est la réduction de l'eau afin de produire de l'hydrogène gazeux. Cette réaction exige des tensions d'environ 1,5 à 2 volts.

Des efforts de recherche et de développement ont été dirigés vers la réduction du niveau d'énergie pour l'électrolyse d'une saumure en abaissant la tension exigée, et ce grâce à l'utilisation d'une réaction différente à la cathode. Par exemple des cathodes à air (électrodes dépolarisées à gaz) qui réduisent l'oxygène en des ions hydroxyle, ont été étudiées. Les cathodes à air exigent des tensions notablement plus basse, de l'ordre de 0,5 volt, ce qui se traduit par une réduction appréciable des exigences en énergie des cellules électrochimiques. Bien que de l'hydrogène gazeux ne soit pas produit dans les cathodes à air, l'hydrogène gazeux produit par les cathodes assurant l'électrolyse de l'eau, n'est habituellement pas utilisé dans l'industrie.

Ces efforts de recherche et de développement n'ont pas été totalement couronnés de succès. Par exemple les performances de la cellule, bien que stables initialement, peuvent chuter dramatiquement pendant le fonctionnement de la cellule. Par conséquent en effective une recherche permanente dans cette technique pour mettre au point des cellules d'électrolyse ayant des électrodes gazeuses dépolarisées qui fournissent des performances stables de la cellule pendant son fonctionnement.

La présente invention vise des cellules électrochimiques à circulation d'électrolyte présentant des performances stables. Ces cellules contiennent un électrolyte, une

anode, une cathode du type à gaz dépolarisée et des moyens pour séparer l'anode et la cathode. La cathode dépolarisée à gaz est constituée d'une couche d'un polymère fluorocarboné qui contient des particules de carbone et qui est lié entre
5 un substrat poreux à fibres carbonisées et une couche d'un catalyseur réducteur de l'oxygène. La cathode ainsi obtenue ne présente pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers elle lorsque la pression de l'électrolyte croît jusqu'à 0,207 bar au-dessus de la pression ambiante.

10 Un autre aspect de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une cathode à gaz dépolarisée, imperméable à l'électrolyte, destinée à être utilisée dans une cellule électrochimique à circulation d'électrolyte. On forme un substrat poreux nervuré ou strié en fibres carboni-
15 sées. On moule sous pression une couche barrière autoporteuse en un polymère fluorocarboné et on applique une couche d'un catalyseur réduisant l'oxygène sur une face de la couche barrière. On lie la face non revêtue de la couche barrière fluorocarbonée au substrat poreux. On obtient ainsi
20 une cathode à gaz dépolarisée qui ne présente pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers elle lorsque la pression de l'électrolyte croît jusqu'à 0,207 bar au-dessus de la pression ambiante.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé à
25 faible consommation d'énergie pour l'électrolyse de solutions de composés contenant des halogénures dans des cellules électrochimiques à circulation d'électrolyte, à performances stables. Ces cellules comportent un électrolyte, une anode, une cathode telle que décrite ci-dessus, et des
30 moyens pour séparer ces électrodes. Les halogénures sont électrolysés en maintenant l'électrolyte en contact avec les électrodes, en maintenant une alimentation en un gaz oxydant réactif à la cathode, en maintenant une alimentation en un agent réducteur à l'anode et en appliquant un courant élec-
35 trique continu à la cellule. Ceci entraîne la réduction du gaz oxydant réactif à la cathode à gaz dépolarisée et l'oxydation du réducteur à l'anode. La cathode ainsi obtenue ne

présente pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers elle lorsque la pression de l'électrolyte croît jusqu'à 0,207 bar au-dessus de la pression ambiante.

On décrira ci-après, à titre d'exemple non limitatif, une forme d'exécution de la présente invention, en référence au dessin annexé qui est une vue en coupe d'une cathode dépolarisée à gaz typique suivant l'invention.

N'importe quel substrat poreux compatible avec l'application électrochimique particulière désirée peut être utilisé avec la présente invention. Le substrat préféré est un substrat poreux en fibres carbonisées. La forme préférée est constituée par un substrat nervuré ou strié. Il est particulièrement préférable que le substrat soit constitué par un papier carboné en fibres de graphite non-mouillables, et liées par une résine, ce papier ayant une porosité d'ouverture élevée. Le substrat a une épaisseur allant d'environ 508 micromètres à environ 1270 micromètres. La gamme de variation de la porosité du substrat peut aller d'une valeur basse d'environ 60% jusqu'à une valeur élevée d'environ 90% et cette porosité est de préférence voisine de 80%. Typiquement le substrat poreux rendu non-mouillable au moyen d'environ 2 à environ 10 milligrammes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) par centimètre carré. Cependant, comme l'invention comprend une barrière hydrophobe dans l'électrode, le revêtement non-mouillable en PTFE est optionnel. Le substrat peut être réalisé de la façon suivante.

Le papier carboné lui-même peut être réalisé, par exemple, en carbonisant une fibre telle qu'une fibre de matière connue sous le nom de "Nylon" ou "Rayonne" en la chauffant à environ 704°C. Les fibres carbonisées sont ensuite coupées à la longueur désirée et amenées à former un papier en utilisant l'un quelconque des procédés conventionnels de fabrication du papier. Le papier peut être ensuite graphitisé par un chauffage additionnel. Il peut être rendu "non-mouillable" en l'imprégnant avec 2 à 10mg/cm² de PTFE, par exemple en plongeant le papier carboné graphitisé dans une solution de "TFE-30" (Dupont de Nemours, E.I., Co.) contenant 26% de PTFE solide. Le produit "TFE-30" est une

dispersion aqueuse (comportant un agent tensio-actif,) de particules de PTFE ayant une granulométrie d'environ 0,2 micromètre. Le papier carboné imprégné est séché à une température de $71 \pm 60^\circ\text{C}$ pendant 25 minutes. On le place ensuite dans un bain d'isopropanol afin d'éliminer la plus grande partie de l'agent tensio-actif. Cette phase d'extraction est optionnelle puisque l'agent tensio-actif peut être éliminé pendant des étapes ultérieures du procédé de fabrication de l'électrode. Enfin on chauffe le substrat à une température d'environ 340°C et on le maintient à cette température pendant environ 20 minutes. Des procédés de fabrication de substrats en papier carboné sont également décrits dans le brevet US 3 972 735. Des papiers en fibres de carbone peuvent être également à divers fabricants tels que Union Carbide Co. (New York, N.Y.), Stackpole Carbon Co. (St. Marys, Pa.) et Kreha Corp. of America (New York, N.Y.).

Les caractéristiques de la couche barrière hydrophobe sont telles qu'elle doit maintenir l'électrolyte à l'écart du substrat de l'électrode de telle façon que l'oxygène puisse passer à travers ce substrat, en direction de la couche de catalyseur, lorsque la pression de l'électrolyte peut atteindre une valeur supérieure de 0,207 bar à la pression ambiante. Egalement la couche barrière est telle qu'une continuité électrique à faible résistance soit maintenue entre la couche de catalyseur et le substrat collecteur de courant.

Typiquement la couche barrière hydrophobe est composée d'environ 50% à environ 80% en poids de PTFE, le matériau restant étant du carbone. Cette couche doit avoir une densité allant d'environ 0,7 à environ $1,2 \text{ g/cm}^3$ de carbone, et une densité d'environ $1,6$ à environ $2,2 \text{ g/cm}^3$ de PTFE. La couche barrière hydrophobe de l'électrode a une épaisseur allant d'environ 50,8 micromètres à environ 127 micromètres et de préférence d'environ 76,2 micromètres. Lorsque la couche barrière hydrophobe est appliqué contre un substrat nervuré ou strié, son épaisseur est d'environ 203,2-254 micromètres. Cette couche a une porosité allant d'environ 60% à environ 80%. Elle a un diamètre moyen des pores d'en-

viron 0,2 micromètre à environ 0,4 micromètre et de préférence d'environ 0,3 micromètre. De préférence la couche barrière hydrophobe est autoporteuse et quelque peu raide.

Généralement n'importe quel type de carbone sec, comprenant notamment le noir d'acétylène, le carbone black et le graphite, ayant un diamètre de particule allant d'environ 0,02 micromètre à environ 0,5 micromètre, convient pour former la couche barrière hydrophobe de ces électrodes. Suivant une variante on peut utiliser de la poudre de carbone ayant une grande dimension des particules pour autant que ces particules soient tout d'abord filtrées à travers un filtre ayant une maille d'un micromètre, ce qui se traduit par une dimension de particules inférieure à 1 micromètre. La poudre de carbone préférée, vendue sous le nom "Vulcan XC-72" (Cabot Corp., Boston, Ma.), a une dimension de particules allant d'environ 0,02 micromètre à environ 0,5 micromètre et une dimension de particule primaire d'environ 0,02 micromètre. Les particules primaires sont des sous-particules qui forment les particules (agrégats) décrites ci-dessus. Des bouillies carbonées aqueuses conventionnelles, contenant des particules de carbone dont les dimensions sont inférieures à 0,2 micromètre, conviennent également en tant que source de carbone.

Généralement n'importe quel polymère hydrophobe, compatible avec le système, peut être utilisé dans le substrat, la couche barrière hydrophobe ou la couche de catalyseur. Typiquement des polymères fluorocarbonés, ayant des poids moléculaires supérieurs ou égaux à 106, conviennent tout particulièrement. Le polytétrafluoroéthylène est le polymère préféré mais l'éthylène propylène fluoré (FEP) et d'autres polymères fluorocarbonés hydrophobes compatibles et des combinaisons de ceux-ci peuvent également convenir pour de telles applications.

Généralement on peut utiliser, dans la couche barrière hydrophobe, n'importe laquelle des poudres des polymères précités, habituellement sous la forme d'une dispersion liquide, avec un diamètre de particules allant d'environ 0,1 micromètre à environ 0,3 micromètre. La matière

particulièrement préférée, à savoir le PTFE vendu sous le nom " Telfon 30 " (Dupont de Nemours, E.OI. Co.), a une dimension de particule d'environ 0,15 micromètre. Comme dans le cas de la poudre de carbone, une poudre de PTFE ayant une dimension de particule supérieure à celle donnée ci-dessus, peut être utilisée, si elle est préalablement filtrée afin d'avoir une dimension de particule inférieure à 10 micromètre.

La couche barrière hydrophobe peut être achetée en tant que forme carbonée préfabriquée, telle que le mat carboné du type " Stackpole MF-436 " fabriqué par la Société Stackpole Carbon Co. La couche ainsi achetée peut être éventuellement rendue non-mouillable avec du PTFE et frittée à une température allant d'environ 310°C à environ 340°C, pendant une période de 5 à 15 minutes et de préférence d'environ 10 minutes. La couche barrière hydrophobe décrite ci-dessus peut être également fabriquée en combinant des fibres et/ou particules de carbone, et des particules de "TEFLON", ainsi qu'il a été décrit ci-dessus, et en les moulant sous pression pour former une feuille, à des pressions allant d'environ 1,2 à environ 1,4 bar, puis en traitant thermiquement la feuille à des températures allant d'environ 310°C à environ 340°C.

La couche de catalyseur comprend généralement une couche de polymère carbonée hydrophobe. Typiquement le carbone est précatalysé, cette opération consistant à déposer un catalyseur réduisant l'oxygène, de préférence un catalyseur en métal noble, sur la surface des particules de carbone, de telle façon que le carbone constitue un support pour le catalyseur. Il est plus particulièrement préféré que le catalyseur soit constitué par du platine. Le carbone catalysé peut être fabriqué par des procédés conventionnels tels que celui décrit dans le brevet US 3 857 737. D'autres catalyseurs peuvent être utilisés suivant l'application considérée. Par exemple des catalyseurs macrocycliques traités thermiquement, tel que le fer-tétraméthoxyphénylporphyrine ont été trouvés particulièrement appropriés à une utilisation dans la production de chlore. L'utilisation de carbo-

ne précatalysé est préférée parce qu'on élimine ainsi une étape de catalyse séparée après que la couche de polymère carbonée hydrophobe a été appliquée sur le substrat. La couche de catalyseur a typiquement une épaisseur allant d'environ 76,2 micromètres à environ 152,4 micromètres et une porosité d'environ 75%, avec un diamètre moyen des pores d'environ 0,3 micromètre.

De préférence la couche de catalyseur est appliquée par le procédé à sec qui est décrit dans les brevets US 4 313 972 et 4 175 055. Ainsi on mélange de la poudre de carbone et une dispersion aqueuse de PTFE dans une solution d'alcool/eau, afin de former une suspension conjointe de carbone et de PTFE. On amène cette suspension à former des floccs, par exemple par chauffage ou en ajoutant un agent flocculant. La flocculation est constituée par la coalescence des particules de carbone catalysées ou non catalysées avec les particules de PTFE. Après la flocculation on décante le liquide en excès et on sèche les floccs et on les pulvérise pour obtenir une poudre fine. On disperse cette poudre sous la forme d'un nuage de particules dans une chambre au-dessus de la couche barrière hydrophobe et on l'attire sur cette couche barrière hydrophobe en créant un vide en dessous de la couche barrière hydrophobe. On compacte ensuite la couche de poudre ainsi appliquée, sous une pression allant d'environ 1,7 à environ 4,5 bars et de préférence d'environ 1,7 bar, et on fritte la couche barrière hydrophobe revêtue à une température d'environ 340°C à environ 350°C et de préférence à environ 350°C pendant une période de 5 à 20 minutes environ et de préférence d'environ 10 minutes.

L'ensemble formé par la couche barrière hydrophobe et la couche de catalyseur est lié ensuite au substrat en l'appliquant contre la couche du substrat et en réalisant un frittage sous pression. Les conditions préférées pour ce frittage sous pression sont une température d'environ 260°C-340°C et de préférence d'environ 330°C, une pression d'environ 1,7 à environ 4,5 bars et de préférence d'environ 1,7 bar, et une période de frittage d'environ 2-10 minutes et de préférence d'environ 5 minutes. Les conditions préférées

pour le frittage sont une température d'environ 3300°C, une pression d'environ 1,7 bar et une période de frittage d'environ 5 minutes.

Les cathodes suivant l'invention peuvent être fabriquées conformément à la description précédente et suivant d'autres procédés conventionnels dans la technique. Brièvement, comme il a été indiqué d'une manière détaillée ci-dessus, on forme le substrat, on moule sous pression la couche barrière hydrophobe, on applique la couche de catalyseur sur la couche barrière hydrophobe et on lie l'ensemble formé par la couche barrière hydrophobe et la couche de catalyseur au substrat. Suivant une variante d'exécution du procédé, on fabrique le substrat, on applique la couche barrière hydrophobe sur le substrat puis on applique la couche de catalyseur sur la couche barrière hydrophobe.

Dans ce second procédé on applique la couche barrière hydrophobe aux substrat par n'importe quel procédé approprié comprenant notamment la filtration directe et la filtration indirecte (transfert de filtre). De préférence la couche de catalyseur est appliquée par le procédé à sec qui est décrit dans les brevets US 4 313 972 et 4 175 055 précités. Ainsi on mélange de la poudre de carbone et une dispersion aqueuse de PTFE dans une solution d'alcool/eau, afin de former une suspension conjointe de carbone et de PTFE. On amène cette suspension à former des floccs, par exemple par chauffage ou en ajoutant un agent flocculant. Après la flocculation on décante le liquide en excès et on sèche les floccs et on les pulvérise pour obtenir une poudre fine. On disperse cette poudre sous la forme d'un nuage de particules dans une chambre au-dessus du substrat et on l'attire sur le substrat en créant un vide en dessous du substrat. On compacte ensuite la couche de poudre ainsi appliquée, sous une pression allant d'environ 1,7 à environ 4,5 bars et on fritte le substrat revêtu à une température d'environ 3400°C pendant une période de 10 à 20 minutes environ.

La couche de catalyseur décrite ci-dessus peut être ensuite appliquée au substrat revêtu par n'importe quel procédé approprié et de préférence par un procédé à trans-

fert de filtre. Le procédé à sec utilisé pour appliquer la couche barrière hydrophobe n'est généralement pas acceptable parce que le vide ne peut pas créer une attraction effective à travers les petits pores de la couche barrière hydrophobe. Dans le procédé à transfert de filtre on mélange de la 5 poudre de carbone et une dispersion aqueuse de PTFE dans une solution d'alcool/eau, afin de former une suspension conjointe de carbone et de PTFE. On amène cette suspension à former des floccs, par exemple par chauffage ou en ajoutant 10 un agent flocculant. Après la floculation on décante le liquide en excès et le floc est filtré sur un papier filtre spécial. Les liquides passent à travers le filtre et une couche du mélange de particules solides désiré (c'est-à-dire le floc) demeure sur la surface du papier filtre. On transfère ensuite la couche à partir du papier filtre au substrat 15 revêtu, on sèche, on compacte et on fritte.

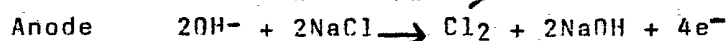
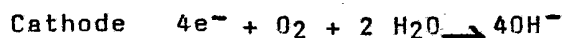
On utilise de préférence le premier procédé précité pour fabriquer la cathode, bien que la couche barrière hydrophobe n'ait pas à être nécessairement réalisée sous la 20 forme d'une structure autoporteuse liée au substrat. La composition de la couche barrière hydrophobe peut être appliquée au substrat en utilisant des procédés conventionnels, par exemple le procédé à transfert de filtre. Cependant, pour une fabrication à grande échelle, la couche 25 barrière hydrophobe préformée est plus simple à fabriquer. En outre, par exemple, si l'on formait la double couche à partir d'une suspension directement sur un substrat nervuré ou strié à pores importants, il existerait une zone de transition où ni les propriétés désirées de la couche 30 barrière hydrophobe ni celles du substrat ne seraient effectives. Certains des pores fins de la couche barrière hydrophobe se trouveraient être noyés dans le substrat, ce qui empêcherait la diffusion d'oxygène à travers la portion finale du substrat. Inversement la structure à pores 35 plus grands et plus mouillables du substrat assurerait le guidage de l'électrolyte vers une partie de la couche barrière hydrophobe dans cette zone interface, en créant ainsi des sites de fuites possibles. Les éléments discrets décrits

présentement permettraient d'éliminer la plus grande partie de la zone de transition et de réduire au minimum ces effets. De même la filtration directe de la double couche sur le substrat nervuré ou strié peut être réalisé sur de petites électrodes de test mais ceci serait difficile à reproduire sur des électrodes de grandes dimensions.

Des cellules électrochimiques conventionnelles à circulation d'électrolyte, contenant des électrodes suivant l'invention, peuvent être utilisées lorsque l'orientation des cellules est telle que la pression de l'électrolyte peut atteindre une valeur supérieure d'environ 0,207 bar à la pression ambiante. Ce type d'électrode est utilisé, par exemple, en tant que cathode dépolarisée à gaz dans une cellule typique employée pour la production d'acide peroxydisulfurique ou pour l'électrolyse d'halogénures et de préférence et de préférence du chlore. Ces cellules électrochimiques ont des anodes conventionnelles appropriées au procédé. Par exemple l'anode stabilisé du point de vue dimensionnel est utilisée pour la production du chlore. On peut utiliser, pour ces applications, n'importe quel type d'électrolyte conventionnel, telle qu'une saumure de chlorure de sodium. Typiquement on utilise un moyen pour séparer l'anode de la cathode. Ce moyen est choisi de telle façon que seule la solution d'électrolyte puisse diffuser à travers lui. Des exemples de ces moyens de séparation sont constitués par un diaphragme poreux en amiante, des membranes en acide sulfonique perfluoré et des membranes en acide carboxylique perfluoré.

Dans cet aspect de l'invention on met en oeuvre un procédé d'électrolyse conventionnel. L'électrolyte est maintenu en contact avec les électrodes afin de compléter le circuit électrique. Une alimentation en gaz oxydant réactif, constitué de préférence par de l'air, est maintenue à la cathode, par des moyens conventionnels tel qu'un ventilateur ou une soufflante. Une alimentation en agent réducteur, constitué de préférence par une solution d'halogénure aqueuse telle qu'une saumure, est maintenue à l'anode, par des moyens conventionnels, telle qu'une pompe à liquide. Un

agent réducteur est par définition un corps qui est oxydé à l'anode et qui contenu typiquement dans l'électrolyte. On fait passer à travers la cellule (entre les électrodes) un courant continu ayant une densité de courant allant d'environ 50mA/cm² à environ 500mA/cm², ce courant provoquant la réduction du gaz oxydant à la cathode et l'oxydation de l'agent réducteur à l'anode. Un exemple d'un tel procédé d'électrolyse est constitué par un procédé chlore-alcali). A la cathode l'air est réduit en ions hydroxyle. A l'anode la saumure est oxydée en chlore. Les réactions peuvent s'écrire de la manière suivante



L'utilisation de cette cathode, suivant l'invention, se traduit pratiquement par aucune fuite d'électrolyte à travers la cathode, lorsque la pression de l'électrolyte est élevée et de préférence lorsque la pression de l'électrolyte peut atteindre une valeur supérieure de 0,207 bar à la pression ambiante. Cependant, puisque même à des pressions relatives d'environ 0,00014 bar, une fuite d'électrolyte peut apparaître, ces électrodes sont utilisables dans une large gamme de pressions de l'électrolyte. On comprendra plus clairement ceci en se référant à la figure.

Sur cette figure qui représente une cathode dépolarisante à gaz 1, un gaz est en contact le long de la totalité de la surface du substrat 2 et il s'écoule dans la direction de la flèche 3, à travers le substrat poreux 2 et la couche barrière hydrophobe 4, pour pénétrer dans la couche de catalyseur 5 où il réagit catalytiquement avec l'électrolyte présent dans cette couche. L'électrolyte est en contact avec la totalité de la surface de la couche de catalyseur 5 et il s'écoule dans la direction de la flèche 6, pour pénétrer dans la couche de catalyseur 5, en étant toutefois empêché, par la couche barrière hydrophobe 4, de fuir dans la couche de substrat 2. De l'électrolyte présent dans la couche de substrat 2 empêcherait la diffusion du gaz à travers cette couche de substrat 2 en direction de la couche de catalyseur 5.

EXEMPLE

Un substrat en mat de fibre de carbone fabriqué par Union Carbide Co. est rendu non-mouillable au moyen de "FEP Teflon" (Dupont de Nemours, E.I., Co.). Une couche barrière hydrophobe non mouillante, contenant 50% de "Vulcan XC-72" à raison de 5 milligrammes par centimètre carré (poids de matière par unité de surface frontale de l'électrode) et 50% de "Teflon 30", est appliquée par une technique de filtration directe. On fritte le substrat et la couche pendant 15 minutes à 350°C. On applique ensuite sur la couche barrière hydrophobe, par un procédé à transfert de filtre, une couche de catalyseur contenant du carbone catalysé (10% de platine sur du "Vulcan XC-72"), avec une charge de 0,50 milligramme de Pt par centimètre carré, avec une teneur en "Teflon 30" de 40%. On fritte ensuite cette électrode à trois couches pendant 15 minutes à 340°C. On a testé la cathode décrite ci-dessus avec une membrane en "Nafion" (Dupont de Nemours E.I., Co., Wilmington, Delaware) dans une cellule à hydroxyde de sodium en circulation. La cathode n'a présenté aucune fuite.

Bien que la présente description ait porté principalement sur des cathodes, il est clair, pour les spécialistes de la technique, que des anodes dépolarisées à gaz pourraient être construites de la même façon avec une modification appropriée des matériaux et des procédés et que ces anodes pourraient être utilisées avantageusement dans des applications telles que le dépôt électrolytique de métaux.

Ces cathodes présentent une avance importante dans le domaine électrochimique du fait qu'elles facilitent l'utilisation de cathodes dépolarisantes à gaz dans les industries de l'électrolyse. Typiquement les cathodes sont orientées verticalement ce qui se traduit par des niveaux élevés de la pression de l'électrolyte. La pression de l'électrolyte se traduit par une fuite de l'électrolyte dans le substrat poreux, fuite qui empêche la diffusion du gaz à travers ce substrat en direction de la couche de catalyseur. La cathode suivant l'invention, avec sa couche barrière hydrophobe, empêche toute fuite de l'électrolyte même sous

des niveaux élevés de pression de l'électrolyte, ce qui permet d'obtenir des cellules électrochimiques ayant une stabilité notablement améliorée.

La stabilité accrue de ces cathodes à air permet
5 leur utilisation à la place d'électrodes exigeant une consommation d'énergie élevée. Par exemple des cathodes typiques qui réduisent l'eau pour produire de l'hydrogène gazeux, exigent des tensions d'environ 1,5 à 2 volts. Lorsqu'on remplace ces cathodes typiques par une cathode à air
10 qui réduit l'oxygène en ions hydroxyle, la tension requise tombe à environ 0,5 volt, ce qui se traduit par des exigences en énergie notablement réduites pour la cellule électrochimique. Ainsi ces électrodes assurent une stabilité notablement accrue pour les cellules à circulation d'élec-
15 trolyte qui contiennent des électrodes dépolarisées à gaz, ce qui se traduit par une économie d'énergie.

REVENDEICATIONS

1.- Cellule électrochimique à circulation d'électrolyte, contenant un électrolyte, une anode, une cathode dépolarisée à gaz et des moyens pour séparer l'anode et la cathode, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que cathode dépolarisée à gaz, une cathode comprenant :

- a) un substrat poreux (2) en fibres carbonisées;
- b) une couche de polymère fluorocarboné (4) contenant des particules de carbone et liée au substrat poreux (2); et

c) une couche (5) d'un catalyseur réduisant l'oxygène, liée à la couche (4) de polymère fluorocarboné, ce qui se traduit par pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers la cathode lorsque la pression de l'électrolyte peut atteindre une valeur supérieure de 0,207 bar à la pression ambiante.

2.- Cellule électrochimique à circulation d'électrolyte suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le substrat (2) est un substrat poreux nervuré ou strié en fibres carbonisées.

3.- Cellule électrochimique à circulation d'électrolyte suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par un métal noble.

4.- Procédé de fabrication d'une cathode dépolarisée à gaz adaptée plus particulièrement à une utilisation dans une cellule électrochimique à électrolyte en circulation, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- a) former un substrat poreux nervuré ou strié en fibres carbonisées;
- b) mouler sous pression une couche autoporteuse d'un polymère fluorocarboné contenant des particules de carbone;
- c) appliquer une couche d'un catalyseur réduisant l'oxygène sur une face de la couche de polymère fluorocarboné; et

d) lier la face non revêtue de la couche de polymère fluorocarboné au substrat poreux, ce qui se traduit par pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers la cathode lorsque la pression de l'électrolyte peut atteindre une
5 valeur supérieure de 0,207 bar à la pression ambiante.

5.- Procédé d'électrolyse de solutions de composés contenant des halogénures dans des cellules électrochimiques à circulation d'électrolyte, contenant un électrolyte, une anode, une cathode dépolarisée à gaz et des moyens
10 pour séparer l'anode et la cathode, en maintenant l'électrolyte en contact avec la cathode et l'anode, en maintenant une alimentation en un gaz oxydant réactif à la cathode, en maintenant une alimentation en un agent réducteur à l'anode, et en faisant passer un courant continu à travers la cellule, ce qui entraîne la réduction du gaz oxydant à la cathode
15 et l'oxydation de l'agent réducteur à l'anode, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que cathode dépolarisée à gaz, une cathode comprenant :

a) un substrat poreux (2) nervuré ou situé en fibres
20 carbonisées;

b) une couche de polymère fluorocarboné (4) contenant des particules de carbone et liée au substrat poreux (2); et

c) une couche (5) d'un catalyseur réduisant l'oxygène, liée à la couche (4) de polymère fluorocarboné, ce qui se traduit par pratiquement aucune fuite d'électrolyte à travers la cathode lorsque la pression de l'électrolyte peut atteindre une valeur supérieure de 0,207 bar à la pression
25 ambiante.

30 6.- Procédé suivant la revendication 5 caractérisé en ce que le gaz oxydant réactif est constitué par de l'air.

7.- Procédé suivant la revendication 5 caractérisé en ce que l'agent réducteur est un halogénure.

planche unique

