



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 883.886

Classif. Internat.: C 25 B

Mise en lecture le: 16-10-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 18 juin 1978 à 15 h. 20

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : OLIN CORPORATION,
275 South Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06511
(Etats-Unis d'Amérique),*

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Electrode à basse surtension et sa préparati

*qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 2 juillet 1979,
n° 054.335 et le 27 mars 1980, n° 129.873 au nom de
R.L. Dotson, R.C. Miles et K.E. Woodard, Jr. dont elle
est l'ayant cause.*

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

*Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 15 juillet 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR



M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de :

OLIN CORPORATION

pour :

"Electrode à basse surtension et sa préparation"

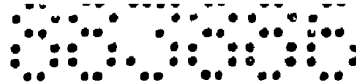
Priorité de deux demandes de brevet aux Etats-Unis d'Amérique
déposées les 2 juillet 1979 sous le n° 054.335 et 27 mars 1980
sous le n° 129.873 au nom de Ronald Lynnewood Dotson, Ronald
Calloway Miles et Kenneth Eugene Woodard, Jr.



La présente invention est relative à un procédé de préparation d'une électrode à basse surtension pour cellules électrolytiques. En particulier, la présente invention est relative à une électrode de ce type avec une pellicule métallique sur sa surface, qui montre une surtension relativement basse lorsqu'on l'utilise dans des applications électrolytiques.

Il est bien connu que la chute de tension entre une anode et une cathode dans une cellule électrolytique dans laquelle des gaz sont produits aux électrodes, provient d'un certain nombre de composants, dont l'un d'entre eux est la surtension de gaz pour l'électrode particulière utilisée. Dans des applications industrielles de cellules électrolytiques, il est très important du point de vue du coût opératoire de réduire au minimum la chute de tension pour un procédé électrolytique. Ceci mène à l'utilisation d'électrodes ayant la surtension la plus basse dans le système utilisé. Par exemple, dans l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un halogénure de métal alcalin, telle qu'une solution aqueuse de chlorure de sodium (saumure) pour produire de l'hydrogène, du chlore et de l'hydroxyde de sodium, la cathode ayant la surtension d'hydrogène la plus basse est hautement désirable.

La surtension est définie par l'expression $H = E_i - E_o$, dans laquelle E_i représente le potentiel d'électrode sous charge et E_o représente le potentiel d'électrode réversible indépendant de la surtension incorporant la surtension de gaz ; des méthodes générales pour déterminer ces valeurs sont trouvées dans "Physical Chemistry", 3ème édition, Farrington Daniels et Robert A. Alberty, John Wiley & Sons, 1966, en particulier pages 265-268, ainsi que dans "Instrumental Methods of Analysis", Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, Jr. et John A. Dean, D. Van Nostrand Company, Inc., 4ème

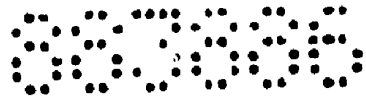


édition, 1965, en particulier pages 620-621, dans "Modern Electrochemistry", vol. 1 ° 2, John O' M. Bockris et A. K. N. Reddy, et dans "Kinetics of Electrode Processes", Wiley-Interscience, 1972, en particulier Chapitre 2. La description entière de ces articles est incorporée ici à titre de référence.

A cause des grandes quantités de chlore et de base caustique requises par la société moderne, des millions de tonnes de ces matières sont produites annuellement, principalement par électrolyse de solutions aqueuses de chlorite de sodium. Une diminution aussi petite que 0,05 volt dans la tension de fonctionnement d'une cellule électrolytique se transpose par des gains de coûts très importants, en particulier à la lumière des coûts croissant chaque jour et des mesures de conservation d'énergie.

On a proposé d'utiliser plusieurs enrobages métalliques pour différents substrats. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.080.278 délivré le 21 mars 1978, de Ravier et coll. (Rhône-Poulenc), mentionne l'utilisation de nickel et de molybdène parmi d'autres comme enrobages métalliques ayant une épaisseur de 100 à 500 microns sur un substrat de fer, d'acier ou de nickel.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.116.804, délivré le 26 septembre 1978, de C.R.S. Needes (duPont), se rapporte à un enrobage de nickel de Raney d'au moins 75 microns d'épaisseur, qui est de préférence recouvert d'une couche complémentaire de nickel d'une épaisseur de 5 à 10 microns conçue pour conférer à la structure de Raney généralement pulvérulente, une meilleure résistance mécanique. Seules des méthodes d'électroplacage ou de placage sans électrodes sont décrites. Le brevet des Etats-Unis



d'Amérique n° 4.116.804 de Needes montre que l'on réalise des sur-tensions de l'ordre de 60 millivolts, mais ces résultats n'ont pas encore été expérimentés dans la pratique actuelle. Les surtension actuellement obtenues sont proches de 150 millivolts ou plus et l'enrobage subit un effritement, une désagrégation et est d'une manière générale plutôt faible.

Bien qu'elle ne soit pas apparemment appliquée à l'industrie des alcalis chlorés jusqu'à présent, il existe une méthode de dépôt de matière bien connue, cette méthode étant connue sous la dénomination de dépôt par pulvérisation, dans laquelle un mélange métallique contenu initialement sur une cible sacrifiée ou perdue, est bombardé sous vide par de très petites particules. Le choc de particules de bombardement provoque un transfert d'énergie à partir de ces particules de bombardement jusqu'aux atomes superficiels d'un mélange métallique contenu initialement sur la cible sacrifiée (cathode). Les atomes superficiels activés s'éjectent par conséquent à partir du mélange métallique de la cible sacrifiée (cathode) dans une chambre de pulvérisation environnante, où une partie des atomes éjectés est interceptée par le substrat électriquement conducteur à enrober ou revêtir (cible de traitement). Les atomes interceptés frappent la surface du substrat électriquement conducteur (cible de traitement) et viennent y adhérer pour former une pellicule métallique adhérent au substrat électriquement conducteur.

Malgré les méthodes susmentionnées, il s'avère encore nécessaire dans cette technique particulière de mettre au point un procédé de dépôt d'un mélange métallique pour former une

pellicule sur un substrat électriquement conducteur utilisable comme électrode. Lors de la mise en fonctionnement d'une cellule électrolytique, la pellicule métallique doit fortement adhérer au substrat électriquement conducteur. L'électrode doit montrer une activité électrochimique élevée.

Un but principal de la présente invention est de prévoir une électrode ayant une surtension très basse et une durée d'existence très longue.

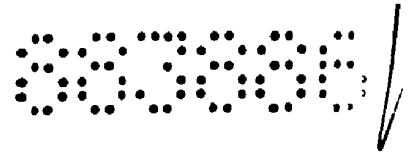
Un autre but de la présente invention consiste à mettre au point une pellicule métallique à basse surtension, de longue durée, qui est sensiblement plus mince que les pellicules métalliques de la technique antérieure.

Encore un autre but de la présente invention consiste à utiliser une méthode de "dépôt par pulvérisation" pour déposer une pellicule métallique d'une longue durée d'existence sur un substrat électriquement conducteur, tel qu'une électrode.

Encore un autre but de l'invention consiste à prévoir un procédé de préparation d'une électrode utilisable dans une cellule électrolytique.

Encore un autre but de la présente invention consiste à mettre au point une électrode ayant une activité électrochimique élevée lors d'applications électrolytiques.

Les buts dont il est question ci-dessus et d'autres buts de l'invention seront réalisés grâce à un procédé de préparation d'une électrode, qui consiste à appliquer simultanément à la surface d'un substrat électriquement conducteur par la technique de dépôt par pulvérisation, une pellicule métallique d'un mélan



ge métallique comprenant :

a) un premier métal non noble, et

b) au moins un métal additionnel choisi dans le groupe comprenant :

(i) les métaux nobles,

(ii) les métaux sacrifiés, et

(iii) un second métal non noble, jusqu'à ce que la pellicule ait une épaisseur d'environ 0,01 à environ 90 microns.

Dans le procédé de la présente invention, un mélange métallique est déposé par pulvérisation sur la surface d'un substrat électriquement conducteur de manière à former une pellicule métallique adhérant sur celui-ci, et électriquement conductrice.

Le substrat électriquement conducteur est une matière électriquement conductrice quelconque ayant les propriétés mécaniques et la résistance chimique nécessaires vis-à-vis de la solution d'électrolyte dans laquelle on doit l'utiliser. Le substrat électriquement conducteur peut être un substrat électriquement conducteur quelconque qui est compatible avec la pellicule métallique et qui résistera à l'attaque du contenu de la cellule électrochimique après avoir été déposé par pulvérisation de manière à préparer une électrode montrant une faible surtension. Le substrat électriquement conducteur peut être préparé à partir d'une matière conductrice appropriée, telle que le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le carbone, le nickel, l'aluminium, le gra-



phite, les polymères électriquement conducteurs tels que le polyacétylène, les polyélectrolytes et les semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium, etc., leurs mélanges et leurs alliages. Des substrats électriquement conducteurs préférés sont le fer, le cuivre, le nickel, le titane, et leurs mélanges ou alliages, tels que le cuivre enrobé de nickel et l'étain enrobé de nickel.

Un autre substrat électriquement conducteur intéressant est le cuivre enrobé de nickel sous la forme d'une électrode à mailles cloisonnées déployées qui peut être de type monopolaire ou de type bipolaire ordinaire. Les cloisons ou lucarnes d'une telle électrode peuvent être orientées soit vers une membrane ou un diaphragme, soit à l'opposé de cette membrane ou de ce diaphragme, lorsqu'on les utilise dans une cellule à alcali chloré du type à membrane. Par exemple, un nickel de Raney tel que celui provenant d'un précurseur de Ni_2Al_3 décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.116.804, ou toute autre surface de Raney, pourrait être avantageusement utilisé comme substrat électriquement conducteur qui est déposé par pulvérisation avec une pellicule métallique par le procédé de la présente invention. De même, on notera qu'on pourrait utiliser une cathode d'orientation de gaz de métal déployé (acier) comme substrat électriquement conducteur qui est recouvert par pulvérisation avec une pellicule métallique suivant le procédé de la présente invention, sans aucun traitement de Raney quelconque, et réaliser presque les mêmes surtensions très basses qu'avec le revêtement de nickel de Raney.

D'une manière caractéristique, les substrats électriquement conducteurs sont des matières utilisées comme électrodes dans



les cellules électrolytiques, par exemple les cellules à filtre-presse monopolaires ou bipolaires du type à membrane semi-perméable utilisées dans l'électrolyse de solutions aqueuses de solutions d'halogénure de métal alcalin. Entrent également dans cette catégorie les matières utilisées comme électrodes dans les cellules à diaphragme poreux ou semi-poreux et dans les cellules à membrane échangeuse-d'ions, telles que les cellules à membrane semi-perméable, etc.

Le substrat électriquement conducteur utilisé, tel qu'une électrode, peut avoir une forme ou une dimension donnée quelconque, qui est adaptée à la cellule, dans laquelle on utilise le substrat électriquement conducteur comme électrode. Le substrat électriquement conducteur peut avoir la forme d'un fil métallique, d'un tube, d'une baguette, d'une plaque plane ou incurvée, d'une plaque perforée, d'un métal déployé, d'une toile métallique en forme de baguette, d'une toile métallique, ou bien d'un mélange poreux tel qu'une poudre de métal fondu. La surface du substrat électriquement conducteur peut être microporeuse, lisse, réticulée ainsi que frittée.

La méthode de dépôt préférée du revêtement sur un substrat électriquement conducteur consiste à nettoyer d'abord à fond la surface du substrat électriquement conducteur.

Les surfaces du substrat électriquement conducteur sont de préférence nettoyées dans un récipient ou un bain de nettoyage approprié quelconque pour séparer les éventuelles souillures qui pourraient diminuer l'adhérence du revêtement ou de l'enrobage à la cathode, par exemple au moyen d'un dégraissage à la vapeur,

d'un nettoyage alcalin ou acide, d'une attaque chimique, d'une insufflation de sable, etc. On entend, dans le cadre de la présente invention, par le terme "propre" en ce qui concerne les surfaces, une surface de substrat électriquement conducteur qui est suffisamment exempte de pellicules organiques ou inorganiques préjudiciables pour y permettre le dépôt d'un mélange métallique. La totalité ou une partie de la surface du substrat électriquement conducteur peut être nettoyée suivant le type de cellule électrolytique dans laquelle on doit utiliser la cathode.

Le substrat électriquement conducteur est rincé et nettoyé par n'importe quel moyen ordinaire utilisé dans la technique d'électrodéposition et de dépôt par pulvérisation afin d'obtenir une surface propre sur les cathodes. On peut utiliser, à cet effet, n'importe quel moyen de nettoyage connu. Un bain d'acide, tel que de l'acide chlorhydrique, après le nettoyage, est également un moyen ordinaire dans la technique de placage pour neutraliser les éventuels agents de nettoyage alcalins résiduels et également pour enlever les éventuels ions d'oxyde lors d'un dégazage à partir des cathodes pour former une cathode propre.

Un processus de nettoyage approprié consiste (a) à laver le substrat électriquement conducteur dans un solvant organique, tel que le trichloroéthylène, (b) à plonger le substrat électriquement conducteur lavé dans un alcool organique, tel que de l'alcool isopropylique, (c) à plonger le substrat électriquement conducteur imprégné d'alcool dans une solution aqueuse d'un acide inorganique, telle qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, pendant une période de temps allant d'environ 1 à environ 30 minutes, (d) à

laver le substrat électriquement conducteur imprégné d'acide dans de l'eau, de préférence de l'eau désionisée, pendant une période de temps d'environ 1 à environ 30 minutes, (e) à plonger le substrat électriquement conducteur lavé dans un alcool organique, tel que l'alcool isopropylique, pendant une période de temps d'environ 1 à environ 60 minutes pour former un substrat électriquement conducteur, nettoyé. Le substrat électriquement conducteur nettoyé est ensuite (f) séché, de préférence avec de l'azote sec, jusqu'à ce que la surface du substrat nettoyé apparaisse comme étant exempte de toute trace de liquide. Le substrat électriquement conducteur nettoyé, séché est ensuite examiné visuellement pour s'assurer que la surface est tout à fait propre et sèche.

Les premier et second métaux non nobles déposés par pulvérisation sur la surface d'un substrat électriquement conducteur, comme partie de la pellicule métallique déposée sur celui-ci, sont choisis dans le groupe comprenant le cuivre, le nickel, le molybdène, le cobalt, le manganèse, le chrome, le fer, le titane, les mélanges et les alliages de ces éléments. Des alliages de ce groupe sont les nickel-aluminium, nickel-zinc et nickel-étain.

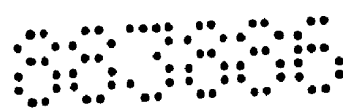
Deux métaux non nobles peuvent être déposés par pulvérisation simultanément sur la surface d'un substrat électriquement conducteur, par exemple du nickel et du molybdène peuvent être déposés par pulvérisation simultanément sur un substrat électriquement conducteur, tel que du nickel ou de l'acier. Un mélange de pellicules de nickel et de molybdène préféré est constitué par $Ni_a Mo_b$, où a et b représentent uniquement le pourcentage numérique d'atomes, la quantité totale a+b représentant 100%, a représentant

environ 5 à environ 95 et de préférence environ 15 à environ 85%.

Des métaux nobles peuvent également être déposés par pulvérisation sur la surface du substrat électriquement conducteur, en tant que partie d'une pellicule métallique déposée sur ce substrat.

On entend, dans le cadre de la présente invention, par l'expression "métal noble", tous les métaux qui sont chimiquement inertes en particulier vis-à-vis de l'oxygène. Les métaux nobles sont choisis dans le groupe comprenant l'argent, l'or, le rhodium, l'iridium, le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, les mélanges et les alliages de ces éléments.

Un ou plusieurs métaux sacrifiés peuvent être simultanément déposés par pulvérisation sur la surface du substrat électriquement conducteur en même temps que le métal noble ou que le métal non noble dans une pellicule métallique et être sélectivement enlevés par la suite de la pellicule métallique, de préférence sans enlever des quantités importantes du métal non noble de manière à former une pellicule métallique ayant une surface microporeuse relativement élevée. La séparation sélective ultérieure du métal sacrifié peut être réalisée par des différences de solubilité dans un solvant et par des différences d'activité électrochimique. En conséquence, des métaux sacrifiés intéressants sont des métaux que l'on peut amener sous la forme d'alliages avec les métaux non nobles choisis, et qui peuvent être par la suite séparés sélectivement de la pellicule métallique déposée par pulvérisation, et qui n'influencent pas d'une façon défavorable la chute de potentiel lorsqu'une partie du métal sacrifié reste sur le substrat

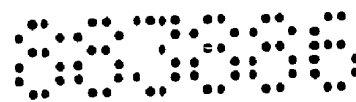


électriquement conducteur après l'opération de séparation sélective. On entend dans le cadre de la présente invention par l'expression "métal sacrifié" des matières qui sont intéressantes avec un ou plusieurs des métaux non nobles et des métaux nobles, par exemple des métaux tels que l'aluminium, le magnésium, le gallium, l'étain, le plomb, le cadmium, le bismuth, l'antimoine, le zinc, les mélanges et les alliages de ces différents éléments, ainsi que des matières non métalliques telles que le carbone, le graphite et le phosphore. Des métaux sacrifiés intéressants sont l'aluminium, le zinc, le magnésium, l'étain, et leurs mélanges, etc.

Les métaux sacrifiés susmentionnés sont sélectivement adaptés à chacun des métaux non nobles ou nobles, en rapport avec le processus de séparation envisagé du métal sacrifié et en rapport avec l'utilisation envisagée de l'électrode. Un ou plusieurs métaux sacrifiés peuvent être appropriés avec un ou plusieurs métaux non nobles ou nobles.

On entend par l'expression "mélange métallique", dans le cadre de la présente invention, la composition de métaux utilisés simultanément comme cibles sacrifiées dans le processus de dépôt par pulvérisation. Le mélange métallique comprend les cibles ne contenant que des métaux individuels ainsi que les cibles contenant plus d'un métal, comme par exemple des alliages qui doivent être déposés par pulvérisation simultanément sur un substrat électriquement conducteur.

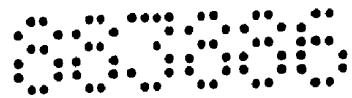
D'une manière générale, on peut déposer simultanément sur le substrat électriquement conducteur, deux ou plus de deux des mélanges métalliques susmentionnés. Toutefois, si on le dési-



re, on peut d'abord préparer un alliage ou un mélange de deux ou de plus de deux métaux et on peut ensuite déposer par pulvérisation l'alliage ou le mélange sur le substrat électriquement conducteur. Ou bien, on peut déposer simultanément par pulvérisation deux ou plus de deux alliages, ou bien deux ou plus de deux mélanges, sur le substrat électriquement conducteur.

Suivant une forme de réalisation de l'invention, au moins un métal non noble et au moins un métal sacrifié sont déposés par pulvérisation simultanément sur un substrat électriquement conducteur. Deux métaux non nobles et un métal sacrifié peuvent être déposés par pulvérisation simultanément sur un substrat électriquement conducteur. Dans cette forme de réalisation particulière, des métaux non nobles préférés sont le nickel et le molybdène et un métal sacrifié préféré est l'aluminium. Une pellicule métallique préférée préparée par le procédé de la présente invention comprend du $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{Al}_z$ où les symboles x, y, z représentent seulement respectivement le pourcentage numérique d'atomes de nickel, de molybdène et d'aluminium, à l'exclusion de tout carbone ou oxygène qui peut être présent dans la pellicule métallique. Dans une pellicule métallique préférée de la présente invention, x est de l'ordre de 5 à 50 et, de préférence, de l'ordre de 10 à 40%, z est de l'ordre de 5 à environ 45, et de préférence de l'ordre de 10 à environ 40%, x est indépendant de z, z est indépendant de x, et la somme totale $x+y+z$ est égale à 100%.

Les pellicules métalliques préparées par le procédé de la présente invention peuvent en outre comprendre de l'oxygène et/ou du carbone. Sans se référer à une théorie quelconque, on sup-



pose que l'oxygène et/ou le carbone sont présents dans la pellicule métallique à la suite de la technique de dépôt par pulvérisation ou de l'exposition à l'air ou l'oxygène.

Suivant une seconde forme de réalisation de l'invention, au moins un métal noble et au moins un métal non noble sont déposés par pulvérisation simultanément sur un substrat électriquement conducteur.

Suivant une troisième forme de réalisation de l'invention, au moins un métal noble, au moins un métal non noble et au moins un métal sacrificié sont déposés par pulvérisation simultanément sur un substrat électriquement conducteur.

Suivant une quatrième forme de réalisation de la présente invention, une pellicule métallique d'un mélange métallique comprend (a) un premier métal non noble ou un métal noble, et (b) au moins un métal additionnel choisi dans le groupe comprenant (i) les métaux nobles, (ii) les métaux sacrificiés et (iii) les métaux non nobles, jusqu'à ce que la pellicule métallique ait une épaisseur de l'ordre d'environ 0,01 à environ 90 microns.

Dans la réalisation du procédé de la présente invention, le substrat électriquement conducteur, nettoyé, séché est déposé par pulvérisation avec un dispositif de pulvérisation à haut rendement, tel que, par exemple, un magnétron inversé, un système de pulvérisation à cathode creuse. Un système de ce type uti-

lisable comme source de revêtement par pulvérisation est la source S-Guntm délivrée par Varian Associates, Vacuum Division, Palo Alto, Californie. Une telle source de revêtement par pulvérisation et une structure de cible cathodique intéressante sont dé-

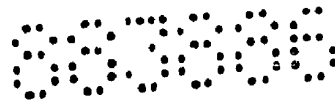
crites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.100.055 délivré le 11 juillet 1978, de R. M. Rainey, incorporé dans le cadre de la présente invention à titre de référence. Cette source de revêtement ou d'enduction par pulvérisation particulière se caractérise par une cathode spécialement profilée (matière de revêtement métallique), un écran groupé et une anode agencée centralement qui enferment la décharge d'électrons dans la région adjacente à la surface de la cathode et créent les champs qui provoquent la décharge, un ensemble formant aimant qui crée un champ magnétique dans la région de la décharge, et une enveloppe de refroidissement qui entoure l'ensemble formant cathode.

Suivant une cinquième forme de réalisation, on prépare une électrode à basse surtension par le procédé de la présente invention, pour l'électrolyse d'un milieu alcalin. L'électrode comprend un noyau métallique conducteur, une couche intérieure de nickel entourant la couche centrale contenant du nickel et le noyau métallique conducteur, et une couche extérieure contenant du nickel entourant la couche intérieure de nickel, la couche centrale contenant du nickel Rainey et le noyau conducteur.

Le nombre de métaux que l'on peut utiliser sous la forme du mélange métallique du procédé de la présente invention, est de l'ordre de 2 à environ 50 et de préférence de 2 à environ 40.

On entend, dans le cadre de la présente invention, par les expressions "déposer par pulvérisation" et "dépôt par pulvérisation" une technique de dépôt par pulvérisation pour déposer simultanément les métaux d'un mélange métallique sur un substrat électriquement conducteur sous la forme d'une pellicule, la mé-

thode utilisée étant une méthode dans laquelle on applique une tension élevée entre une anode et une cathode (cible sacrifiée). Le mélange métallique contenu sur la cathode (cible sacrifiée) est vaporisé au moyen d'un bombardement d'ions positifs, une certaine quantité de cette vapeur se diffusant à partir de la cathode et se déposant sous la forme d'une pellicule métallique sur l'objet à traiter (le substrat électriquement conducteur). La pulvérisation à haute fréquence et la pulvérisation en courant continu sont toutes deux incorporées dans l'expression "revêtement ou enrobage par pulvérisation" telle qu'utilisée dans le cadre de la présente invention. La "pulvérisation chimique" dans laquelle la vapeur est formée par une réaction chimique à la cathode, la "pulvérisation réactive" où la vapeur produite ou la pellicule déposée réagit avec l'atmosphère de l'appareil et la "pulvérisation par faisceau ionique" ou le "placage ionique" où un faisceau focalisé d'ions de gaz inerte à haute énergie bombardent une cible pour produire la vapeur, sont également incorporés dans l'expression générale "revêtement par pulvérisation" telle qu'on l'utilise ici. En fait, d'autres techniques telles que la pulvérisation par polarisation et la pulvérisation par getter sont incorporées. Pour une description détaillée des principes du revêtement par pulvérisation, on se référera à Sputter Coating - Its Principles and Potential par J. A. Thornton, S.A.E. publication 730544 (mai 1973). L'expression "dépôt par pulvérisation" incorpore également la pulvérisation par diode en courant continu, la pulvérisation par diode à haute fréquence utilisant du courant continu ou de la haute fréquence, les pistolets à magnétron ionique, la pulvérisation par triode et la pulvérisation réactive (C.V.D.) avec activation ioni-

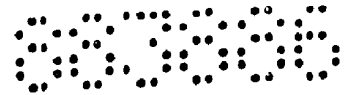


que, ainsi qu'on peut le voir dans Metal Finishing, J. J. Bessot, mars 1980, en particulier à la page 21. Le contenu de ces deux publications est incorporé dans le cadre de la présente invention à titre de référence.

Au cours du dépôt par pulvérisation, les métaux d'un mélange métallique sont appliqués simultanément et de manière à obtenir une conductivité à la surface cathodique nettoyée pour former une électrode pourvue d'une pellicule déposée par pulvérisation.

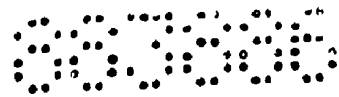
Dans le procédé de préparation d'une pellicule métallique comprenant deux métaux non nobles et un métal sacrifié par dépôt par pulvérisation, on peut utiliser des cibles individuelles comprenant chaque métal non noble et le métal sacrifié. Le substrat électriquement conducteur est placé dans un support rotatif et est soumis à l'opération de dépôt par pulvérisation à partir de chacune des cibles individuelles simultanément de manière à obtenir une pellicule métallique sur le substrat électriquement conducteur. La quantité de chaque cible déposée sur le substrat électriquement conducteur pour former la pellicule métallique est généralement directement proportionnelle à l'énergie électrique appliquée au système de pulvérisation de la cible. C'est ainsi que pour obtenir une composition nominale choisie d'un revêtement métallique, l'énergie est choisie d'une manière appropriée pour chaque composant de cible de la composition nominale.

Le dépôt par pulvérisation est poursuivi jusqu'à ce que l'on obtienne l'épaisseur désirée de pellicule métallique. D'une façon caractéristique, l'épaisseur est de l'ordre de 0,01 à environ



90, de préférence d'environ 0,05 à environ 20 et, d'une manière plus particulièrement préférée, d'environ 0,10 à environ 10 microns. Après avoir réalisé le dépôt par pulvérisation, on coupe le courant et le substrat électriquement conducteur ayant subi l'opération de dépôt par pulvérisation est séparé de l'appareil réalisant l'opération de dépôt par pulvérisation. Si on le désire ces substrats électriquement conducteurs pourvus d'une pellicule métallique contenant un ou plusieurs métaux sacrificiels peuvent aisément être traités ultérieurement en séparant sélectivement au moins une partie de la portion métallique sacrificielle de manière à former une pellicule métallique lessivée adhérant au substrat électriquement conducteur. Une méthode de séparation préférée consiste à mettre en contact le substrat électriquement conducteur pulvérisé qui est recouvert de la pellicule métallique contenant un ou plusieurs métaux sacrificiels, avec une solution d'hydroxyde de métal alcalin, telle qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium, d'hydroxyde de lithium ou de leurs mélanges, qui s'avère suffisante pour dissoudre sélectivement le métal sacrificiel sans attaquer ou séparer l'une quelconque des autres portions de métal non noble ou métalliques. On obtient ainsi un substrat électriquement conducteur revêtu d'une fine pellicule métallique lessivée. Toutefois, une petite portion des autres métaux non nobles peut également être séparée sans provoquer d'altérations significatives au substrat enrobé.

On notera que le lessivage consiste simplement en une méthode de traitement du substrat électriquement conducteur subsistant l'opération de dépôt par pulvérisation, pourvu d'une fine



pellicule métallique contenant du métal sacrifié puisqu'il est possible d'utiliser directement le substrat électriquement conducteur pulvérisé dans une cellule électrolytique pour l'électrolyse de saumures d'halogénure de métal alcalin, l'hydroxyde de métal alcalin produit au cours de l'électrolyse effectuant le lessivage du métal sacrifié à partir du substrat électriquement conducteur pulvérisé. Toutefois, si la souillure par l'ion de métal sacrifié constitue un problème par rapport à l'hydroxyde de métal alcalin, alors il sera nécessaire de lessiver le substrat électriquement conducteur pulvérisé avant de l'utiliser. La concentration en hydroxyde de métal alcalin aqueux comme solution dans laquelle le métal est dissous, est de l'ordre de 5 à environ 50 et, de préférence d'environ 10 à environ 40% en poids d'hydroxyde de métal alcalin. La température de la solution d'hydroxyde de métal alcalin est de l'ordre d'environ 20° à environ 60°C, et de préférence d'environ 40° à environ 50°C.

Après la mise en contact avec la solution d'hydroxyde de métal alcalin, on peut utiliser le substrat électriquement conducteur revêtu de la pellicule métallique lessivé comme électrode dans une cellule électrolytique, de préférence comme cathode.

En utilisant le procédé de la présente invention, il est actuellement possible de déposer par pulvérisation une pellicule métallique d'une épaisseur très uniforme sur la surface d'un substrat électriquement conducteur.

On croit qu'avec l'uniformité améliorée de la pellicule métallique déposée par pulvérisation, une épaisseur de pellicule métallique supérieure à 100 microns serait indésirable, puisqu'il



y a deux effets défavorables. D'abord, les pellicules plus épaisses peuvent avoir tendance à produire des fissurations, comme dans les revêtements électrochimiques plus épais, et la résistance à la corrosion pourrait donc diminuer d'une manière sensible. Deuxièmement, le substrat électriquement conducteur, qui est normalement quelque peu rugueux d'un point de vue microscopique après le nettoyage par attaque chimique, le rinçage à l'acide ou par toute autre méthode de nettoyage similaire, pourrait être "poli" par les revêtements plus épais qui tendent à avoir leurs propres caractéristiques superficielles. Cet effet de "polissage" est indésirable du point de vue de la surtension étant donné qu'il tend à diminuer l'aire superficielle effective, qui conduit à une densité de courant plus élevée sur la surface de l'électrode. L'"écaillage" ou la "déstratification" sont des signes montrant que le revêtement de la technique antérieure n'adhère pas bien au cours de longues périodes d'utilisation. Toutefois, les pellicules métalliques de la présente invention adhèrent bien même si elles sont très minces.

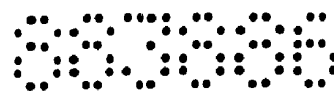
L'épaisseur de la pellicule métallique de la présente invention confère encore un autre avantage inattendu à l'électrode résultante. La conductivité électrique de la pellicule métallique est généralement plus basse que la conductivité électrique du substrat électriquement conducteur sur lequel est déposée la pellicule métallique. C'est ainsi que l'utilisation d'une pellicule métallique relativement mince plutôt qu'une pellicule relativement épaisse augmente la conductivité électrique globale, et ceci s'avère spécialement intéressant lorsque l'épaisseur de la pellicule métalli-

que est diminuée de quelques microns ou moins.

La pellicule métallique préparée par le procédé de la présente invention peut comprendre de plus de l'oxygène et/ou du carbone. Sans se rapporter à une théorie quelconque, on suppose que l'oxygène et/ou le carbone sont présents dans la pellicule métallique à la suite de la technique de dépôt par pulvérisation.

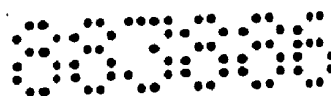
Les électrodes ayant subi l'opération de dépôt par pulvérisation, préparées par le procédé de la présente invention, à l'inverse des électrodes de nickel de Raney de la technique antérieure, n'ont pas un revêtement cristallin friable mais on croit qu'elles sont plutôt de nature amorphe ou non cristalline de sorte qu'il n'existe pas de joints de grains. Par conséquent, on suppose que la possibilité d'une attaque chimique le long des joints de grains est éliminée en tant que source d'écaillage du revêtement.

La nature de la pellicule métallique déposée par pulvérisation réduit ainsi le nombre de "fissurations" qui mènent, croit-on, à un grand nombre des problèmes d'écaillage avec les très nombreux alliages qui produisent des surtensions très basses. Puisque le dépôt par pulvérisation produit une couche non fissurée, le problème d'attaque chimique à l'endroit des craquelures (fissurations) et le problème de l'attaque des joints de grains sont sensiblement réduits. De même, la pellicule métallique montre une uniformité superficielle qui surpasse de loin les revêtements de nickel de Raney, les revêtements électrochimiques, et les revêtements non électrochimiques. On suppose que cette uniformité superficielle mène à une modification de la nature de l'attaque chimique en une



attaque superficielle uniforme globale directe à un taux extrêmement faible, presque négligeable.

Sans se référer à une théorie quelconque, on suppose que par sa nature, le dépôt par pulvérisation implique littéralement le bombardement et la pénétration d'un substrat électriquement conducteur par des atomes ou des ions à partir de la source de pulvérisation (cible sacrifiée). Ce bombardement conduit, en ce qui concerne les revêtements par pulvérisation, à trois avantages importants supplémentaires. D'abord, l'étape de bombardement nettoie le substrat électriquement conducteur en balayant littéralement les impuretés ou en amenant les impuretés plus profondément dans le substrat électriquement conducteur et en couvrant ensuite l'impureté d'une pellicule métallique. Deuxièmement, l'étape de bombardement fait pénétrer les atomes déposés dans n'importe quel produit de souillure ou pellicule superficielle très mince existante et améliore ainsi leur adhérence. En troisième lieu, l'incrustation ou la pénétration des atomes déposés "fixe d'une façon très ferme" la pellicule métallique au substrat électriquement conducteur de sorte qu'elle est beaucoup plus résistante à tout "écaillage" ou "déstratification", que l'on a observé avec la plupart des autres revêtements à basse surtension connus lorsqu'on les utilise dans des applications électrolytiques. Il est connu que les surtensions sont plus grandes pour un métal donné quelconque à une densité de courant accrue. C'est ainsi que la méthode de dépôt par pulvérisation est d'une façon surprenante et inattendue supérieure à d'autres méthodes de revêtement, étant donné qu'elle produit un revêtement pelliculaire métallique qui est pra-



tiquement sans fissures et qui est suffisamment mince pour conserver ou "reproduire" les irrégularités superficielles du substrat électriquement conducteur qui abaisse la surtension des gaz.

Les électrodes préparées par le procédé de la présente invention sont de préférence utilisées comme cathodes dans l'électrolyse de solutions de métal alcalin. Des solutions de métal alcalin caractéristiques sont les solutions d'halogénures de métal alcalin, par exemple les solutions de chlorures de métal alcalin, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et leurs mélanges, les solutions d'hydroxyde de métal alcalin telles que les solutions d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium, d'hydroxyde de lithium et de leurs mélanges. Des cellules électrolytiques caractéristiques sont les cellules à diaphragme et les cellules à membrane, de préférence de la configuration d'un filtre presse, où la cellule sous forme de filtre-presse convient pour une application électrique monopolaire ou bipolaire.

Les électrodes préparées par le procédé de la présente invention peuvent être utilisées comme électrodes dans d'autres cellules électrolytiques telles que par exemple, des anodes ou cathodes dans l'électrolyse d'eau.

Des matières pouvant être utilisées comme membranes avec les électrodes préparées par le procédé de la présente invention, sont les polymères perfluorocarbonés substitués par de l'acide sulfonique du type de ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.036.714, délivré le 19 juillet 1977, de Robert Spitzer, les polymères substitués par des amines primaires décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4.085.071 délivré le

18 avril 1978, de Paul Raphael Resnick et coll., les polymères substitués par des polyamines du type de ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.030.988, délivré le 21 juin 1977, de Walther Gustav Grot, et les polymères substitués par des acides carboxyliques, notamment ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.065.366, délivré le 27 décembre 1977, de Yoshio Oda et coll. Tous ces brevets sont incorporés dans le cadre de la présente invention à titre de références.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention et l'utilisation de la méthode de dépôt par pulvérisation dans la préparation de cathodes à basse surtension. Toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids, sauf indications contraires.

Exemple 1

On utilise le procédé de la présente invention pour préparer un substrat électriquement conducteur à pellicule métallique ayant une activité électrochimique élevée et une basse surtension d'hydrogène lorsqu'on l'utilise ensuite comme cathode dans une cellule électrochimique.

Essai A

Des échantillons de substrat électriquement conducteur, formés de mailles de nickel déployé, mesurant 2,5 cm x 7,5 cm, sont traités au moyen du procédé de dépôt par pulvérisation de la présente invention. Les échantillons de mailles de nickel déployé sont nettoyés par (a) lavage dans du trichloroéthylène pendant 5 minutes, (b) trempage dans de l'acide chlorhydrique à 10% pendant 10 minutes, (c) lavage dans de l'eau désionisée pendant 15 minutes

(d) trempage dans de l'alcool isopropylique pendant 30 minutes de manière à obtenir un réseau maillé ou une toile de nickel propre qui est ensuite (e) séchée avec de l'hydrogène sec. Les échantillons de toile de nickel déployé nettoyés sont soumis à un dépôt par pulvérisation en utilisant un mélange métallique formé de trois cibles séparées (1) d'un métal non noble (nickel), (2) d'un métal non noble (molybdène) et (3) d'un métal sacrifié (aluminium). On utilise simultanément trois révolvers à dépôt par pulvérisation pour déposer par pulvérisation des quantités proportionnelles de nickel, de molybdène et d'aluminium sur un premier échantillon de substrat électriquement conducteur de manière à obtenir une fine pellicule métallique ayant une composition A formée d'environ 45% en poids de nickel, d'environ 45% en poids de molybdène et d'environ 10% en poids d'aluminium. Une pellicule métallique similaire ayant une composition B formée d'environ 40% en poids de nickel, d'environ 40% en poids de molybdène et d'environ 20% en poids d'aluminium, est déposée par pulvérisation sur un second substrat électriquement conducteur. Dans les deux préparations, le substrat électriquement conducteur est placé dans un support planétaire rotatif. L'énergie électrique appliquée aux trois pistolets individuels (pour les cibles individuelles de nickel, de molybdène et d'aluminium) est ajustée de manière à obtenir les compositions A et B respectivement comme indiqué dans le Tableau I, à l'épaisseur indiquée pour chacun des échantillons. On arrête alors le dépôt par pulvérisation une fois que l'on atteint une épaisseur désirée.

On utilise une analyse par spectroscopie des électrons

Auger en combinaison avec une attaque chimique pour déterminer la composition de la pellicule métallique en fonction de l'épaisseur de celle-ci, telle que mesurée à partir de la surface extérieure de la pellicule métallique vers le substrat électriquement conducteur.

L'analyse par spectroscopie des électrons Auger consiste à bombarder la pellicule métallique avec des électrons, et ensuite à compter les électrons qui reviennent qui sont distincts des atomes métalliques dans la pellicule métallique.

Des méthodes générales d'utilisation de l'analyse par spectroscopie d'électrons Auger sont décrites en détail dans *Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces*, E. G. Derouane et A. A. Lucas, Plenum Press, NY, 1976, en particulier aux pages 3 à 6. Le contenu de cet article est incorporé ici à titre de référence.

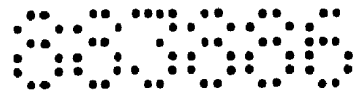
Lorsque l'on utilise l'analyse par spectroscopie d'électrons Auger, on analyse la surface de la pellicule métallique. Ensuite, la pellicule métallique est attaquée par pulvérisation à une profondeur choisie où on répète l'analyse spectroscopique des électrons Auger. Ensuite, on attaque par pulvérisation la pellicule métallique à une profondeur plus grande et on répète l'analyse spectroscopique des électrons Auger. L'expression "attaque par pulvérisation" telle qu'utilisée en combinaison avec la spectroscopie des électrons Auger se réfère à la séparation d'une portion choisie de la pellicule métallique à une profondeur choisie de manière à permettre de réaliser une analyse spectroscopique des électrons Auger à des profondeurs choisies.

Les résultats d'une analyse spectroscopique des électrons Auger réalisés sur le premier substrat électriquement conducteur, non lessivé ayant une pellicule métallique d'une épaisseur d'environ 0,8 micron, sont résumés dans le Tableau I ci-après.

Tableau I

Epaisseur (mesurée à partir de la surface extérieure de la pellicule métallique vers le substrat électriquement conducteur)	Espèce métallique présente (% numérique d'atomes)				
Microns	Mo	Ni	Al	O	C
0	15	15	42	20	8
0,008	48	17	18	10	7
0,021	50	20	16	8	6
0,032	59	25	16	< 1	< 1
0,058	59	25	16	< 1	< 1
0,111	59	25	16	< 1	< 1
0,800	59	25	16	< 1	< 1

(Le symbole < signifie moins que)



Les résultats d'une analyse par spectroscopie des électrons Auger réalisés sur le second substrat électriquement conducteur non lessivé ayant une épaisseur de pellicule métallique d'environ 0,91 micron, sont résumés dans le Tableau II ci-après.

Tableau II

Epaisseur (microns) (mesurée à partir de la surface extérieure de la pellicule métallique vers le sub- strat électriquement conducteur)	Espèce métallique présente (% numérique d'atomes)				
	Mo	Ni	Al	O	C
0	4	17	37	24	18
0,008	34	26	34	4	2
0,016	50	26	24	1	1
0,032	51	25	24	<1	<1
0,058	52	25	24	<1	<1
0,111	52	25	24	<1	<1
0,800	52	25	24	<1	<1

(Le symbole < signifie moins que)

Essai B

En suivant le procédé de l'Essai A de cet exemple, on soumet huit substrats électriquement conducteurs au procédé de dépôt par pulvérisation de la présente invention. Les huit substrats électriquement conducteurs sont d'abord séparés en deux groupes de quatre substrats électriquement conducteurs. On applique à un premier groupe le procédé de dépôt par pulvérisation de la présente invention avec la composition A. La composition A est formée d'environ 45% en poids de molybdène, d'environ 45% en poids de nickel et d'environ 10% en poids d'aluminium. Le second groupe est traité par le procédé de dépôt par pulvérisation de la présente invention avec la composition B. La composition B est formée d'environ 40% en poids de molybdène, d'environ 40% en poids de nickel et d'environ 20% en poids d'aluminium.

Chacune des électrodes résultantes comportant une pellicule métallique est lessivée dans de l'hydroxyde de sodium à 20% à une température de 50°C pendant environ 60 minutes et est ensuite reliée électriquement à une électrode de référence dans une solution aqueuse d'environ 35% d'hydroxyde de sodium à une température de 90°C. On relie à un potentiostat les électrodes de manière à déterminer la surtension d'hydrogène, comme indiqué dans le Tableau III ci-après. La densité de courant est de 2 KA/m².

L'utilisation d'un potentiostat pour déterminer la surtension d'électrodes est décrite d'une manière détaillée dans Interfacial Electrochemistry, An Experimental Approach, par E. Gileadi et coll., Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1975, en particulier aux pages 181-195. La description de cette publication



Interfacial Electrochemistry est incorporée ici à titre de référence.

Tableau III

<u>Composition A</u>		<u>Composition B</u>	
Premier groupe		Second groupe	
<u>Epaisseur de pellicule nominale</u>	<u>Surtension d'hydrogène calculée</u>	<u>Epaisseur de pellicule nominale</u>	<u>Surtension d'hydrogène calculée</u>
Microns	(mv)	Microns	(mv)
0,22	290	0,2	170
0,52	275	0,5	140
0,93	200	0,98	65
1,93	150	1,77	60

Essai C

En suivant le procédé dans l'Essai B de cet exemple, on prépare une autre électrode en déposant par pulvérisation une pellicule métallique sur un substrat électriquement conducteur d'une épaisseur d'environ 1,8 micron. La composition utilisée est formée d'environ 45% en poids de nickel, d'environ 40% en poids de molybdène, et d'environ 20% en poids d'aluminium. On utilise le substrat électriquement conducteur pourvu de la pellicule métallique déposée par pulvérisation, non lessivé dans une cellule électrolytique à alcali chloré divisée comme cathode. On utilise la cellule électrolytique pour préparer 30% de soude caustique, de l'hydrogène et du chlore à partir d'une solution de saumure formée de chlorure de sodium aqueux. La température de la solution est d'environ 85°C, elle a une densité de courant de 2 KA/cm² et produit 30% de NaOH.

On utilise comme séparateur dans la cellule, une membrane échangeuse d'ions Nafion 295, un polymère perfluorocarboné substitué par de l'acide sulfonique. Les surtensions d'hydrogène calculées suivantes ont été notées en fonction du temps écoulé depuis la mise en fonctionnement de la cellule électrolytique.

<u>Temps écoulé depuis la mise en fonctionnement</u>	<u>Surtension d'hydrogène calculée sur la cathode</u>
(jours)	(mv)
1	189,5
3	155,4
19	128,0
24	101,5
26	79,3
33	71,6
42	57,5
45	73,3
49	71,9
56	80,0
60	74,0
75	87,0
81	92,3
87	91,7
90	80,1

On n'a noté aucune souillure métallique ni aucun problème d'écaillage. La diminution de la surtension d'hydrogène calculée sur la cathode du premier jour jusqu'au 42ème jour est due, croit-on, à l'activation de la cathode étant donné que l'aluminium

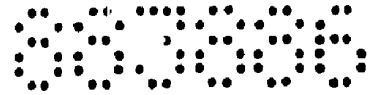


métallique sacrifié se sépare par lessivage de la pellicule métallique par la soude caustique produite dans la cellule.

Exemple 2

Une couche métallique de nickel-molybdène d'environ 0,3 micron d'épaisseur est déposée par pulvérisation sur un substrat de nickel de manière à former sur celui-ci une pellicule métallique. Le substrat de nickel est constitué au moins par 99% de nickel (pourcentage numérique d'atomes) sous la forme de plaque et la pellicule métallique qui y est déposée a une composition globale d'environ 60% (nombre d'atomes) de molybdène, d'environ 28% (nombre d'atomes) de nickel, d'environ 6% (nombre d'atomes) d'oxygène et d'environ 6% (nombre d'atomes) de carbone.

Un petit échantillon du revêtement déposé par pulvérisation ainsi décrit est masqué avec une résine époxy de sorte que seulement 1 cm^2 de surface est exposé lorsque l'on place l'échantillon dans la solution d'électrolyte. Un échantillon similaire de nickel non enrobé est masqué d'une façon similaire de manière à exposer une surface de 1 cm^2 utilisable comme électrode de référence. Chaque échantillon est polarisé par voie cathodique dans une solution comprenant 17% en poids d'hydroxyde de sodium à une température de 80°C . On mesure la tension d'électrode en comparant son potentiel à celui d'une électrode au calomel saturée qui est en contact avec le même électrolyte par l'intermédiaire d'un pont de sel. On réalise la mesure avec un potentiostat qui compense automatiquement la résistance ohmique dans la solution d'électrolyte. Les tensions d'électrode sont représentées sur la figure unique annexée. Sur cette figure, la surtension diminuée pour



l'électrode soumise au traitement de dépôt par pulvérisation préparée dans cet exemple, est déterminée à une densité de courant choisie en réalisant la différence de la tension d'électrode de l'électrode ayant fait l'objet du traitement de dépôt par pulvérisation et de la tension d'électrode de l'électrode de nickel non enrobée à cette densité de courant choisie. Par exemple, à une densité de courant de 2 KA/m^2 , la réduction de la surtension est de $-1,46 \text{ volt} - (1,22 \text{ volt}) = 0,24 \text{ volt}$ ou -240 mV . Ainsi qu'on peut le voir sur cette figure, la couche métallique a diminué le potentiel de cathode d'environ 240 mV d'une densité de courant de $2,0 \text{ KA/m}^2$.

Exemple 3

En suivant le procédé utilisé dans l'Essai A de l'Exemple 1, on traite trois substrats électriquement conducteurs (nickel) ayant des surfaces nettoyées, au moyen du procédé de dépôt par pulvérisation de la présente invention.

Un premier échantillon est recouvert par pulvérisation d'une composition C formée d'environ $66 \frac{2}{3}\%$ de molybdène et d'environ $33 \frac{1}{3}\%$ de nickel.

Un second échantillon est recouvert par pulvérisation d'une composition D formée d'environ 50% de molybdène et d'environ 50% de nickel.

Un troisième échantillon est recouvert par pulvérisation d'une composition E formée d'environ $33 \frac{2}{3}\%$ de molybdène et d'environ $66 \frac{1}{3}\%$ de nickel.

En suivant le procédé de l'Exemple 1, Essai B, on mesure la surtension d'hydrogène en utilisant un potentiostat à des pro-

fondeurs choisies pour chacune des électrodes recouvertes par pulvérisation et les résultats sont indiqués dans le Tableau IV ci-après. La surtension d'hydrogène calculée est le potentiel d'électrode mesuré moins le potentiel d'hydrogène réversible à la concentration et à la température correspondantes. Le potentiostat particulier utilisé compense automatiquement la chute de IR.

Premier échantillon

Composition C

Epaisseur de pellicule mesurée (microns)	Surtension d'hydrogène calculée (mV)
0,03	337
0,33	187
0,65*	137

Second échantillon

Composition D

Epaisseur de pellicule mesurée (microns)	Surtension d'hydrogène calculée (mV)
0,03	307
0,19	247
0,65*	167

Troisième échantillon

Composition E

Epaisseur de pellicule mesurée (microns)	Surtension d'hydrogène calculée (mV)
0,03	347
0,23	297
0,65*	237

* Epaisseur de pellicule estimée

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une électrode, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer simultanément à la surface d'un substrat électriquement conducteur par la technique de dépôt par pulvérisation, une pellicule métallique d'un mélange métallique comprenant :

- a) un premier métal non noble et
- b) au moins un métal additionnel choisi dans le groupe comprenant :
 - (i) les métaux nobles,
 - (ii) les métaux sacrificiels, et
 - (iii) un second métal non noble,

jusqu'à ce que la pellicule métallique ait une épaisseur de l'ordre d'environ 0,01 à environ 90 microns.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la pellicule est de l'ordre d'environ 0,05 à environ 20 microns.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la pellicule est de l'ordre d'environ 0,10 à environ 10 microns.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le métal additionnel est un métal sacrificiel.

5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange métallique est formé d'au moins deux métaux non nobles et d'au moins un métal sacrificiel.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange métallique est formé d'au moins un métal noble, d'au

moins un métal non noble et d'au moins un métal sacrifié.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les métaux non nobles sont choisis dans le groupe comprenant le cuivre, le nickel, le molybdène, le cobalt, le manganèse, le chrome, le fer, leurs mélanges et leurs alliages.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les métaux sacrifiés sont choisis dans le groupe comprenant l'aluminium, le magnésium, le gallium, l'étain, le plomb, le cadmium, le bismuth, l'antimoine, le zinc, le carbone, l'acier, le phosphore, leurs mélanges et leurs alliages.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les métaux nobles sont choisis dans le groupe comprenant l'iridium, le palladium, le platine, le rhodium, l'argent, l'or, leurs mélanges et leurs alliages.

10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat électriquement conducteur est choisi dans le groupe comprenant le fer, le cuivre, le nickel, le titane, le cuivre revêtu de nickel, l'étain revêtu de nickel, leurs alliages et leurs mélanges.

11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pellicule métallique contient également de l'oxygène.

12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pellicule métallique contient également du carbone.

13. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pellicule métallique contient également de l'oxygène et du carbone.

14. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en

ce que la pellicule métallique est lessivée avec de l'hydroxyde de métal alcalin avant de réaliser la technique de dépôt par pulvérisation.

15. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les métaux non nobles comprennent du nickel et du molybdène ou des alliages de ceux-ci.

16. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les métaux non nobles comprennent du palladium et du platine ou des alliages de ceux-ci.

17. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le métal sacrifié comprend de l'aluminium.

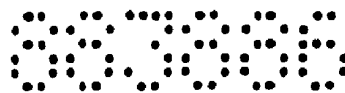
18. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que la composition de la pellicule métallique est constituée par $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{Al}_z$, où les symboles x, y et z représentent uniquement le pourcentage numérique atomique respectivement du nickel, du molybdène et de l'aluminium, x étant de l'ordre d'environ 5 à 50%, z étant de l'ordre d'environ 5 à 45%, x étant indépendant de z, z étant indépendant de x, et $x+y+z$ valant en tout 100%.

19. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que x est de l'ordre de 10 à 45% et z est de l'ordre de 10 à 40%.

20. Procédé de préparation de la surface d'un substrat électriquement conducteur, caractérisé en ce qu'il consiste :

a) à laver le substrat électriquement conducteur avec un solvant organique, en formant ainsi un substrat électriquement conducteur lavé ;

b) à mettre en contact le substrat électriquement conducteur



lavé avec de l'alcool organique, en formant ainsi un substrat électriquement conducteur imprégné d'alcool organique ;

c) à mettre en contact le substrat électriquement conducteur imprégné d'alcool organique avec un acide inorganique, en formant ainsi un substrat électriquement conducteur mis en contact avec de l'acide ;

d) à mettre en contact le substrat électriquement conducteur mis en contact avec de l'acide avec de l'eau, en formant ainsi un substrat électriquement conducteur lavé à l'eau ;

e) à mettre en contact le substrat électriquement conducteur lavé à l'eau avec un alcool organique, en formant ainsi un substrat électriquement conducteur nettoyé.

21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que l'on met en contact le substrat électriquement conducteur nettoyé avec de l'azote sec, en formant ainsi un substrat électriquement conducteur, nettoyé, séché.

22. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la surface du substrat électriquement conducteur est d'abord préparée au moyen du procédé de nettoyage superficiel de la revendication 17.

23. Electrode préparée par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 22.

24. Electrode à basse surtension comportant une pellicule métallique ayant moins de 90 microns d'épaisseur, obtenue par le procédé qui consiste à appliquer par pulvérisation un mélange métallique d'une épaisseur de moins de 90 microns sur un substrat électriquement conducteur.



25. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que la pellicule métallique est formée de molybdène et de nickel.

26. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce que l'épaisseur de la pellicule métallique est de l'ordre d'environ 0,05 à environ 20 microns.

27. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'épaisseur de la pellicule métallique est de l'ordre de 0,10 à 10 microns.

28. Electrode à basse surtension pour l'électrolyse d'un milieu alcalin, caractérisée en ce qu'elle comprend un noyau de métal conducteur, une couche intérieure de nickel entourant le noyau, une couche médiane contenant du nickel de Raney entourant la couche intérieure et le noyau, et une couche extérieure contenant du nickel entourant la couche intérieure, la couche médiane et le noyau.

29. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que la composition de la pellicule métallique répond à $Ni_a Mo_b$, où les symboles a et b représentent seulement le pourcentage numérique d'atomes respectivement du nickel et du molybdène, a étant de l'ordre de 5 à 95% et le total a+b valant 100%.

30. Procédé suivant la revendication 29, caractérisé en ce que a est de l'ordre de 15 à environ 85%.

31. Procédé de préparation d'une électrode et électrode ainsi obtenue, tels que décrits ci-dessus, notamment dans les Exemples donnés.

Bruxelles, le 18 juin 1980

P.Pon de OLIN CORPORATION

P.Pon du Bureau GEVERS, société anonyme

Bureau GEVERS,
société anonyme,
7, rue de Livourne,
1040 BRUXELLES

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES
Service de la Propriété Industrielle
26, rue Demot
1040 BRUXELLES

PAR PORTEUR

SEANITE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
- 4. - 8 - 1980
ENTRÉE

Messieurs,

883886

116.581

V. 785.036 - DB. 73.676 - demande de brevet au nom de OLIN CORPORATION, déposée le 18 juin 1980, sous le N° PV O/201.084 pour : "Electrode à basse surtension et sa préparation"

Veuillez noter que le texte de la description déposée à l'appui de la demande de brevet en rubrique doit être rectifié comme suit :

- à la page 3, ligne 9, il faut lire : "... chlorure de sodium.", au lieu de : "... chlorite de sodium."
- à la page 25, ligne 3, il faut lire : "... avec de l'azote sec.", au lieu de : "... avec de l'hydrogène sec."
- à la page 26, ligne 12, il faut lire : "... Structure and Reactivity...", au lieu de : "... Structure are Reactivity..."
- à la page 30, 9ème ligne à partir du bas, il faut lire : "... 40% en poids de nickel,", au lieu de : "... 45% en poids de nickel,"
- à la page 30, dernière ligne, il faut lire : "... 2 KA/m²", au lieu de : "... 2 KA/cm²"
- à la page 37, 8e ligne à partir du bas, il faut lire : "... de 10 à 40%", au lieu de : "... de 10 à 45%".

La demanderesse n'ignore pas qu'aucun document joint au dossier d'un brevet d'invention ne peut être de nature à apporter, soit à la description, soit aux dessins, des modifications de fond et déclare que le contenu de cette note n'apporte pas de telles modifications et n'a d'autre objet que de signaler une ou plusieurs erreurs matérielles.

Elle reconnaît que le contenu de cette note ne peut avoir pour effet de rendre valable totalement ou partiellement le brevet N° PV O/201.084 si celui-ci ne l'était pas en tout ou en partie en vertu de la législation actuellement en vigueur.

SEANITE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
88-4 - 8 - 1980
ENTRÉE

NOTE JOINTE AU DOSSIER
DU BREVET

N° 883886 L - 7 - 01 - 1981

..../..

..../..

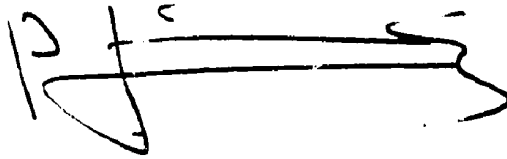
Elle autorise l'administration à joindre cette note au dossier du brevet et à en délivrer photocopie.

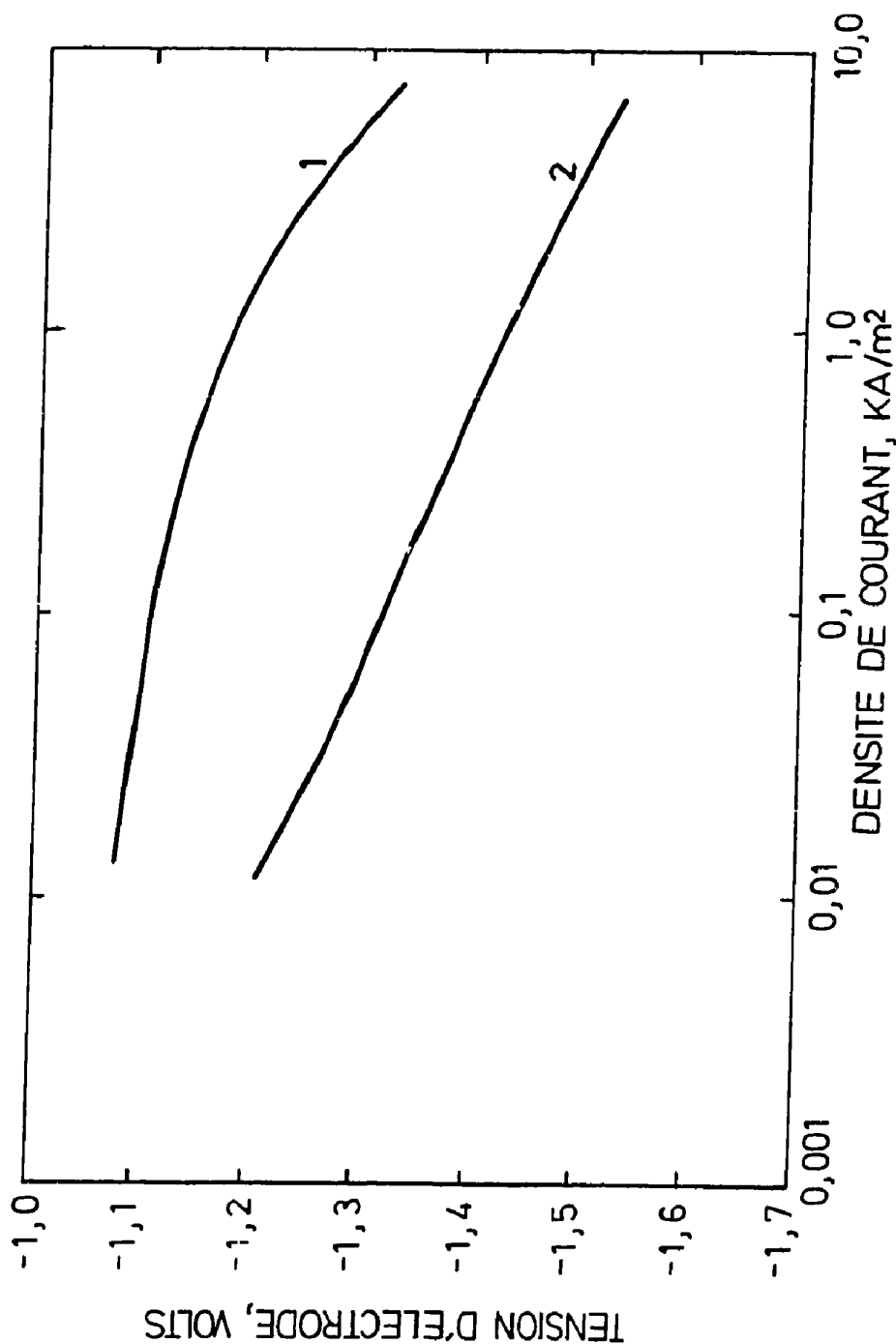
Ci-joint 100,- frs en timbres fiscaux en vue du paiement de la taxe perçue pour les notifications de l'espèce.

Veuillez agréer, Messieurs, nos salutations distinguées.

P. Pon de OLIN CORPORATION

P. Pon du Bureau GEVERS, société anonyme





- 1) Electrode déposée par pulvérisation de l'exemple 2
- 2) Electrode de nickel non enrobée

BRUXELLES, le 18 juin 1980

P. Pon. de OLIN CORPORATION

P. Pon. du Bureau GEVERS

[Handwritten signature]