

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 096 837**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
26.08.87

⑤①

Int. Cl.⁴: **C 25 B 11/12**

②①

Anmeldenummer: **83105608.0**

②②

Anmeldetag: **08.06.83**

⑤④

Verfahren zur Herstellung einer wolframcarbidaktivierten Elektrode.

③①

Priorität: **15.06.82 DE 3222436**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.83 Patentblatt 83/52

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.08.87 Patentblatt 87/35

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
AT FR GB IT

⑥⑥

Entgegenhaltungen:
DE - B - 1 299 287

⑦③

Patentinhaber: **Kernforschungsanlage Jülich**
Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Postfach 1913,
D-5170 Jülich 1 (DE)

⑦②

Erfinder: **Naoumidis, Aristides, Dr., Kreisbahnstrasse 30,**
D-5170 Jülich (DE)
Erfinder: **Neumeister, Herbert, Dr.,**
Kopernikusstrasse 10, D-5170 Jülich (DE)
Erfinder: **Schirbach, Arno, Dürener Strasse 464c,**
D-5180 Eschweiler (DE)
Erfinder: **Struck, Bernd Dieter, Dr.,**
Hülsebergstrasse 33, D-5163 Langerwehe (DE)
Erfinder: **Triefenbach, Dieter, Christinastrasse 16,**
D-5170 Jülich (DE)

EP 0 096 837 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer wolframcarbidaktivierten, insbesondere als Kathode verwendbaren Elektrode, die aus einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial mit einer oberflächenaktiven Schicht ausschliesslich aus Wolframcarbid besteht.

Elektroden der vorgenannten Art werden als Kathoden benötigt bei der Elektrolyse zur Wasserstoffherzeugung im sauren Milieu allgemein und insbesondere bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung oder bei der kathodischen Erzeugung von Wasserstoff bei gleichzeitiger anodischer Oxidation von Schwefeldioxid in schwefelsaurem Elektrolyten. Spezielle Beispiele sind die elektrochemische Oxidation von SO_2 aus Abgasen bei der H_2 -Erzeugung sowie die analoge Elektrolyse im Schwefelsäure-Hybrid-Kreisprozess.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von wolframcarbidaktivierten Elektroden besteht darin, dass zunächst Wolframcarbid hergestellt wird und dieses als Pulver mittels eines Binders (Polyimid oder Polysulphon) auf den Träger aufgebracht wird. Auf diese Weise hergestellte Elektroden zeigen jedoch keine hinreichend hohe elektrochemische Aktivität.

Zwar ist ein weiteres Verfahren bekannt, nach dem Kathoden mit hinreichend hoher elektrochemischer Aktivität hergestellt werden können (P. Cavallotti in Hydrogen as an Energy Vector, edit. A.A. Strub and G. Imarisio, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/London, 1980, S. 408, EUR 6783). Nach diesem bekannten Verfahren wird eine Wolframcarbid-Teflonbinderbeschichtung auf einen goldbeschichteten Träger aufgebracht. Diese Verfahrensweise ist jedoch infolge der Verwendung des Edelmetalls sehr teuer.

Ein weiteres bekanntes Verfahren zur Herstellung einer wolframcarbidaktivierten Elektrode besteht darin, dass aktives Wolframcarbid mit Graphitpulver zu der Elektrode kalt verpresst wird (H. Böhm, Chem.-Ing.-Techn. 49 (1977, 328). Die so hergestellten Kathoden ergeben jedoch nur relativ geringe kathodische Stromdichten, was auf ein ungünstiges Gefüge der Elektroden schliessen lässt.

Aus der DE-B-1 299 287 ist ferner eine Elektrode, insbesondere Kathode für die elektrolytische Zerlegung von Salzsäure bekannt, die eine Wolframcarbid enthaltende Auflage aufweist. Diese Auflage, die durch Flammsspritzen auf den Träger aufgebracht wird, enthält jedoch ausser Wolframcarbid noch metallisches Cobalt bzw. Nickel.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer wolframcarbidaktivierten Elektrode der eingangs bezeichneten Art zu schaffen, bei dem die Verwendung teurer Edelmetalle vermieden wird und das dennoch zu langzeitstabilen Elektroden mit hoher elektrochemischer Aktivität führt.

Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung dadurch gelöst, dass Wolframmetall oder eine Wolframverbindung auf die Oberfläche des aus Graphit oder einem graphitähnlichen Material beste-

henden Trägers aufgebracht und in Wolframcarbid umgewandelt und dabei mit dem Träger chemisch adhäsiv verbunden wird. Unter einem graphitähnlichen Material wird dabei ein Graphitbindergemisch verstanden, dessen Binderanteile – anders als die graphitischen Füllerkörner – nur verkocht, zumindest aber nicht vollständig graphitisiert sind.

Das Verfahren gemäss der Erfindung ist auf verschiedene Weise durchführbar. So wird eine adhäsive Bindung zwischen Träger und der Wolframcarbidschicht, die eine durch chemische Reaktion erzielte Bindung zwischen Festkörpern ist, durch Aufdampfen von Wolframmetall und anschliessende Carburierung zu Wolframcarbid, wobei dieses als solches mit dem Träger verbunden wird, erreicht.

Eine vorteilhafte Verfahrensweise gemäss der Erfindung besteht ferner darin, dass Wolframoxid oder eine zu Wolframoxid thermisch zersetzbare Wolframverbindung auf den Träger aufgebracht wird, und dass das Wolframoxid oder die Wolframverbindung ggf. unter thermischer Zersetzung zu Wolframoxid durch Reduzieren und Carburieren am Träger in Wolframcarbid umgewandelt und dabei als solches mit dem Träger verbunden wird. Die Menge des auf den Träger aufgetragenen Wolframoxids beträgt dabei 50 bis 350 mg pro cm^2 .

Nach dem Verfahren gemäss der Erfindung kann die Wolframverbindung (das Wolframoxid oder die zu Wolframoxid zersetzbare Wolframverbindung) direkt – also ohne Verwendung eines Binders – oder unter Verwendung eines verkokbaren Binders auf den Träger aufgebracht werden. Dabei wird in vorteilhafter Weise so verfahren, dass zunächst auf den Träger eine dünne Bindemittelschicht aufgetragen und auf diese Bindemittelschicht die Wolframverbindung aufgebracht wird. Die Dicke der Schicht ist dabei so zu bemessen, dass sie zur Haftung der aufzutragenden Wolframverbindung und zur Bildung der adhäsiven Verbindung gerade ausreicht, dabei aber verhindert wird, dass ein Teil des Wolframoxids oder der Wolframverbindung durch Bindemittel abgedeckt wird. Durch diese Verfahrensweise wird eine besonders hohe elektrochemische Aktivität der Elektrode erzielt.

Der Binder wird während der Carburierungsphase entweder vollständig verbraucht, oder er wird – soweit ein Teil des Binders, beispielsweise als Schicht zwischen dem gebildeten Wolframcarbid und dem Träger, bestehen bleibt – verkocht. Da – wie sich gezeigt hat – der verkochte Binder leitfähig ist, ist das Entstehen einer aus verkochtem Binder bestehenden Schicht zwischen Wolframcarbid und dem Träger der elektrochemischen Aktivität praktisch nicht abträglich. Es kann jedoch vorteilhaft sein, dass ein Bindemittel verwendet wird, dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit des nach dem Carburieren verkochten Bindemittels Graphitpulver beigemischt worden ist. Zweckmässig kann ferner sein, dass das Bindemittel ein Phenolkunstharz ist.

Eine besonders vorteilhafte Variante des Verfahrens gemäss der Erfindung besteht darin, dass

der Träger ein aus einem bindemittelhaltigen Graphitpulver geformter Grünkörper ist, wobei der Träger einen Bindemittelgehalt von 10 bis 40 Gew.% aufweist. Dadurch, dass den Füllerkörnern des Grünkörpers ein Bindemittel beige-

gemischt ist, befindet sich nach der Herstellung des Trägers auch auf dessen Oberfläche eine Schicht aus Bindemittel, so dass sich in diesem Falle das Auftragen einer zusätzlichen Bindemittelschicht erübrigt.

Für Anwendungsfälle, bei denen eine poröse Elektrode gebraucht wird, kann es zweckmässig sein, dass der Träger ein poröses Diaphragma aus Graphit ist. In einem solchen Falle wird zweckmässigerweise die Wolframverbindung unter Verwendung eines Binders auf den Träger aufgebracht.

Vorteilhafterweise wird zum Auftragen auf den Träger ein Wolframoxidpulver verwendet, das aus para-Ammoniumwolframat über eine Fällungsreaktion zu Wolframsäure und anschliessende Zersetzung an Luft bei etwa 550 °C oder direkte thermische Zersetzung von para-Ammoniumwolframat hergestellt worden ist, und dessen spezifische Oberfläche grösser als 10 m²/g ist. Eine weitere Verfahrensweise gemäss der Erfindung besteht jedoch auch darin, dass auf den Träger Wolframsäure oder para-Ammoniumwolframat aufgebracht wird, und dieses vor dem Reduzieren und Carburieren auf dem Träger zu Wolframoxid thermisch zersetzt wird.

Zur Durchführung des Verfahrensschrittes der Reduktion des Wolframoxids wird zweckmässigerweise so verfahren, dass der Träger mit dem darauf befindlichen Wolframoxid zur Reduktion des Wolframoxids unter Wasserstoff-Atmosphäre oder Wasserstoff-Inertgas-Atmosphäre gebracht und auf eine Temperatur von 370 bis 580 °C aufgeheizt wird. Das strömende Gas beträgt dabei im allgemeinen 1 bis 3 l Wasserstoff/h pro cm² Querschnittsfläche des Gefässes, in welchem sich der Träger befindet. Die Aufheizung erfolgt kontinuierlich in 1 bis 3 Stunden von 20 °C aus. Das Wolframoxid (WO₃) wird dabei zu einem Gemisch aus verschiedenen Oxidphasen mit der Zusammensetzung WO_x (0,33 ≤ x ≤ 3) reduziert.

Nach der Reduzierung des Wolframoxids und vor der Carburierung wird die Probe zweckmässigerweise in Inertgasatmosphäre (z.B. etwa 2 l/h strömendes Argon pro cm² Querschnittsfläche des Gefässes) in etwa 0,7 bis 2 h mit 1 bis 2 °K/min auf 620 °C aufgeheizt. Zur Carburierung wird dann der Träger mit dem darauf befindlichen Wolframoxid im Temperaturbereich von 620 bis 950 °C bei einem Temperaturanstieg von etwa 1 °K/min unter strömender CO/CO₂-Atmosphäre aufgeheizt. Das Volumenverhältnis des CO zu CO₂ beträgt dabei zweckmässigerweise etwa 10:1, der Volumenstrom etwa 1,5 l/h pro cm² Querschnittsfläche des Gefässes. Nach Erreichen der Endtemperatur wird diese je nach der Art der vorherigen Verfahrensschritte, ob die Wolframverbindung beispielsweise mit oder ohne Binder aufgetragen worden ist, sowie je nach der Dicke der Bindemittelschicht bis zu 4 Stunden beibehalten. Die Carburierungs-

zeit sollte nach Möglichkeit höchstens so lange dauern, bis alles Wolframoxid in Wolframcarbid umgewandelt ist. Zur Erzielung einer möglichst hohen elektrochemischen Aktivität der Elektrode kann es jedoch zweckmässig sein, das aufgebrachte Wolframoxid nicht vollständig in Wolframcarbid umzuwandeln, sondern einen, wenn auch sehr geringen Teil an Wolframoxid zu belassen.

Es kann ferner zweckmässig sein, dass nach der Carburierungsphase der Träger mit der gebildeten Wolframcarbidschicht zur Reduktion von ggf. an der Trägeroberfläche befindlichem Kohlenstoff unter strömendem Wasserstoffgas bei 750 °C gehalten wird.

Vorteilhafte Verwendungen der nach dem Verfahren gemäss der Erfindung hergestellten Elektrode bestehen in deren Einsatz als Kathode in einer Elektrolysezelle zur Durchführung des Schwefelsäurehybridkreisprozesses oder als Kathode in einer Elektrolysezelle zur anodischen Oxidation von SO₂ Abgasen bei gleichzeitiger kathodischer H₂-Erzeugung.

Ausführungsbeispiel 1

Aus einer Mischung aus Elektro- und Naturgraphitpulver mit einem Binderanteil von 20 Gew.% (Phenolkunstharz) wurde ein Träger vorgepresst. Auf diesen Träger wurden etwa 170 mg/cm² Wolframoxid gleichmässig verteilt aufgebracht. Der vorgepresste Träger mit dem aufgetragenen Wolframoxid wurde anschliessend unter einem Druck von 200 MPA 15 Sekunden lang bei Raumtemperatur gepresst. Die Presslinge hatten einen Durchmesser von 16 mm (F = 2 cm²) und eine Dicke von etwa 2,5 mm.

Die Presslinge wurden sodann in einem Quarzrohr (Innendurchmesser = 35 mm, F = 10 cm²) unter strömendem Wasserstoff (20 l H₂/h) kontinuierlich in etwa 2 h von 20 °C auf 370 °C aufgeheizt, so dass das WO₃ zu WO_x (0,33 = x = 3) reduziert wurde.

Anschliessend wurde das Quarzrohr mit Argon (20 l/h) durchströmt und die Presslinge bis 500 °C weiter aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug dabei 2,5 °K/min. Zur Carburierung wurden die Presslinge von 580 °C ab mit einem Temperaturanstieg von 1,4 °K/min bis auf 760 °C aufgeheizt, wobei ein Gasgemisch aus CO und CO₂ (CO/CO₂ Volumenverhältnis 9:1; Volumenstrom bis 15 l/h) durch das Rohr geleitet wurde.

Die fertigen Elektroden mit der wolframcarbidaktivierten Oberfläche wurden elektrochemisch bei 80 °C in 50 Gew.% H₂SO₄ untersucht. Bei -100 mV gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) in gleicher Lösung wurde die kathodische Stromdichte der Wasserstoffentwicklung als Mass für die Aktivität der Elektrode aufgezeichnet. Unter den genannten Versuchsbedingungen wurde eine Stromdichte von 210 mA/cm² erreicht. Die Elektrode wurde unter den vorgenannten Bedingungen 1000 Stunden betrieben und blieb praktisch ohne Gewichtsverlust.

Ausführungsbeispiel 2

Ein Träger aus Elektrographit wurde mit einer 20%igen (Gew.%) Lösung aus Phenolkunstharz-

binder in Methanol bestrichen. Die dabei entstehende, sehr dünne Binderschicht wurde anschliessend gleichmässig mit Wolframoxidpulver (170 mg/cm^2) beschichtet.

Die Reduzierung und Carburierung der Wolframoxidschicht wurde wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben vorgenommen.

Die anschliessende kathodische Vermessung der Elektrode unter den im Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Versuchsbedingungen ergab eine Stromdichte von 150 mA/cm^2 bei -100 mV gegen RHE.

Ausführungsbeispiel 3

Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens diente ein senkrecht stehendes Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 900 mm , das in seinem unteren Teil mittels eines Widerstandsofens und im oberen Teil mittels einer Induktionsspule beheizbar war. In die Mitte des widerstandsbeheizten Bereichs wurde ein Tiegel mit Wolframhexachlorid (WCl_6) und in den Bereich der Induktionsspule eine mit Wolframdraht aufgehängte Graphitscheibe mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Dicke von 2 mm gebracht.

Zur Vermeidung von Ausheiz- und Abkühlungseffekten wurde in stationärer Argon/Wasserstoff-Atmosphäre erst das WCl_6 auf etwa 240°C und anschliessend die Graphitscheibe induktiv schnell auf etwa 650°C erhitzt. Danach wurde die Gasströmung von unten nach oben in Gang gesetzt und das Quarzrohr mit einem Argon/Wasserstoff-Gasgemisch (Wasserstoffanteil 4%) mit einer Strömung von 10 l/min durchströmt. Die Abgase wurden in einer dem Quarzrohr nachgeschalteten Waschflasche mit NaOH neutralisiert.

Auf diese Weise wurde der WCl_6 -Dampf mit dem H_2 des Trägergases auf der Oberfläche der Graphitscheibe zu Wolframmetall reduziert und die Oberfläche beschichtet. Bei den eingestellten Bedingungen wurde in jeweils zwei Minuten eine Schichtdicke von etwa $10 \mu\text{m}$ unabhängig von der Rauigkeit der Oberfläche der Graphitscheibe erzeugt. Bei einer Beschichtungszeit von etwa 3 Minuten wurde eine Schichtdicke von $15 \mu\text{m}$ erreicht.

Die so beschichtete Graphitscheibe wurde anschliessend in dem gleichen Quarzrohr in einem H_2/HCl -Gasgemisch (Mischungsverhältnis $8:2$) mit einem Anteil von etwa 1% Propan auf einer Temperatur von 750°C 30 Minuten lang gehalten, wobei das metallische Wolfram zu Wolframkarbid reagierte und dabei mit der graphitischen Unterlage adhäsiv gebunden wurde.

Die mit Wolframkarbid beschichtete Graphitscheibe wurde auf ihre Eignung als Kathode untersucht. Bei 80°C in $50 \text{ Gew.}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ und bei -100 mV Spannung gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) wurde eine kathodische Stromdichte der Wasserstoffentwicklung von 180 mA/cm^2 gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wolframkarbidaktivierten, insbesondere als Kathode verwendbaren Elektrode, die aus einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial mit einer oberflächenaktiven Schicht ausschliesslich aus Wolframkarbid besteht, dadurch gekennzeichnet, dass Wolframmetall oder eine Wolframverbindung auf die Oberfläche des aus Graphit oder einem graphitähnlichen Material bestehenden Trägers aufgebracht und in Wolframkarbid umgewandelt und dabei mit dem Träger chemisch adhäsiv verbunden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wolframmetall auf den Träger aufgedampft, anschliessend das Wolfram durch Carburieren zu Wolframkarbid umgewandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wolframoxid auf den Träger aufgebracht und durch Reduzieren und Carburieren am Träger in Wolframkarbid umgewandelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine zu Wolframoxid thermisch zersetzbare Wolframverbindung auf den Träger aufgebracht, thermisch zu Wolframoxid zersetzt und durch Reduzieren und Carburieren am Träger in Wolframkarbid umgewandelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Wolframoxidpulver unter Verwendung eines verkockbaren Binders auf den Träger aufgebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Bindemittel verwendet wird, dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit des nach dem Carburieren verkockten Bindemittels Graphitpulver beigemischt worden ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Phenolkunstharz ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein aus einem bindemittelhaltigen Graphitpulver geformter Grünkörper ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger einen Bindemittelgehalt von 10 bis $40 \text{ Gew.}\%$ aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein poröses Diaphragma aus Graphit ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 sowie 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wolframoxidpulver verwendet wird, das aus para-Ammoniumwolframat über eine Fällungsreaktion zu Wolframsäure und anschliessende Zersetzung an Luft bei etwa 550°C oder durch direkte thermische Zersetzung von p-Ammoniumwolframat hergestellt worden ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche des Wolframoxidpulvers grösser als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Träger Wolframsäure oder para-Ammoniumwolframat aufgebracht wird und dieses vor dem Reduzieren

und Carburieren auf dem Träger zu Wolframoxid thermisch zersetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 sowie 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mit dem darauf befindlichen Wolframoxid zur Reduktion des Wolframoxids unter Wasserstoff-Atmosphäre oder Wasserstoff-Inertgas-Atmosphäre gebracht und auf eine Temperatur von 370 bis 580 °C aufgeheizt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mit dem darauf befindlichen Wolframoxid zu dessen Carburierung im Temperaturbereich von 620 bis 950 °C bei einem Temperaturanstieg von etwa 1 °K/min unter strömender CO/CO₂-Atmosphäre aufgeheizt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Carburierungsphase der Träger mit der gebildeten Wolframcarbid-schicht zur Reduktion von ggf. an der Trägeroberfläche befindlichem Kohlenstoff unter strömendem Wasserstoffgas bei 750 °C gehalten wird.

17. Verwendung einer gemäß den vorhergehenden Verfahrensansprüchen hergestellten wolframcarbidaktivierten Elektrode als Kathode in einer Elektrolysezelle zur Durchführung des Schwefelsäure-Hybrid-Kreisprozesses.

18. Verwendung einer gemäß den vorhergehenden Verfahrensansprüchen hergestellten wolframcarbidaktivierten Elektrode als Kathode in einer Elektrolysezelle zur anodischen Oxidation von SO₂-Abgasen bei gleichzeitiger kathodischer H₂-Erzeugung.

Claims

1. Process for the production of a tungsten carbide activated electrode which is usable especially as a cathode and which consists of an electrically conductive support material with a surface-active layer consisting exclusively of tungsten carbide, characterised in that tungsten metal or a tungsten compound is applied on to the surface of the support consisting of graphite or of a graphite-like material, and converted into tungsten carbide, and in so doing is connected chemically adhesively to the support.

2. Process according to claim 1, characterised in that tungsten metal is applied by vapour coating on to the support, then the tungsten is converted to tungsten carbide by carburisation.

3. Process according to claim 1, characterised in that tungsten oxide is applied on to the support, and converted to tungsten carbide by reduction and carburisation on the support.

4. Process according to claim 1, characterised in that a tungsten compound thermally decomposable to tungsten oxide is applied to the support, thermally decomposed to give tungsten oxide, and converted to tungsten carbide by reduction and carburisation on the support.

5. Process according to claim 3, characterised in that the tungsten oxide powder is applied to the support with the use of a binder which is capable of being coked.

6. Process according to claim 5, characterised in that a binder is used into which graphite powder has been admixed for increasing the conductivity of the binder coked after the carburisation.

7. Process according to claim 5 or 6, characterised in that the binder is a phenol synthetic resin.

8. Process according to one of claims 3 to 7, characterised in that the support is a green body formed from a graphite powder containing binder.

9. Process according to claim 8, characterised in that the support has a binder content of 10 to 40% by weight.

10. Process according to one of claims 1 to 7, characterised in that the support is a porous graphite diaphragm.

11. Process according to one of claims 3 and also 5 to 10, characterised in that a tungsten oxide powder is used which has been produced from para-ammonium tungstate by way of a precipitation reaction to tungstic acid and subsequent decomposition in air at about 550 °C or by direct thermal decomposition of p-ammonium tungstate.

12. Process according to claim 11, characterised in that the specific surface of the tungsten oxide powder is greater than 10 m²/g.

13. Process according to one of claims 4 to 9, characterised in that tungstic acid or para-ammonium tungstate is applied on to the support, and thermally decomposed to give tungsten oxide before reduction and carburisation on the support.

14. Process according to one of claims 3 and 5 to 13, characterised in that the support with the tungsten oxide situated thereon is brought under a hydrogen atmosphere or hydrogen and inert gas atmosphere for reduction of the tungsten oxide, and heated to a temperature of 370 to 580 °C.

15. Process according to one of claims 3 to 14, characterised in that the support with the tungsten oxide situated thereon is heated, for the carburisation of said tungsten oxide, in the temperature range of 620 to 950 °C with a temperature rise of about 1 °K/min under a flowing CO/CO₂ atmosphere.

16. Process according to claim 15, characterised in that after the carburisation phase the support with the tungsten carbide layer formed thereon is held under flowing hydrogen gas at 750 °C for reduction of carbon possibly present at the support surface.

17. Use of a tungsten carbide activated electrode produced according to the preceding process claims as cathode in an electrolysis cell for carrying out the sulphuric acid hybrid cyclic process.

18. Use of a tungsten carbide activated electrode produced according to the preceding process claims as cathode in an electrolysis cell for anodic oxidation of SO₂ exhaust gases with simultaneous cathodic H₂ production.

Revendications

1. Procédé de préparation d'une électrode activée en carbure de tungstène, utilisable notam-

ment comme cathode, qui est constituée d'un matériau-support conducteur de l'électricité et ayant une couche superficielle active exclusivement en carbure de tungstène, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer du tungstène métallique ou un composé de tungstène à la surface du support constitué en graphite ou en un matériau analogue au graphite, et à le transformer en carbure de tungstène, et ainsi à la relier par voie chimique et avec adhérence au support.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer le tungstène métallique en phase vapeur sur le support, puis à transformer le tungstène en carbure de tungstène par carburation.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer de l'oxyde de tungstène sur le support et à le transformer en carbure de tungstène par réduction et carburation sur le support.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur le support un composé de tungstène pouvant se décomposer par voie thermique en oxyde de tungstène, à le décomposer par voie thermique en oxyde de tungstène et à le transformer en carbure de tungstène par réduction et carburation sur le support.

5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer la poudre d'oxyde de tungstène sur le support en utilisant un liant cokéfiabie.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un liant auquel de la poudre de graphite a été mélangée pour augmenter la conductibilité du liant cokéfié après la carburation.

7. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le liant est une résine phénolique.

8. Procédé suivant l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que le support est un corps à vert formé de poudre de graphite contenant du liant.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le support a une teneur en liant de 10 à 40% en poids.

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le support est un diaphragme poreux en graphite.

11. Procédé suivant l'une des revendications 3 ainsi que 5 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste à

utiliser une poudre d'oxyde de tungstène qui a été préparée à partir de paratungstate d'ammonium par une réaction de précipitation en acide tungstique et ensuite par décomposition à l'air, à 550 °C environ, ou par décomposition thermique directe de paratungstate d'ammonium.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la surface spécifique de la poudre d'oxyde de tungstène est supérieure à 10 m²/g.

13. Procédé suivant l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur le support de l'acide tungstique ou du paratungstate d'ammonium et à décomposer celui-ci thermiquement en oxyde de tungstène avant la réduction et la carburation sur le support.

14. Procédé suivant l'une des revendications 3 ainsi que 5 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre le support avec l'oxyde de tungstène qui se trouve dessus sous une atmosphère d'hydrogène ou sous une atmosphère d'hydrogène et de gaz inerte, pour la réduction de l'oxyde de tungstène et à porter le support à une température de 370 à 580 °C.

15. Procédé suivant l'une des revendications 3 à 14, caractérisé en ce qu'il consiste à porter le support avec l'oxyde de tungstène qui se trouve dessus, en vue de sa carburation, dans une plage de températures allant de 620 à 950 °C avec une élévation de température de 1 °K/minute environ, sous une atmosphère constituée par un courant de CO/CO₂.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'il consiste à maintenir, après la phase de carburation, le support avec la couche de carbure de tungstène formé sous un courant d'hydrogène gazeux, à 750 °C, pour la réduction du carbone se trouvant éventuellement à la surface du support.

17. Utilisation d'une électrode activée en carbure de tungstène préparée suivant l'une des revendications du procédé précédentes, comme cathode dans une cellule d'électrolyse pour exécuter le processus cyclique hybride à l'acide sulfurique.

18. Utilisation d'une électrode activée en carbure de tungstène préparée suivant les revendications de procédé précédentes, comme cathode dans une cellule d'électrolyse pour l'oxydation anodique d'effluents gazeux contenant du SO₂, avec production simultanée de H₂ à la cathode.

55

60

65

6