

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 16964

⑭ Electrode comprenant un polymère à surface hydrophile, cellule électrolytique obtenue et procédé d'obtention d'halogène.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 B 11/06, 1/24, 1/26.

⑯ Date de dépôt..... 31 juillet 1980.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : *Italie, 1^{er} août 1979, n° 24.829 A/79.*

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

㉑ Déposant : ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI SPA, résidant en Italie.

㉒ Invention de : Alberto Pellegri.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne une cellule électrolytique obtenue avec une telle électrode et un procédé d'obtention d'halogène.

Il est bien connu et très usuel d'électrolyser une solution de sel, par exemple une solution aqueuse de chlorure alcalin, pour engendrer un gaz tel que le chlore. Un procédé récemment mis au point pour la conduite d'une telle réaction d'électrolyse consiste à utiliser une cellule contenant un électrolyte polymère solide jouant le rôle de membrane d'échange d'ions et des électrodes électrocatalytiques poreuses formées de poudres fines de catalyseurs appropriés, directement noyées sur au moins une des deux surfaces de la membrane d'échange d'ions. Ces électrodes sont essentiellement formées d'une mince couche poreuse de poudres de matières électrocatalytiques et électroconductrices ayant normalement une épaisseur de 30 à 300 μm et le liant qui sert à lier la poudre ou le mélange de poudres aux surfaces de la membrane est une polyoléfine habituellement fluorée comme le polytétrafluoréthylène (PTFE).

Le courant d'électrolyse est amené et distribué aux électrodes noyées sur les surfaces de la membrane par contact mécanique avec des distributeurs ou collecteurs de courant appropriés généralement formés de toiles ou réseaux métalliques maintenus en contact avec les électrodes par application d'une légère pression aux toiles ou réseaux.

Les cellules à électrolyte polymère solide assurent une élimination presque complète des chutes ohmiques dues, dans les cellules classiques, à une conduction ionique, à travers l'anolyte et le catholyte, entre les électrodes et la membrane d'échange d'ions. En fait, dans les cellules à électrolyte polymère solide, contrairement à ce qui se passe dans les cellules classiques, l'oxydation et la réduction à l'électrode se produisent pratiquement, respectivement, à l'interface entre l'anode poreuse de la cellule et l'électrolyte polymère solide et à l'interface entre l'électrolyte polymère solide et la cathode poreuse de la cellule. Par conséquent, la conduction ionique ne se pro-

duit pratiquement que sur l'épaisseur de la membrane échangeuse d'ions, qui représente donc l'électrolyte polymère solide entre les électrodes de la cellule.

L'économie de tension de la cellule, relativement à une cellule classique, est généralement de l'ordre de 0,5 à 1,0 V. Ce gain de tension, outre qu'il est dû au fait que l'espacement entre électrodes est pratiquement minimisé, dépend d'autres facteurs tels que la grande surface active réelle des électrodes poreuses, l'insensibilité effective des électrodes poreuses noyées dans la membrane à la formation d'une couche de gaz par les bulles de gaz dégagées à la surface active des électrodes, et une distribution uniforme de courant à travers l'électrolyte solide, qui est en fait traversé par des lignes de force électriques parallèles et uniformément distribuées.

Le procédé normalement utilisé pour former les électrodes consiste essentiellement à mélanger la poudre de matière catalytique ou un mélange de cette poudre et de poudres d'une ou plusieurs matières conductrices de l'électricité à une émulsion de particules de PTFE dans l'eau ou un autre solvant émulsifiable approprié. Le liant en poudre, c'est-à-dire le PTFE, est présent dans le mélange de poudre en quantités variant de 16 à 30% en poids, de préférence à raison de 20% et les poudres de matières électrocatalytiques doivent être aussi fines que possible.

On a observé que la surface spécifique des particules catalytiques, telle qu'on la détermine par la méthode d'adsorption d'azote, doit être d'au moins $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence de 50 à $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Le solvant émulsifiable doit être exempt d'hydrocarbures ou autres agents de surface organiques car leur présence signifie une perte de surface active de catalyseur, c'est-à-dire de la surface des électrodes formées.

On étale alors le mélange sur une surface de coulée telle qu'une plaque métallique support, de préférence de titane ou autre métal d'arrêt, pour former une cou-

che aussi uniforme que possible et on le chauffe pour évaporer le milieu d'émulsification. On couvre alors la couche de particules d'une mince feuille d'aluminium et on presse le tout dans une presse chauffée, à environ 350°C, sous une

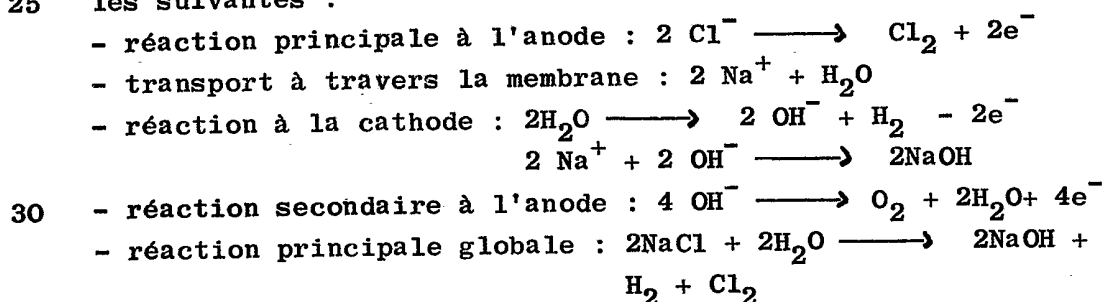
5 pression de 3,45 à 4,14 MPa, pendant 1 à 4 minutes. On élimine alors la feuille d'aluminium par lessivage avec un agent caustique, on applique alors à la surface de la membrane l'électrode mince préformée sur le support de titane ou autre

10 métal d'arrêt et on presse le tout dans une presse chauffée, à environ 6,89 à 20,68 MPa et à une température de 280 à 350°C, pendant 5 à 40 secondes, pour lier l'électrode mince à la surface de la membrane. On retire alors la plaque de titane qui est prête à servir à la formation de nouvelles électrodes.

15 L'utilisation de PTFE ou d'autres oléfines fluorées comme liants pour former les électrodes dans les cellules à électrolyte solide comporte certains inconvénients, particulièrement quand les conditions d'électrolyse sont telles qu'elles donnent lieu éventuellement à des réactions secondaires concurrentes, se déroulant en même temps que la

20 réaction principale à l'électrode. C'est par exemple le cas dans l'électrolyse de saumures alcalines. Par exemple, dans l'électrolyse du chlorure de sodium, les réactions qui se déroulent dans les différentes parties de la cellules sont

25 les suivantes :



Donc, à l'anode, outre la réaction principale désirée de dégagement de chlore, il se produit dans une

35 moindre mesure une certaine réaction d'oxydation de l'eau entraînant un dégagement d'oxygène. Cette tendance au déga-

gement d'oxygène est particulièrement renforcée par le milieu alcalin aux sites actifs de l'anode, formés des particules de catalyseur en contact avec la membrane. En fait, les membranes d'échange de cations convenant à l'électrolyse des halogénures alcalins ont un nombre de transport différent de l'unité et si le catholyte est très alcalin, elles permettent une certaine migration d'anions hydroxyle du catholyte à l'anolyte à travers la membrane.

Le dégagement d'oxygène à l'anode, outre qu'il provoque une diminution du rendement faradique et rend impur le chlore formé, peut avoir des effets nuisibles sur l'électrode elle-même, particulièrement si elle comprend aussi du graphite. Pour diminuer le dégagement d'oxygène, il est courant d'acidifier l'anolyte de manière à neutraliser les ions hydroxyle avec formation d'eau. En outre, dans les cellules à électrolyte polymère solide, la couche poreuse constituant l'anode de la cellule doit être aussi mince que possible pour permettre un transfert efficace d'ions chlorure aux sites actifs de l'électrode.

Toutefois, l'utilisation de polyoléfines fluorées comme liants dans les électrodes d'une cellule à électrolyte polymère solide rend les électrodes notablement hydrophobes, caractéristique qui est très nuisible à un transfert de masse efficace dans la phase aqueuse, du gros de l'électrolyte aux sites actifs des électrodes poreuses, transfert qui est nécessaire dans l'électrolyse de saumure. Par contre, la pratique a démontré une nette supériorité de ces liants, spécialement du PTFE, en ce qui concerne la cohésion et la durabilité des électrodes dans les conditions d'électrolyse extrêmement sévères, à des températures d'environ 70 à 85°C.

La présente invention a donc pour objet une électrode perfectionnée ayant des propriétés hydrophiles, destinée à servir dans des cellules à électrolyte polymère solide et fournissant une nouvelle électrode à membrane;

- un procédé de formation d'un halogène par électrolyse d'une saumure d'halogénure alcalin dans une cellule à électrolyte polymère solide comportant les électrodes perfectionnées de l'invention, avec un grand rendement de courant ;

- une nouvelle cellule à électrolyte polymère solide contenant la membrane d'électrodes.

Divers avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description détaillée ci-après.

L'électrode nouvelle de l'invention est formée d'une matière electrocatalytique électroconductrice pulvérulente liée à elle-même par un polymère de fluoroléfine à surface hydrophile. Les polymères en question constituent un excellent liant pour la fabrication d'une structure d'électrode poreuse pouvant être parfaitement mouillée par l'électrolyte aqueux et plus perméable à l'électrolyse de la saumure.

De préférence, pour obtenir la poudre de polyoléfine fluorée contenant des groupes hydrophiles, on soumet une suspension du polymère à un champ de rayonnement d'un accélérateur linéaire d'électrons ou d'une source de rayons gamma telle que le cobalt 60, en présence d'un progéniteur de groupes hydrophiles tel que le sulfite d'ammonium, le nitrite de sodium, le carbonate d'ammonium, le nitrate de potassium, l'eau, l'air, etc.. Le progéniteur en contact avec la poudre de polymère pendant l'irradiation fournit au polymère des groupes hydrophiles tels que $-NO_2$, $-CN$, $-COX$, $-OR$, $-SO_3H$, $-COOR$, $-COOH$, $-OH$, $-X$, dans lesquels X représente Cl, Br ou I et R un groupe alkyle de 1 à 7 atomes de carbone.

Ces groupes hydrophiles sont de préférence présents à une très petite concentration dans le polymère modifié mais cette petite concentration suffit à rendre les électrodes très mouillables. En outre, on a trouvé qu'en utilisant le polymère modifié de l'invention comme liant dans la formation des électrodes décrites plus haut, au

lieu du polymère non modifié de la technique antérieure, on n'obtient pas de perte détectable d'activité catalytique ni de stabilité mécanique des électrodes liées. Il semble que les groupes hydrophiles se forment et/ou se fixent à la surface des particules de polymère pendant le traitement d'irradiation, de sorte que la surface de la polyoléfine fluorée, en elle-même hydrophobe, est rendue facilement mouillable par la solution aqueuse de sel. Par contre, la structure de la polyoléfine fluorée dans la masse reste pratiquement inchangée et le polymère garde sa résistance chimique et ses caractéristiques thermiques pratiquement intactes.

Les matières électroconductrices et électrocatalytiques sont les matières typiques de la technique connue en matière d'électrolyse de saumures alcalines au moyen de cellules à électrolyte polymère solide et comprennent les métaux du groupe du platine et leurs oxydes, y compris les oxydes mixtes, ainsi que les mélanges de ces matières catalytiques et de métaux d'arrêt ou oxydes, facultativement mélangés à d'autres électroconductrices, par exemple le graphite, comme charges conductrices. Des exemples de matières appropriées sont décrits dans les brevets US 3.711.385 et 3.632.498. Ainsi, une composition typique de mélange de ce genre peut comprendre par exemple des oxydes mixtes de ruthénium, d'iridium et de titane en un rapport de poids de 0,75 : 0,25 : 1, contenant éventuellement au maximum 50% en poids de graphite.

Un trait distinctif de l'invention est la présence, dans le mélange de matières électroconductrices et électrocatalytiques, d'un liant polymère fluoré portant des groupes hydrophiles, qui communique à l'électrode fabriquée par frittage du mélange une excellente perméabilité aux solutions aqueuses telles que les saumures d'halogénure alcalin. L'utilisation d'un tel liant hydrophile permet de conduire l'électrolyse d'halogénures alcalins dans des cellules à électrolyte polymère solide avec des rende-

ments élevés de courant anodique et cathodique, de sorte que l'on surmonte les inconvénients mentionnés plus haut, résultant de l'utilisation de liants hydrophobes comme le polytétrafluoréthylène non modifié.

5 Pour obtenir le polymère fluoré hydrophile servant de liant dans l'invention, on greffe des groupes hydrophiles sur la surface d'une gangue polymère fluorée telle que le polytétrafluoréthylène. Les groupes hydrophiles greffés sur la gangue de fluoropolymère communiquent
10 ainsi un caractère hydrophile à la surface du liant PTFE, autrement hydrophobe, le rendant mouillable par l'électrolyte aqueux.

 Comme expliqué plus haut, on peut greffer des groupes hydrophiles sur le polymère de fluorocarbure par
15 toute technique appropriée. Dans le cas d'une polyoléfine entière^{ment} fluorée comme le PTFE, le procédé préféré consiste à irradier le polymère par des électrons à grande énergie ou des rayons gamma en présence d'une substance capable de
20 fournir les groupes hydrophiles. Dans le cas d'une polyoléfine fluorée contenant d'autres halogènes que le fluor comme le polychlorotrifluoréthylène (PCTFE) ou le polybromotrifluoréthylène (PBTFE) ou les copolymères correspondants, on peut utiliser des rayons ultraviolets au lieu de rayons gamma ou d'électrons à grande énergie.

25 Dans le procédé préféré de fabrication des électrodes de l'invention, on commence par greffer les groupes hydrophiles sur la poudre de fluorocarbure. On peut le faire en irradiant selon les techniques connues le polymère hydrophobe utilisé comme substrat, par exemple la poudre de
30 PTFE, par une exposition, de préférence de 10 à 400 Mrad, à une source de cobalt 60 ou à un accélérateur d'électrons, à une température qui peut varier dans un intervalle relativement large de 15 à 150°C, dans l'air ou de préférence en présence de sels minéraux tels que des nitrites, cyanures,
35 carbonates, etc., soit en solution soit à l'état cristallin finement divisé. Ce procédé fournit à la gangue de PTFE

des groupes hydrophiles résistant aux traitements de frittage qui suivent, pour la fabrication des électrodes, et des exemples de ces groupes sont - COOR, - COX, -OR, - CN. On lave la poudre de PTFE ainsi modifiée avec assez d'eau pour éliminer le sel inaltéré en excès, puis on la mélange, en émulsion, dispersion ou suspension aqueuse, à la poudre de matière électrocatalytique comprenant des métaux du groupe du platine et des oxydes mixtes de ces métaux et des métaux d'arrêt, et aussi, si on le désire, à des poudres d'une ou plusieurs matières électroconductrices.

La poudre de liant est présente dans le mélange à raison de 18 à 30% en poids. La surface active réelle de la matière électrocatalytique doit être aussi grande que possible, la surface spécifique étant de préférence d'au moins $25 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence encore de 50 à $150 \text{ m}^2/\text{g}$, telle qu'on la détermine par la méthode d'adsorption d'azote. On étale uniformément le mélange, en émulsion ou suspension aqueuse, dans un milieu approprié exempt d'agents de surface, sur une surface de coulée telle qu'une feuille de métal, par exemple de titane, puis on élève la température suffisamment pour évaporer l'eau de l'émulsion.

Puis on couvre la poudre obtenue d'une mince feuille d'aluminium et on presse le tout dans un moule chauffé, à une température appropriée, par exemple 350°C , sous une pression de moulage ou de formage, par exemple de 6,89 à 20,68 MPa, un temps suffisant pour que les particules se frittent, soit habituellement de 1 à 4 minutes, les particules du PTFE modifié formant une pellicule cohérente. On enlève alors la mince feuille d'aluminium, avantageusement en plongeant la structure dans une solution d'hydroxyde de sodium à 10 à 20%.

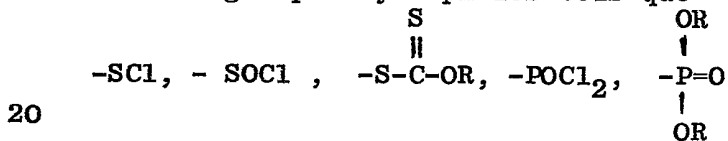
On obtient ainsi une mince électrode poreuse, encore supportée par la feuille de titane qui facilite la manipulation et on l'applique alors de préférence sur la surface de la membrane, de préférence hydratée ou gonflée d'eau dans la mesure nécessaire à l'électrolyse dans la cellule. On presse alors l'ensemble dans une presse

chauffée entre 280 et 350°C, sous une pression de 6,89 à 20,68 MPa, pendant un temps de 5 à 40 secondes, dans des conditions qui diminuent ou empêchent la perte d'eau. On peut y parvenir en pressant dans une atmosphère ayant une tension élevée de vapeur d'eau, en enfermant l'assemblage dans une enveloppe de façon que l'eau ne puisse pas s'échapper pendant le pressage ou en pressant dans un moule spécial pour retenir de l'eau dans l'assemblage et l'empêcher de s'échapper. Aussitôt que l'on retire le produit de la presse, on le refroidit à l'eau froide et on décolle la feuille de titane de l'électrode qui reste noyée sur la surface de la membrane.

Dans une variante du procédé de préparation de l'électrode de l'invention, on forme une mince couche poreuse en frittant comme ci-dessus un mélange de poudres finement divisées de polytétrafluoréthylène et de matières électrocatalytiques telles que les métaux du groupe du platine et les oxydes mixtes de ces métaux et des métaux d'arrêt, mélangés si on le désire à de la poudre de graphite ou à d'autres matières électroconductrices capables de résister aux conditions d'électrolyse. Après avoir éliminé par lessivage la feuille d'aluminium, on met en contact la mince couche poreuse obtenue sur le support de titane avec un modificateur approprié capable de fournir des groupes hydrophiles et on l'expose, de préférence à des doses de 0,1 à 20 Mrad, à des rayons provenant d'une source de cobalt 60 ou d'un accélérateur d'électrons, ou bien on l'expose à des rayons ultraviolets correspondants à 50 W/cm² de surface d'électrode, à des températures qui peuvent varier dans un intervalle relativement large de 15 à 150°C. A la fin du traitement ionisant, on lave abondamment avec un solvant l'électrode comprenant le liant fluoré qui porte maintenant les groupes hydrophiles et si on le désire, on la sèche, elle est alors prête à être appliquée à la surface d'une membrane d'échange d'ions, par compression à chaud dans les conditions typiques, c'est-à-dire 280 à 350°C et 6,89

à 20,68 MPa.

La variante du procédé qui consiste à irradier l'électrode préformée permet de greffer dans la gangue fluorée des groupes hydrophiles qui se décomposeraient aux températures de frittage et cela est possible parce que le stade à haute température est très court, de l'ordre de quelques secondes, pendant le transfert de l'électrode du support métallique à la membrane. Les modificateurs capables de fournir les groupes hydrophiles appartiennent à une classe très large d'espèces minérales et organiques telles que l'air, le carbonate d'ammonium, le nitrate de potassium, le nitrite de sodium, le sulfite d'ammonium, le soufre, le chlorure de soufre, le chlorure de thionyle, les sulfures alcalins ou alcalino-terreux, les xanthates, le trichlorure de phosphore, le chlorure de phosphoryle, les esters et anhydrides d'acide phosphonique et d'autres espèces qui peuvent fournir des groupes hydrophiles tels que



ou d'autres groupes qui, dans certaines circonstances et dans des conditions particulières, par exemple lors d'un traitement au reflux dans une solution alcoolique d'agent caustique, peuvent fournir des groupes phosphoniques ou sulfoniques une fois greffés sur la gangue polymère.

La polyoléfine fluorée préférée est le PTFE en raison de son inertie chimique et principalement à cause de ses caractéristiques thermiques qui le rendent exceptionnellement utile comme liant dans la fabrication d'électrodes pour cellules à électrolyte polymère solide. En fait, à la température de frittage d'environ 350°C, le PTFE ne coule pas notablement mais garde une viscosité élevée qui diminue la possibilité de couvrir une trop grande partie des particules catalytiques ou de la surface active des électrodes pendant le frittage. Toutefois, on peut utiliser

avec succès, au lieu du PTFE, d'autres homopolymères ou copolymères dérivés de monomères fluorés contenant aussi un atome de chlore, de brome ou d'iode, comme par exemple le polychlorotrifluoréthylène (PCTFE) et le polybromotrifluoréthylène (PBTFE) en abaissant la température de frittage et en diminuant la durée du processus de formage pour tenir compte du point de fusion plus bas et de la fluidité de ces polymères, en comparaison du PTFE.

Le procédé de l'invention pour la formation d'halogène par électrolyse de saumure alcaline consiste à conduire l'électrolyse avec une cathode et une anode séparées par une membrane d'échange d'ions, l'anode étant de préférence liée à la membrane et comprenant une couche poreuse de particules de matière électroconductrice et électrocatalytique liées ensemble et à la surface de la membrane par une polyoléfine fluorée modifiée mouillable par la saumure alcaline, et à maintenir en contact avec l'anode une saumure alcaline ayant une concentration de sel d'au moins 150 g/l. Autrement dit, la surface hydrophile du liant est librement accessible à la saumure ou en contact direct avec celle-ci.

De préférence, la cathode est aussi liée au côté opposé de la membrane d'échange de cations et comprend une mince couche poreuse de particules de matière électroconductrice et catalytique liée à la surface de la membrane.

Le liant qui sert à lier la cathode peut être la même polyoléfine fluorée modifiée qu'on utilise pour l'anode mais il peut aussi s'agir d'une polyoléfine fluorée non modifiée étant donné que les polymères de fluorocarbures sont suffisamment mouillables dans la liqueur caustique chaude contenue dans le compartiment cathodique de la cellule.

Pour maintenir pratiquement constante la concentration de liqueur caustique en contact avec la cathode, on retire de la liqueur concentrée et on ajoute,

dans le compartiment de cathode, de l'agent caustique dilué ou de l'eau. La concentration préférée dépend des caractéristiques du type de membrane d'échange de cations que l'on utilise et habituellement, elle est de 25 à 40%.

5 La cellule électrolytique nouvelle est formée d'une enveloppe délimitant une chambre d'anode qui contient une anode et est séparée par une membrane d'échange d'ions d'une chambre de cathode contenant une cathode, des
10 moyens d'introduction d'anolyte dans la chambre d'anode, des moyens d'introduction de catholyte dans la chambre de cathode, des
15 moyens de retrait des produits d'électrolyse et des moyens d'application d'un courant d'électrolyse, l'anode étant formée de matière électroconductrice et électrocatalytique pulvérulente liée à elle-même par un polymère de fluoroléfine à surface hydrophile.

 La membrane est de préférence une membrane cationique hydratée stable caractérisée par sa sélectivité de transport d'ions et permettant le passage de cations sodium à charge positive tout en minimisant le passage d'anions à charge négative. Il existe divers types de résines échangeuses d'ions que l'on peut transformer en membrane pour assurer le transport sélectif du cation et deux classes de résines de ce genre sont appelées résines échangeuses de cations du type acide sulfonique et du type carboxylique. Dans
20 les résines échangeuses du type acide sulfonique, qui sont préférées, les groupes échangeurs d'ions sont des radicaux acide sulfonique hydratés ($\text{SO}_3\text{H} \times \text{H}_2\text{O}$) rattachés au squelette du polymère par sulfonation. Les radicaux acides échangeurs d'ions ne sont pas mobiles à l'intérieur des membranes
25 mais sont rattachés de façon fixe au squelette du polymère, ce qui assure que la concentration de l'électrolyte ne varie pas.

 Les membranes cationiques de perfluorocarbure du type acide sulfonique sont préférées car elles assurent un excellent transport de cations, elles sont très stables, elles ne sont pas attaquées par les acides ni les oxy-
35

dants forts, elles ont une excellente stabilité thermique et elles ne se modifient pratiquement pas avec le temps. Une classe particulière de membranes polymères cationiques qui est préférée est vendue par Dupont Company sous la désignation commerciale "Nafion" et ces membranes sont formées de copolymères hydratés de PTFE et de polysulfonyle-fluorovinyl-éthers portant des groupes acide sulfonique pendants. On peut utiliser ces membranes sous la forme hydrogène et c'est habituellement ainsi qu'elles sont fournies. La capacité d'échange d'ions (CEI) d'une membrane sulfonique donnée dépend du poids de milliéquivalents (PME) de radical SO_3 par gramme de polymère sec. Plus la concentration de radicaux acide sulfonique est forte, plus la capacité d'échange d'ions est grande et donc, plus grande est l'aptitude de la membrane hydratée à transporter des cations. Toutefois, à mesure que la capacité d'échange d'ions de la membrane augmente, la teneur en eau augmente aussi et l'aptitude de la membrane à rejeter les sels diminue.

Ainsi, la vitesse à laquelle l'hydroxyde de sodium émigre de la cathode à l'anode augmente avec la CEI. Il en résulte une diminution du rendement de courant cathodique et aussi une formation d'oxygène à l'anode, avec tous les résultats indésirables qui l'accompagnent. Par conséquent, une membrane d'échange d'ions préférée pour l'utilisation dans l'électrolyse de saumure est un stratifié comprenant une feuille mince (épaisseur $50,8 \mu\text{m}$) de 1500 PME, une membrane d'échange de cations à faible teneur en eau (5 à 15%) ayant un grand rejet de sels, collée à une feuille de $101,6 \mu\text{m}$ ou davantage à grande capacité d'échange d'ions, de 1100 PME, avec une toile de PTFE. Une forme de stratifié de ce genre est vendue par Dupont Company sous la désignation commerciale "Nafion 315". D'autres formes de stratifiés ou structures sont les "Nafion" 355, 376, 390, 227, 214 dans lesquels le côté cathode est formé d'une mince couche de résine à faible teneur en eau (5 à 15%) pour optimiser le rejet des sels tandis que le côté anode de la membrane est une couche à haute teneur en eau augmentant

la capacité d'échange d'ions.

De préférence, pour préparer la membrane d'échange d'ions, on la fait tremper dans un agent caustique (3 à 8M) pendant 1 heure pour fixer la teneur en eau et les propriétés de transport d'ions. Dans le cas d'une membrane stratifiée liée par une toile de PTFE, il est parfois désirable de nettoyer la membrane ou la toile de PTFE en les plongeant pendant 3 à 4 heures dans du HNO_3 à 70% au reflux. La couche de barrage du côté cathode doit être caractérisée par une faible teneur en eau, exprimée sous forme d'absorption d'eau par groupe acide sulfonique. Il en résulte un rejet plus efficace des anions (hydroxyle). En bloquant ou en rejetant les ions hydroxyle, on diminue notablement la migration ou retour d'agent caustique ce qui a pour effet d'augmenter le rendement de courant de la cellule et de diminuer la formation d'oxygène à l'anode. Dans une variante de structure stratifiée, la couche du côté cathode de la membrane est modifiée chimiquement. Les groupes fonctionnels de la couche superficielle du polymère sont modifiés de manière à avoir une moindre absorption d'eau que la membrane sous la forme acide sulfonique.

On peut y parvenir en faisant réagir une couche superficielle du polymère pour former une couche de groupes sulfonamide. Il existe diverses réactions que l'on peut utiliser pour former la couche superficielle de sulfonamide. L'un de ces procédés consiste à faire réagir la surface de la membrane de "Nafion", pendant qu'elle est sous la forme fluorure de sulfonyle, sur des amines telles que l'éthylynediamine (EDA) pour former les membranes à substituants sulfonamide. Cette couche de sulfonamide joue le rôle d'une couche de barrage arrêtant très efficacement les anions. Visiblement, du fait que les anions hydroxyle sont rejetés du côté cathode, la migration en retour de l'agent caustique (NaOH) est notablement diminuée.

Dans les exemples non limitatifs suivants, on décrit plusieurs modes préférés de mise en oeuvre illustrant l'invention.

EXEMPLE 1

On mélange dans le rapport de 1:7 une émulsion aqueuse à environ 60% en poids de poudre de polytétrafluoréthylène finement divisée ("Teflon T-30 "vendu par Du Pont Co.) à du cyanure de sodium et on expose le mélange, à la température ambiante, à une dose de 20 Mrad de rayons provenant d'une source de cobalt 60 pendant que le mélange se trouve dans un récipient en forme de parallélépipède formé de deux plaques adjacentes en matière transparente aux rayons, espacées de 1 cm. On rince alors la poudre fine irradiée avec un grand volume/eau puis on la divise en deux portions.

On mélange la première portion à une poudre électrocatalytique d'oxydes mixtes de ruthénium, d'iridium et de titane, préparée par le procédé du brevet US 3.778.307, selon un rapport en poids de 0,75 : 1 : 1,25:1, calculé en métal, la surface spécifique étant de $120 \text{ m}^2/\text{g}$. La quantité de PTFE dans le mélange représente 20% du poids total de la poudre. On étale alors la dispersion aqueuse obtenue sur une feuille de titane et on élimine l'eau par évaporation, la quantité des poudres séchées sur la plaque de titane correspondant à une charge d'environ $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$. On recouvre alors la couche de poudre d'une feuille d'aluminium, on place le stratifié obtenu entre deux plaques chauffées, dans une presse, et on chauffe pendant 4 minutes à 350°C sous une pression de 17,24 MPa pour obtenir le frittage des particules de PTFE irradiées et former ainsi une feuille cohérente qui est une électrode frittée, sous la forme d'une couche poreuse mince d'environ $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur, constituant l'anode. On élimine alors la feuille d'aluminium en plongeant la structure dans une solution d'agent caustique à 18% pendant le temps nécessaire pour dissoudre complètement l'aluminium.

On mélange la deuxième portion de l'émulsion aqueuse de poudre de PTFE irradiée à un mélange 1:1 (en poids) de poudres de graphite et de noir de platine

pour obtenir un mélange contenant 18% en poids de PTFE. Pour préparer alors une cathode frittée, on utilise le procédé décrit pour l'anode, on coule la dispersion aqueuse de poudres sur une feuille de titane pour obtenir, après évaporation de l'eau, une couche de poudre d'environ 25 mg/cm^2 , on couvre la couche obtenue d'une feuille d'aluminium, on presse le stratifié, dans une presse chauffée, à 17,24 MPa pendant 4 minutes à 350°C pour fritter les particules de PTFE et former une feuille cohérente, et finalement on dissout l'aluminium par lessivage avec une solution d'agent caustique. La cathode ainsi préparée est sous la forme d'une mince couche frittée d'une épaisseur d'environ $80 \mu\text{m}$.

Puis on lie l'anode et la cathode ainsi obtenues à des faces respectives d'une membrane d'échange de cations du type "Nafion 315" hydraté, formée d'un copolymère de tétrafluoréthylène et de perfluorosulfonylethovyninyléther. On presse à chaud pendant 30 secondes la structure composite comprenant l'anode, la membrane échangeuse de cations hydratée et la cathode, entre les deux plaques de titane, sous une pression de 17,24 MPa à 300°C en veillant à éviter une perte notable d'eau de la membrane. Après avoir enlevé les feuilles de titane, on obtient une structure composite représentant la structure d'une cellule à électrolyte polymère solide, sous la forme d'une membrane d'échange d'ions portant les électrodes liées à ses faces opposées (structure Ia).

A titre de comparaison, on répète le processus et les détails opératoires ci-dessus mais en omettant l'étape d'irradiation de la poudre de PTFE; on prépare ainsi une anode et une cathode liées aux faces respectives d'une membrane d'échange de cations similaire de type "Nafion 315" hydraté, les électrodes étant formées des mêmes poudres de matières conductrices et électrocatalytiques mélangées à de la poudre de PTFE non traitée, dans les mêmes rapports de poids. On fabrique alors la structure IIa, similaire à la structure Ia, comportant comme liant une

poudre de PTFE non modifiée.

On utilise dans deux cellules identiques, pour l'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium, les deux structures composites Ia et IIa formées des membranes d'échange de cations auxquelles sont liées les électrodes. On relie les électrodes aux moyens d'alimentation électrique par des distributeurs de courant anodique et cathodique à réseau ouvert, formés respectivement de minces plaques de titane platiné déployé et de toiles d'acier inoxydable très fines. On trouve que la membrane portant l'anode liée par le polymère irradié permet une pénétration plus facile de l'anolyte dans les pores de l'anode que lorsqu'on utilise un polymère non irradié. En outre, le chlore dégagé a une moindre teneur en oxygène et le rendement de courant d'anode est plus grand.

EXEMPLE 2

En utilisant le procédé décrit à l'exemple 1 pour la formation d'électrodes frittées poreuses, on prépare : a) une anode comprenant des oxydes mixtes de ruthénium, d'iridium et de titane selon un rapport en poids de 0,75 : 0,25:1, calculé en métal, et contenant 20% en poids de PTFE non modifié, et b) une cathode formée d'un mélange 1:1 (en poids) de graphite et de noir de platine contenant 18% en poids de PTFE non modifié. Après dissolution des feuilles d'aluminium, les deux électrodes frittées supportées par les plaques de titane ont les caractéristiques suivantes :

anode : épaisseur environ 110 μm , charge 26 g/m^2
cathode : épaisseur environ 80 μm , charge 31 g/m^2 .

On plonge alors les deux électrodes frittées supportées par les plaques de titane de coulée dans du phosphite de diméthyle et on leur applique une dose de 10 Mrad de rayons provenant d'une source de cobalt 60 à une température d'environ 60°C. On rince soigneusement à l'eau les électrodes ainsi irradiées, on les sèche, puis on les lie aux surfaces opposées d'une membrane d'échange de cations

du type "Nafion 315" hydraté, dans une presse chauffée, pendant 30 secondes à 300°C sous une pression de 17,24 MPa; après avoir retiré les plaques de titane, on obtient un électrolyte polymère solide sous la forme d'une membrane portant les électrodes liées à chaque face (structure Ib).

A titre de comparaison, on prépare deux électrodes identiques à celles qui sont décrites ci-dessus et on les lie à la surface d'une membrane de "Nafion 315" hydraté en omettant l'étape d'irradiation dans le phosphite de diméthyle (structure IIb).

On utilise dans deux cellules identiques pour l'électrolyse de saumure de chlorure de sodium, comme décrit ci-dessus à l'exemple 1, les deux structures composites Ib et IIb, formées des membranes d'échange de cations auxquelles sont liées les électrodes frittées. A nouveau, comme dans l'exemple 1, on trouve que la membrane comportant l'anode liée par le polymère irradié permet une pénétration plus efficace de l'anolyte à l'intérieur des pores de l'anode que l'électrode non irradiée. On détecte un moindre taux d'oxygène dans le chlore dégagé ainsi qu'un plus grand rendement de courant d'anode dans le fonctionnement de la cellule.

On peut apporter diverses modifications à l'invention sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Electrode comportant une matière électroconductrice et électrocatalytique pulvérulente liée par un polymère de fluoroléfine ayant une surface hydrophile.
- 5 2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère est le polytétrafluoréthylène.
- 10 3. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface hydrophile du polymère contient au moins un des groupes $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ et X , dans lesquels R est un groupe alkyle de 1 à 7 atomes de carbone et X un atome de brome, de chlore ou d'iode.
- 15 4. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est liée à un substrat.
5. Electrode selon la revendication 4, caractérisée en ce que le substrat est une membrane d'échange d'ions imperméable aux liquides.
- 20 6. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface hydrophile est obtenue par exposition du polymère à des rayons ionisants provenant d'une source de cobalt 60, à une dose de 10 à 400 Mrad, en présence d'un progéniteur.
- 25 7. Cellule d'électrolyse, caractérisée en ce qu'elle comporte une membrane d'électrode comprenant une mince feuille de membrane d'échange d'ions à une face de laquelle est liée une couche formée d'une électrode selon la revendication 1.
- 30 8. Cellule d'électrolyse comprenant une membrane d'électrode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'une deuxième électrode est liée à la face opposée de la membrane.
- 35 9. Cellule d'électrolyse selon la revendication 7, caractérisée en ce que la membrane est imperméable aux liquides.
10. Cellule d'électrolyse contenant au

moins une membrane d'électrode selon la revendication 7.

11. Cellule selon la revendication 10, caractérisée en ce que la cathode est liée à la membrane.

5 12. Procédé d'obtention d'halogène, caractérisé en ce qu'il consiste à électrolyser une solution aqueuse d'halogénure dans une cellule d'électrolyse renfermant au moins une anode et une cathode séparées par une membrane perméable aux ions sous forme de feuille ayant une électrode selon la revendication 1 et l'anode liée à un
10 côté de celle-ci sous forme de couche, à faire circuler un anolyte et un catholyte dans les chambres respectives, à appliquer une tension d'électrolyse entre l'anode et la cathode et à récupérer les produits d'électrolyse desdites
chambres respectives.

15 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'halogène est le chlore et la solution aqueuse d'halogénure est une solution aqueuse de chlorure de sodium.

20 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la membrane est une membrane d'échange de cations imperméable aux liquides.