

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 12760

(54) Dispositif électrolytique à membrane échangeuse d'ions et procédé de fabrication de ce dispositif.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 B 11/04, 1/46.

(22) Date de dépôt..... 21 juillet 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 21 juillet 1981, n° 113053/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 28-1-1983.

(71) Déposant : Société dite : PERMELEC ELECTRODE LTD. — JP.

(72) Invention de : Hiroshi Asano, Takayuki Shimamune, Toshiki Goto, Kazuhiro Hirao, Masaki Eguchi, Katsuhiko Date et Tutomu Suzuki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un dispositif électrolytique utilisant une membrane échangeuse d'ions et un procédé pour sa fabrication.

Plus précisément, l'invention concerne un dispositif électrolytique possédant une membrane échangeuse d'ions sous forme d'un diaphragme d'électrolyte polymérique solide et dans lequel au moins la cathode ou l'anode, formée par une plaque poreuse perméable au gaz et au liquide, est reliée intimement à la membrane échangeuse d'ions par une résine échangeuse d'ions en poudre, ainsi qu'un procédé pour fabriquer ce dispositif.

Ces derniers temps, réaliser des économies d'énergie ou de ressources, par exemple par la réduction de la consommation d'énergie électrique ou par la diminution des dimensions d'appareils, par exemple, est devenu un problème important à cause de l'augmentation rapide du coût de l'énergie.

Pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium et d'autres substances, on a utilisé dans le passé une cathode et une anode séparées par un intervalle d'un diaphragme disposé entre elles. Comme perfectionnement, il a été proposé de faire adhérer la cathode et l'anode intimement à une membrane échangeuse de cations, ce qui diminue la résistance électrique due au dégagement de gaz, se traduisant par une diminution de la tension d'électrolyse (par exemple comme décrit dans les demandes de brevet japonais (OPI) 47 877/79 et 60 295/79).

On connaît également différentes sortes de processus électrolytiques utilisant un électrolyte dit polymérique solide, voir par exemple la demande de brevet japonais publiée 45 557/76 (correspondant au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 489 670) et la demande de brevet japonais (OPI) 78 788/77 (correspondant au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 039 409) concernant l'électrolyse d'eau, la demande de brevet japonais (OPI) 52 297/78 concernant l'électrolyse de sel de Glauber, les demandes de brevet japonais (OPI) 95 996/79 et 97 581/79 concernant l'hydrolyse d'acide chlorhydrique, ainsi que les demandes de brevet japonais (OPI) 102 278/78, 93 690/79, 107 493/79, 112 398/79, 115 982/80 et 131 187/80 concernant l'hydrolyse de chlorure de sodium.

Dans un dispositif électrolytique destiné à un processus utilisant un électrolyte polymérique solide, une membrane échangeuse d'ions est employée comme diaphragme d'électrolyte et des matériaux stratifiés électrocatalytiques formant cathode et anode sont
5 maintenus contre les deux côtés du diaphragme du fait qu'ils sont directement reliés à lui. On fait circuler un courant électrique dans un tel dispositif par la mise en contact d'un conducteur d'alimentation avec la couche électrocatalytique. La distance entre les électrodes est ainsi ramenée à l'épaisseur du diaphragme et, théo-
10 riquement, il n'y a pas de solution électrolytique entre les électrodes. L'encombrement des dispositifs électrolytiques peut ainsi être réduit considérablement. De plus, comme les pertes dues à la résistance électrique de la solution électrolytique entre les électrodes et le dégagement de bulles sont supprimées, la tension
15 d'électrolyse peut être diminuée en conséquence. Les processus utilisant un électrolyte polymérique solide conviennent donc excellentement pour réduire la consommation d'énergie.

Cependant, dans les procédés antérieurs à électrodes adhérant intimement les unes aux autres et ceux utilisant des électrolytes polymériques solides, par suite du fléchissement progressif
20 de la membrane échangeuse d'ions au cours de l'électrolyse, et de la formation de plis dans la membrane, un gaz tel que l'hydrogène ou le chlore s'accumule dans les espaces créés par la séparation ou l'irrégularité de forme de la membrane échangeuse d'ions, ce
25 qui se traduit par un mauvais contact entre, le conducteur d'alimentation de la couche électrocatalytique, ou par une distribution irrégulière du courant électrique sur la surface d'électrolyse. Ce phénomène pose un problème sérieux parce qu'il provoque la montée rapide de la tension d'électrolyse.

30 Une méthode pour résoudre ce problème consiste à incorporer des fils métalliques, un grillage ou une plaque poreuse comme éléments de renfort dans la membrane échangeuse d'ions et à utiliser comme adhésif une dispersion de polytétrafluoroéthylène (par exemple comme décrit dans les brevets japonais (OPI) 138 088/80,
35 139 842/80 et 141 580/80). Toutefois, l'incorporation d'éléments de renfort dans la mince membrane échangeuse d'ions pose des problèmes pour la fabrication et les propriétés de la membrane. De plus, comme l'adhérence de l'électrode à la membrane reste insuf-

fisante, l'électrode ou chaque électrode risque de se détacher de la membrane pendant une longue électrolyse, outre le fait que l'adhésif utilisé augmente la résistance électrique.

5 L'invention permet d'éliminer les problèmes décrits ci-dessus.

Elle apporte un dispositif électrolytique dans lequel l'adhérence entre la membrane échangeuse d'ions et la cathode est excellente et au moyen duquel l'électrolyse peut être effectuée de façon simple pendant une longue durée, sans déformation de la
10 membrane.

Selon un mode de réalisation, le dispositif électrolytique comporte une cathode et une anode, disposées des deux côtés d'une membrane échangeuse d'ions, dont l'une au moins est formée par une plaque-électrode poreuse perméable au gaz et au liquide, qui
15 est reliée intimement à la membrane par une résine échangeuse d'ions de nature poudreuse. L'invention apporte également un procédé pour fabriquer un tel dispositif électrolytique.

L'invention est basée sur la découverte que, dans la fabrication d'un dispositif électrolytique avec attache d'une plaque-
20 électrode poreuse à une membrane échangeuse d'ions comme décrit dans la demande de brevet japonais 169 406/79 de la demanderesse ou dans les demandes de brevet japonais (OPI) 131 187/80 et 138 088/80, on obtient une liaison solide entre la membrane échangeuse d'ions et l'électrode si l'on utilise entre elles, comme
25 adhésif, une résine échangeuse d'ions poudreuse.

L'invention permet de relier la membrane facilement à la plaque-électrode poreuse et d'obtenir une liaison intime solide de grande stabilité dimensionnelle. Par suite, la membrane ne se détache pas, même si l'électrolyse est poursuivie pendant longtemps.
30 De plus, le fléchissement de la membrane ou la formation de plis dans celle-ci peuvent être évités sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des éléments de renfort, comme ceux dont il a été question dans ce qui précède, et il devient possible d'opérer de façon stable sous une tension électrique basse pendant longtemps.

35 La résine échangeuse d'ions utilisée comme adhésif est semblable à la résine utilisée pour la membrane échangeuse d'ions

et n'altère pas les propriétés de la membrane formant l'électrolyte. Une telle résine a l'avantage supplémentaire de produire une augmentation moindre de la résistance électrique.

La membrane utilisée dans un dispositif électrolytique selon 5 l'invention peut être de différentes sortes et il est possible aussi d'utiliser une combinaison de plusieurs membranes, suivant la nature de la réaction électrolytique.

Pour l'électrolyse de solutions salines, il est préférable d'employer des membranes échangeuses de cations contenant du fluor 10 et comportant des groupes échangeurs d'ions tels que des groupes d'acide carboxylique, des groupes d'acide sulfonique, des groupes d'acide phosphorique ou des groupes hydroxyle phénolique, etc., comme décrit dans les demandes de brevet japonais (OPI) 131 187/80 et 138 088/80 déjà citées. D'autres membranes échangeuses d'ions 15 utilisables pour la mise en oeuvre de l'invention sont décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 134 697, 3 297 482, 3 341 366, 3 432 353, 3 442 825, 3 489 670 et 4 039 409.

Au moins l'une des électrodes (la cathode ou l'anode) utilisées dans un dispositif électrolytique selon l'invention doit être 20 formée d'une plaque poreuse perméable au gaz et au liquide pour qu'elle puisse adhérer intimement à la membrane échangeuse d'ions. La plaque-électrode poreuse peut se présenter sous différentes formes, par exemple comme un filet, un tamis, un matériau tissé, un treillis, une plaque perforée, du matériau poreux fritté, du matériau poreux 25 portant un revêtement appliqué par pulvérisation, un matériau poreux d'où des portions de métal ont été éliminées par attaque chimique, et ainsi de suite. Tous ces matériaux peuvent être employés tels quels ou en tant que substrats d'électrode qui sont recouverts d'une substance active formant électrode. Il est préférable que la poro- 30 sité de la plaque-électrode soit d'environ 10 à 99 % et que la grandeur des ouvertures soit comprise entre environ 1 μ m et 5 mm, de préférence entre 100 μ m et 1 mm, afin de faciliter le passage de la solution électrolytique et l'évacuation de gaz dégagés, sans pour autant donner lieu à la déformation de la membrane échangeuse 35 d'ions par la pénétration de portions de la membrane dans les ouvertures de la plaque-électrode.

Les plaques-électrodes poreuses peuvent être fabriquées de différents matériaux connus et selon différents procédés connus, suivant la réaction électrolytique pour laquelle les électrodes doivent être utilisées, et il est possible aussi d'utiliser les
5 procédés décrits dans les documents déjà cités que sont la demande de brevet japonais (OPI) 131 187/80 et la demande de brevet japonais 169 406/79 (correspondant à la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 217 608 déposée le 18 décembre 1980).

Par exemple, dans l'électrolyse d'une solution saline,
10 il est possible d'utiliser, comme cathodes, des plaques poreuses composées de fer, nickel, titane, zirconium, niobium, ou d'un alliage contenant l'un de ces métaux comme composant principal, de Ti-Ta, Ti-Ta-Nb par exemple, de métaux du groupe du platine, tels que Pt, Ru, Ir, Rh ou Pd, ou d'oxydes de ceux-ci, par exemple
15 de RuO_2 , IrO_2 , etc., d'autres métaux ou de composés métalliques, tels que WO_3 , MoO_2 , etc., et de carbone, ou de combinaisons de ces matériaux. Il est possible aussi d'utiliser, comme cathodes, des plaques poreuses composées de fer, nickel, titane et ainsi de suite, qui sont recouvertes avec un matériau actif formant cathode par des
20 moyens connus, par exemple par un processus de thermodécomposition, le frittage d'une poudre, un placage, un revêtement par pulvérisation, etc. Il est possible, par exemple, d'utiliser une pulvérisation ou métallisation au jet plasma comme décrit dans les demandes de brevet japonais (OPI) 40 676/73 et 46 581/76.

25 Comme anodes, on peut utiliser des plaques poreuses composées de métaux du groupe du platine, tels que le platine, le ruthénium, le palladium, l'iridium, le rhodium, etc., ou leurs oxydes, tels que RuO_2 , PdO , IrO_2 , Rh_2O_3 , etc., d'autres métaux, tels que le titane, le tantale, l'étain ou le cobalt, ou leurs oxydes, tels que TiO_2 ,
30 Ta_2O_5 , SnO_2 , ou leurs combinaisons, telles que $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$, Pt-SnO_2 . On peut utiliser aussi des plaques poreuses composées de titane, tantale, zirconium ou leurs oxydes électriquement conducteurs, tels que le TiO_{2-x} , où $0 < x < 0,5$, qui sont recouvertes d'une substance active formant anode par des méthodes
35 connues, par exemple par un processus de thermodécomposition, par frittage, placage ou un processus de revêtement par pulvérisation, notamment comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 711 385, 3 632 498.

On fait adhérer la plaque-électrode poreuse obtenue intimement à la membrane échangeuse d'ions décrite précédemment au moyen d'une résine échangeuse d'ions poudreuse.

Parmi les résines utilisables, on peut citer des résines
5 connues possédant des groupes d'acide sulfonique, des groupes sulfonamides ou des groupes d'acide carboxylique, etc. comme groupes échangeurs d'ions, et il est possible également d'utiliser, sous une forme poudreuse, les résines employées pour la fabrication des membranes et mentionnées dans les documents cités dans ce qui
10 précède. Il est cependant préférable d'employer une résine, la même que celle employée pour la membrane, qui possède un pouvoir échangeur d'ions d'environ 0,1 à 3 milliéquivalents par gramme de résine sèche, afin d'améliorer l'adhérence intime de la membrane à l'électrode sans altérer ses caractéristiques électrolytiques. Par exemple,
15 en cas d'utilisation de Nafion n° 120 ou n° 110 (Nafion est une marque de du Pont de Nemours) pour la membrane échangeuse d'ions, il est préférable d'utiliser une poudre de la même résine ou une résine échangeuse d'ions poudreuse telle que le Nafion n° 501 ou 511. Bien que la grosseur de particule de la résine puisse être choisie
20 relativement librement, il est préférable que la grosseur de particule moyenne soit égale ou inférieure à la grandeur moyenne des ouvertures de la plaque-électrode poreuse. Généralement, on utilisera des résines échangeuses d'ions poudreuses ayant une grosseur de particule moyenne d'environ 0,5 à 1 mm. En cas d'emploi d'une telle résine comme adhésif,
25 elle pénètre facilement dans les ouvertures de la plaque-électrode poreuse lors de l'assemblage sous la chaleur et la pression, avec imprégnation ou fusion de la résine dans la plaque, ce qui fait adhérer la membrane fermement et intimement à la plaque-électrode.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour relier la
30 plaque-électrode poreuse à la membrane échangeuse d'ions au moyen de la résine échangeuse d'ions en poudre. La méthode la plus simple consiste à appliquer la résine en poudre sous une épaisseur uniforme sur l'une des faces de la plaque-électrode ou de la membrane puis à assembler la plaque et la membrane par pression et avec chauffage
35 des faces d'assemblage, de préférence au travers de l'électrode, afin de faire fondre la résine. Il est préférable que la température

de chauffage soit comprise entre environ 80 et 380°C et que la pression d'assemblage soit comprise entre environ 10 et 1000 kg/cm². L'assemblage sous la chaleur et la pression peut être effectué à l'air ou, si désiré, sous une atmosphère inerte, sous azote ou argon par exemple. On peut également imprégner préalablement la surface d'assemblage de la plaque poreuse avec la résine par une introduction mécanique de la résine sous pression ou par application d'une dispersion de résine dans un liquide, la résine pouvant ensuite être fondue si désiré par un chauffage pour qu'elle forme une couche d'adhésif sur la surface de la plaque-électrode poreuse, et de réaliser ensuite l'assemblage avec la membrane échangeuse d'ions sous la pression et la chaleur. Une autre méthode encore consiste à déposer une résine en poudre sur une ou sur les deux faces de la membrane pendant la fabrication de cette dernière et à assembler la plaque-électrode poreuse à la membrane sous la pression et la chaleur. Cette dernière méthode a l'avantage que la liaison de la résine à la membrane et la liaison de la résine à la plaque électrode peuvent chacune être réalisées sous des conditions optimales.

Au cas où la plaque-électrode poreuse est constituée d'un substrat poreux conducteur électrique et d'une substance active formant électrode appliquée sous forme d'un revêtement sur ce substrat, il est possible de relier d'abord la membrane intimement au substrat au moyen de la résine, par exemple selon la méthode décrite ci-dessus, et de recouvrir ensuite l'autre face du substrat avec la substance active. Dans ce processus, l'application de la substance électrocatalytique doit s'effectuer sous des conditions telles que la membrane échangeuse d'ions ne risque pas d'être rompue ; l'opération de revêtement peut notamment consister en une métallisation sous vide, un placage ou une évaporation. De plus, le procédé selon l'invention est applicable non seulement à la disposition d'une couche poreuse inactive entre la membrane échangeuse d'ions et l'électrode, comme décrit dans la demande de brevet japonais n° 169 406/79 et la demande de brevet japonais (OPI) 75 583/81, mais aussi à la fabrication de cellules électrolytiques analogues.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Sur un tamis de nickel fait de fils d'un diamètre de 0,5 mm, 5 ayant une ouverture de maille d'environ 0,7 mm et possédant une surface d'environ 50 cm², on applique une poudre de nickel d'une grosseur de particule moyenne de 100 µm par frittage pendant 10 min à 900°C dans une atmosphère de H₂ pour produire une plaque-cathode poreuse portant une couche poreuse d'une épaisseur d'environ 200 µm et 10 d'une porosité d'environ 80 % sur la face à relier à une membrane échangeuse d'ions.

Par ailleurs, on réduit une résine échangeuse d'ions du commerce (Nafion n° 501), possédant un pouvoir échangeur d'ions d'environ 0,8 milliéquivalent/g de résine sèche, à des particules d'une grosseur 15 moyenne de 70 µm. Avec la poudre ainsi obtenue, on imprègne suffisamment la couche cathodique poreuse obtenue comme décrit ci-dessus et on applique en plus une faible quantité de poudre, 5 g/m² par exemple, sur la surface de la couche. On dispose sur la couche cathodique ainsi préparée une membrane échangeuse d'ions de Nafion n° 120 puis on 20 fait adhérer la membrane à la cathode poreuse de nickel à 250°C sous une pression de 10 kg/cm². On complète la cellule électrolytique en plaçant une grille expansible de 2 mm d'épaisseur comme anode à 3 mm de la membrane. Afin de permettre une comparaison, on construit une cellule semblable dans laquelle la cathode, au lieu d'être collée 25 à la membrane, est placée à 1,5 mm de celle-ci. Lors d'une électrolyse à 40 %, après introduction d'une solution aqueuse de 10 % de NaOH dans le compartiment cathodique et le compartiment anodique, la tension d'électrolyse de la cellule possédant la cathode liée à la membrane selon l'invention est à peu près de 200 mV plus basse que 30 la tension de la cellule où la cathode n'est pas collée à la membrane. De plus, après environ 1000 h, on n'observe pas de décollement de la membrane de la cathode, de sorte que le processus peut continuer de façon stable.

EXEMPLE 2

35 Sur une grille de titane laminé d'une épaisseur de 0,1 mm et ayant un coefficient d'ouverture de 60 %, on applique une couche de

poudre de titane d'une grosseur de particule moyenne d'environ 50 μm et on produit le frittage de la couche sous vide (10^{-5} Torr), à 1100°C et pendant 20 min, pour produire une plaque poreuse ayant une épaisseur d'environ 50 μm et une porosité d'environ 80 %. On recouvre cette plaque poreuse d'un oxyde composite de Ru et Ti, suivant un rapport pondéral des métaux de 60:40, au moyen d'un processus conventionnel de thermodécomposition, ce qui donne une plaque-anode poreuse.

Ensuite, on imprègne la surface de cette anode poreuse de Nafion n° 500 en poudre (ayant un pouvoir échangeur d'ions d'environ 0,8 milliéquivalent/g de résine sèche) dont la grosseur de particule moyenne est de 20 μm ou moins, et on fixe une membrane échangeuse d'ions en Nafion n° 315 à la surface ainsi préparée par un pressage sous 20 kg/cm^2 à 250°C.

On mélange du noir de platine (aire de surface spécifique 30 m^2/g) et une dispersion de polytétrafluoroéthylène suivant le rapport pondéral 100:30. On applique le mélange à l'autre face de la membrane décrite ci-dessus pour former une couche cathodique et compléter ainsi la cellule électrolytique.

Afin de permettre une comparaison, on construit une cellule électrolytique identique sauf que l'anode est reliée directement à la membrane sans utilisation de la poudre de résine échangeuse d'ions.

Lors d'une électrolyse à 80°C, après introduction d'une solution aqueuse 4N de NaCl dans le compartiment anodique et introduction d'une solution aqueuse de 20 % de NaOH dans le compartiment cathodique, la cellule réalisée selon l'invention fonctionne de manière stable pendant 1000 h ou davantage à une tension d'électrolyse moyenne de 3,3 V et on n'observe aucune séparation de l'anode et de la membrane. Dans la cellule témoin, l'anode se détache de la membrane, produisant une augmentation rapide de la tension d'électrolyse de 1 V ou davantage, au bout de 15 min déjà après le commencement de l'électrolyse.

EXEMPLE 3

On lamine une plaque poreuse de nickel d'une épaisseur d'environ 1 mm (Cermet n° 5, produit par Sumitomo Electric Inc. Ltd.) pour préparer une plaque poreuse ayant une épaisseur de 0,3 mm et

une porosité de 90 %. On recouvre cette plaque d'une épaisseur d'environ 1 μm de platine par une opération de thermodécomposition afin de produire une cathode. On imprègne la surface de cette cathode sur une profondeur d'environ 0,2 mm avec une poudre de résine échangeuse d'ions (Nafion n° 501) ayant une grosseur de particule moyenne de 50 μm . On dispose une feuille d'aluminium sur la cathode poreuse ainsi préparée et on presse l'ensemble sous atmosphère d'azote à 300°C sous une pression de 200 kg/m^2 . A l'enlèvement de la feuille d'aluminium, on constate qu'une couche uniforme de résine est fixée intimement à l'une des faces de la plaque-cathode poreuse de nickel.

A cette couche cathodique, on fixe une membrane échangeuse d'ions (Nafion n° 315) par un pressage à 250°C sous 150 kg/m^2 . Comme cathode, on utilise une grille de Ti revêtue d'un oxyde composite de $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, selon le rapport pondéral 1:1, que l'on place à une distance de 2 mm de la membrane pour compléter la cellule électrolytique. Lorsqu'on réalise une électrolyse sous les mêmes conditions que dans l'exemple 2, on obtient un fonctionnement stable pendant 1000 h ou davantage sous une tension d'électrolyse d'environ 3,3 V et on n'observe pas de séparation de la cathode poreuse de nickel et de la membrane.

L'invention n'est pas limitée aux formes de réalisations décrites et l'homme de l'art pourra y apporter diverses modifications, sans pour autant sortir de son cadre.

R E V E N D I C A T I O N S

-
1. Dispositif électrolytique possédant une cathode, une anode et une membrane échangeuse d'ions placée entre elles, caractérisé en ce que l'une au moins des électrodes constituées par la cathode et l'anode est formée d'une plaque-électrode poreuse perméable au gaz et au liquide, qui est reliée intimement à la membrane par une poudre de résine échangeuse d'ions.
 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane et la résine possèdent chacune un pouvoir échangeur d'ions d'environ 0,1 à 3 milliéquivalents par gramme de résine sèche.
 3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il possède une plaque-cathode poreuse reliée intimement à la membrane au moyen de la résine.
 4. Dispositif selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que la cathode est une plaque poreuse préparée par (1) un frittage d'une poudre de nickel ou (2) application par frittage d'une poudre de nickel à un matériau poreux à base de nickel.
 5. Dispositif selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que la cathode est une plaque poreuse préparée par placage d'un métal du groupe du platine sur (1) un matériau poreux à base de nickel ou (2) un produit fritté de poudre de nickel.
 6. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que la cathode est une plaque poreuse préparée par placage d'un métal du groupe du platine sur (1) un matériau poreux à base de nickel ou (2) un produit fritté de poudre de nickel.
 7. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une plaque-anode poreuse reliée intimement à la membrane par la résine.
 8. Dispositif selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que l'anode est une plaque poreuse préparée par frittage d'une poudre de titane ou par application par frittage d'une poudre de titane sur un matériau poreux à base de titane et en ce que ladite plaque poreuse est revêtue en outre d'un oxyde métallique électrocatalytique.
 9. Procédé pour fabriquer un dispositif électrolytique possédant une cathode, une anode et une membrane échangeuse d'ions placée

entre elles, en particulier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à produire une plaque-électrode poreuse perméable au gaz et au liquide pour former au moins l'une des électrodes constituées par la cathode et l'anode et à faire adhérer cette
5 plaque-électrode poreuse à la membrane échangeuse d'ions par utilisation, sous la pression et la chaleur, d'une poudre de résine échangeuse d'ions.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend une opération consistant à faire adhérer une membrane échangeuse d'ions à un matériau poreux électriquement conducteur servant de substrat d'électrode en utilisant ladite poudre de résine échangeuse d'ions sous la pression et la chaleur et à revêtir ledit substrat d'électrode d'un matériau actif formant électrode qui est perméable au gaz et au liquide.

15 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend une opération qui consiste à appliquer la poudre de résine échangeuse d'ions à au moins l'une des faces de la membrane échangeuse d'ions pendant la fabrication de cette membrane.