

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 15982

(54) Cathode pour l'électrolyse de solutions acides et son procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 B 11/06.

(22) Date de dépôt..... 22 septembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 22 septembre 1981, n° 148698/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 25-3-1983.

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

(72) Invention de : Hiroshi Asano, Takayuki Shimamune, Toshiki Goto et Masashi Hosonuma.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention concerne une cathode pour l'électrolyse de solutions acides et son procédé de préparation.

Plus particulièrement, l'invention concerne une cathode ayant une excellente durabilité dans l'électrolyse de 5 solutions acides, minérales ou organiques. L'invention concerne également un procédé pour produire cette électrode qui comprend le revêtement d'un substrat métallique avec une substance à activité cathodique comprenant du tungstène ou du carbure de tungstène comme composant principal, par revêtement par pulvérisation, et imprégnation avec une résine fluorée résistant aux acides.

A ce jour, on a utilisé classiquement le graphite comme cathode pour l'électrolyse d'électrolytes acides contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, un acide organique ou un de leurs mélanges. Le graphite est peu 15 coûteux et a une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'une excellente résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Cependant, le graphite a pour inconvénient qu'il a non seulement un potentiel électrique élevé pour la production d'hydrogène et une conductivité électrique relativement faible, mais que, de plus, sa résistance 20 mécanique et ses propriétés de mise en oeuvre sont médiocres. Le brevet de la République Démocratique Allemande n° 62 308 décrit la diminution de la tension d'électrolyse par emploi d'une cathode ayant une faible surtension d'hydrogène que l'on prépare en revêtant du graphite avec du carbure de tungstène ou du carbure de titane 25 par revêtement par pulvérisation avec un plasma. Cependant, il n'est pas possible d'éliminer les inconvénients du graphite lorsqu'on l'utilise comme substrat de cathode. D'autre part, on connaît divers types de cathodes dans lesquels un substrat composé d'un métal est revêtu d'une matière ayant une faible surtension d'hydro- 30 gène. Par exemple, une cathode pour la production de chlore et de soude par électrolyse, dans laquelle un substrat de fer métallique est revêtu d'un métal en poudre ayant une faible surtension d'hydrogène par revêtement par pulvérisation avec une flamme, est décrite dans la demande de brevet japonais publié non examinée, n° 32 832/77. 35 Dans cette cathode, bien que la résistance mécanique et les propriétés de mise en oeuvre soient améliorées du fait que le substrat est en métal, des problèmes se posent car la résistance à la corrosion

n'est pas suffisante à l'emploi pratique lorsqu'on utilise la cathode pour l'électrolyse des solutions acides précédemment décrites, et du fait que le catholyte est une solution alcaline dans le cas de la production du chlore et de la soude par électrolyse.

5 L'invention permet de résoudre les problèmes précédemment décrits.

L'invention a pour objet une cathode pour l'électrolyse présentant une excellente résistance mécanique et d'excellentes propriétés de mise en oeuvre, une faible surtension d'hydrogène et
10 une excellente durabilité pour l'électrolyse des solutions acides ; et un procédé pour produire facilement une cathode ayant ces excellentes caractéristiques d'électrode.

La cathode pour l'électrolyse de solutions acides de l'invention comprend un substrat métallique conducteur de l'électricité, une couche de revêtement formée par pulvérisation faite d'une matière à activité cathodique contenant du tungstène, du carbure de tungstène ou un de leurs mélanges, disposée sur le substrat et une couche de revêtement formée par imprégnation faite d'une résine fluorée résistant aux acides disposée sur la surface extérieure
20 de la couche de revêtement de substance à activité cathodique.

De plus, la cathode de l'invention est produite par formation d'une couche de revêtement sur le substrat de métal conducteur d'électricité par revêtement par pulvérisation, avec une poudre de la substance à activité cathodique précédemment décrite,
25 imprégnation de la surface extérieure de la couche de revêtement avec une résine fluorée résistant aux acides de façon à laisser apparentes des portions de la substance à activité cathodique, chauffage de la matière ainsi produite et solidification de celle-ci.

L'invention va maintenant être décrite de façon
30 détaillée.

On connaît diverses matières que l'on peut utiliser comme substrat métallique dans l'invention, à condition qu'elles aient une bonne conductivité de l'électricité et une bonne résistance à la corrosion. Le titane, le tantal, le niobium, le zirconium et les
35 alliages les contenant comme composants principaux, tels que Ti-Ta, Ti-Ta-Nb, etc., le nickel et ses alliages tels que Ni-Cu (nom commercial : Monel produit par INCO) et Ni-Mo (nom commercial :

Hastelloy produit par Mitsubishi Metal Corporation), etc., conviennent particulièrement bien à l'emploi. Comme le substrat est une matière métallique, il est possible de lui donner une forme appropriée telle que celle d'une plaque, d'une plaque poreuse, d'une tige, d'un réseau 5 ou d'une toile, etc.

Ensuite, on applique au substrat métallique, par revêtement par pulvérisation, une substance à activité cathodique comprenant du tungstène, du carbure de tungstène ou un de leurs mélanges, comme composant principal, par exemple à raison d'environ 10 10 % en poids ou plus pour former une couche de revêtement. En revêtant le substrat de tungstène ou de carbure de tungstène ayant une faible surtension d'hydrogène, par revêtement par pulvérisation, on forme une surface convenablement rugueuse sur le substrat et on accroît sa surface, si bien que la cathode présente une diminution 15 complémentaire du potentiel électrique de production d'hydrogène. De plus, le tungstène ou le carbure de tungstène a pour effet d'accroître la durabilité de l'électrode par suite de son excellente résistance à la corrosion et de son excellente résistance à la fragilisation par l'hydrogène au cours de l'électrolyse de solutions 20 acides et est durable, ce qui permet de l'employer pendant une période prolongée tout en protégeant simultanément le substrat métallique.

La substance à activité que l'on applique par revêtement par pulvérisation doit contenir environ 10 % en poids 25 ou plus de tungstène, de carbure de tungstène ou d'un de leurs mélanges dans la composition de revêtement. Si la teneur est inférieure à environ 10 % en poids, la cathode ne convient pas en pratique car on ne peut pas obtenir des effets suffisants en ce qui concerne la diminution de la surtension d'hydrogène ou la durabilité. 30 On peut utiliser, pour produire ce revêtement, des poudres de tungstène ou de carbure de tungstène du commerce pour revêtement par pulvérisation. Généralement, le carbure de tungstène pour revêtement par pulvérisation contient des substances améliorant les propriétés de frittage lors du revêtement par pulvérisation, 35 telles que le nickel, le chrome, le bore, le silicium, le fer, le carbone ou le cobalt, etc. Des exemples de compositions de carbure de tungstène appropriées figurent dans le tableau 1 ci-après.

T A B L E A U 1

Composition	n°	Poudre de WC pour revêtement par pulvérisation							
		Composants							
5		WC	Co	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
	1	70,4	9,6	14,0	3,5	0,8	0,8	0,8	0,1
	2	44,0	6,0	36,0	8,5	1,65	1,95	1,5	0,45
	3	30,8	42,0	46,0	11,0	2,5	2,5	2,5	0,5
	4	88	12	-	-	-	-	-	-
10	5	83	17	-	-	-	-	-	-

Le tungstène est commercialisé sous forme d'une poudre métallique que l'on peut utiliser seule ou mélangée à une quantité appropriée de poudre de carbure de tungstène comme décrit dans le tableau 1 pour le revêtement par pulvérisation. Une taille appropriée des particules des poudres peut être d'environ 5 à 100 μm , de préférence de 10 à 50 μm . Dans la formation par pulvérisation du revêtement de substance à activité cathodique, on peut ajouter ou appliquer des métaux du groupe du platine, tels que le platine, le ruthénium, l'iridium, le palladium ou le rhodium ou leurs oxydes, tels que RuO_2 , IrO_2 , etc. On préfère que la quantité ajoutée de métal ou de l'oxyde du groupe du platine décrit ci-dessus soit d'environ 0,01 à 10 % en poids et que la taille de ces particules soit d'environ 0,1 μm à 0,1 mm. L'addition ou l'application des métaux ou oxydes du groupe du platine contribuent nettement à une diminution de la surtension d'hydrogène, même lorsqu'on utilise les métaux ou les oxydes du groupe du platine en une petite quantité. De plus, on peut réduire le potentiel électrique de la production d'hydrogène d'environ 0,2 à 0,5 V. Comme ces métaux et oxydes du groupe du platine sont coûteux et qu'on obtient un effet suffisant lorsqu'ils ne sont présents que sur la couche superficielle, on préfère effectuer comme stade final le revêtement par pulvérisation avec les métaux ou oxydes du groupe du platine. De plus, on peut les appliquer selon des procédés tels que la galvanoplastie, le placage chimique,

le placage par dispersion, la pulvérisation cathodique, la vaporisation, la décomposition thermique ou le frittage, etc., après formation de la couche de tungstène ou de carbure de tungstène formée par pulvérisation précédemment décrite.

- 5 La couche formée par pulvérisation de tungstène ou de carbure de tungstène et comprenant le métal ou l'oxyde du groupe du platine a de préférence une épaisseur d'environ 0,02 à 0,5 mm, de préférence de 50 à 100 µm. Si l'épaisseur est inférieure à environ 0,02 mm, les propriétés désirées ne peuvent pas être obtenues car il devient difficile de former une couche de revêtement uniforme sur le substrat. De plus, si l'épaisseur dépasse environ 0,5 mm, la couche de revêtement peut se fissurer facilement, ce qui provoque une détérioration de la résistance à la corrosion.

On peut effectuer le revêtement par pulvérisation par revêtement à la flamme ou au plasma, en utilisant un appareil classique de revêtement par pulvérisation de poudres à l'état fondu. Le revêtement formé ainsi par pulvérisation peut en pratique être utilisé comme cathode dans des conditions modérément corrosives, car ces caractéristiques de cathode et sa durabilité sont améliorées dans une certaine mesure. Cependant, il est généralement inévitable qu'une couche formée par revêtement par pulvérisation présente de nombreuses ouvertures fines, et que l'électrolyte pénètre à travers les ouvertures fines et corrode le substrat métallique lors de l'emploi avec des électrolytes fortement corrosifs, en particulier ceux ayant un pH de 5 ou moins. A ce jour, on n'a pas obtenu de cathode suffisamment durable dans de tels électrolytes.

L'invention repose sur la découverte que la durabilité de la cathode est fortement améliorée par application, par imprégnation à la couche de revêtement formée par pulvérisation précédemment décrite, d'une résine fluorée résistant aux acides. Les résines fluorées résistant aux acides que l'on peut utiliser comprennent diverses résines connues, mais on préfère utiliser des résines fluorées composées de tétrafluoroéthylène, de fluorochloroéthylène ou de copolymère de tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène. Par imprégnation de la couche de revêtement formée par pulvérisation avec la résine fluorée résistant aux acides, on peut obturer les ouvertures fines de la couche de revêtement formée par pulvérisation

et empêcher ainsi très bien la corrosion du substrat métallique due à la pénétration de l'électrolyte.

De plus, il est nécessaire d'effectuer l'application par imprégnation de la résine précédemment décrite de telle sorte que les ouvertures fines soient suffisamment obturées, mais en laissant des parties apparentes de la substance à activité cathodique sans recouvrir complètement la surface à activité cathodique. L'application par imprégnation peut facilement être réalisée par application d'une quantité appropriée d'une dispersion de la résine fluorée précédemment décrite à la couche de revêtement formée par pulvérisation, par pulvérisation ou par application à la brosse puis chauffage à environ 300 à 400°C. De plus, l'application par imprégnation de la résine fluorée peut être obtenue selon un procédé de polymérisation avec plasma, un procédé de revêtement par pulvérisation avec plasma, un procédé de vaporisation sous vide, un procédé d'électrophorèse ou un procédé consistant simplement à frotter la résine pour la faire pénétrer dans la couche de revêtement.

Il est nécessaire d'appliquer la résine fluorée résistant aux acides précédemment décrite, à raison d'environ 1 g/m² ou plus, à la surface extérieure de la couche de revêtement formée par pulvérisation pour l'imprégnier. Si la quantité est inférieure à environ 1 g/m², l'effet d'amélioration de la résistance à la corrosion n'est pas suffisamment obtenu car la consommation de la cathode s'accroît rapidement. D'autre part, si la quantité de la résine à appliquer par imprégnation est accrue, la résistance à la corrosion est remarquablement améliorée, mais l'importance de la surface à activité cathodique apparente diminue et le potentiel électrique de production d'hydrogène s'accroît progressivement. Par conséquent, il est nécessaire d'appliquer la résine fluorée en une quantité telle que des portions apparentes demeurent sur la surface extérieure de la substance à activité cathodique, comme précédemment décrit.

La cathode de l'invention peut être utilisée non seulement pour des systèmes unipolaires, mais également du côté cathodique, de systèmes multipolaires.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLE 1

A une tige de titane ayant un diamètre de 3 mm
 5 et une longueur de 20 cm, on applique par revêtement par pulvérisation avec un plasma, dans les conditions indiquées dans le tableau 2 ci-dessous, une poudre de carbure de tungstène à 12 % de cobalt du commerce (METCO 72F-NS) indiquée dans le tableau 1 comme composition n° 4, pour obtenir une couche formée par pulvérisation
 10 ayant une épaisseur de 0,1 mm

T A B L E A U 2

Conditions de la formation par pulvérisation d'un revêtement de carbure de tungstène

Courant de l'arc électrique	500 A
15 Tension de l'arc électrique	75 V
Quantité de gaz opératoire fournie	Ar : 40 l/min, H ₂ : 6 l/min
Quantité de poudre fournie	2,7 kg/h
Distance du revêtement formé par pulvérisation	90 mm

Après avoir plongé la matière revêtue par pulvérisation ainsi obtenue dans une dispersion de résine de tétrafluoroéthylène, pendant 1 min, on chauffe la matière à 330°C pendant 30 min. On prépare la dispersion indiquée ci-dessus par addition de 1 partie d'eau à 1 partie de Polyflon Dispersion D - 1 (nom commercial, produit par Daikin Kogyo Co ; teneur en polymère : 60%).
 25 Après chauffage, la quantité de résine appliquée par imprégnation est d'environ 10 g/m². Lorsqu'on examine avec un micro-analyseur à rayons X (Hitachi X-560), la distribution du fluor élémentaire sur la surface de l'échantillon obtenu, on constate que la surface extérieure est partiellement imprégnée. Lorsqu'on mesure le potentiel électrique à 25°C dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ayant une concentration de 150 g/l en utilisant l'échantillon décrit ci-dessus comme cathode, on constate que le potentiel électrique de production d'hydrogène est inférieur de 140 mV à celui d'une électrode de graphite utilisée de façon semblable. De plus, lorsqu'on

effectue une électrolyse à 60°C, dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ayant une concentration de 150 g/l avec une densité de courant de 0,5 A/cm² pendant 200 h en utilisant la cathode décrite ci-dessus, on n'observe aucune consommation de la cathode.

- 5 Au contraire, la consommation de la cathode sans imprégnation par la résine est de 60 g/m² dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus. On voit donc que la durabilité de la cathode de l'invention est remarquablement améliorée.

EXEMPLE 2

- 10 A une plaque d'alliage de nickel (nom commercial : Hastelloy ; Mo 28 % - Fe 5 % - Ni restant) mesurant 30 mm x 30 mm x 2 mm, on applique par revêtement par pulvérisation avec un plasma de la poudre de tungstène du commerce (METCO 61-FNS) dans les conditions insiquées dans le tableau 3 ci-dessous pour produire une couche de 15 revêtement formée par pulvérisation ayant une épaisseur de 0,1 mm

T A B L E A U 3

Conditions de formation d'un revêtement de tungstène par pulvérisation

Courant de l'arc électrique	500 A
20 Tension de l'arc	7,5 V
Quantité de gaz opératoire fournie	N ₂ 40 l/min H ₂ 6 l/min
Quantité de poudre fournie	5 kg/h
Distance du revêtement formé par pulvérisation	100 mm

- 25 On applique ensuite une résine de tétrafluoro-éthylène à raison de 15 g/m² par imprégnation en utilisant la même dispersion et le même procédé que dans l'exemple 1 pour produire une cathode.

- Le potentiel électrique de cette cathode à 25°C
30 dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 130 g/l est inférieur de 30 mV à celui d'une électrode de graphite utilisée de façon semblable. De plus, lors d'une électrolyse à 50°C dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 150 g/l avec une densité de courant de 0,2 A/cm², on n'observe pas de consommation de la cathode après

1000 h. A titre comparatif, la consommation de la cathode sans résine fluorée est de 50 g/m².

EXEMPLE 3

On applique une poudre préparée par addition
 5 de 5 % en poids d'oxyde de ruthénium ayant une taille des particules d'environ 2 µm à 5 µm à une poudre de tungstène pour revêtement par pulvérisation comme décrit dans l'exemple 2 et, en mélangeant suffisamment le mélange, on l'applique au même type de substrat que décrit dans l'exemple 2 par revêtement par pulvérisation avec un plasma dans les mêmes conditions que celles indiquées dans le tableau 3 de l'exemple 2 pour produire une couche de revêtement formée par pulvérisation ayant une épaisseur de 10 µm. De plus, on applique une résine de tétrafluoroéthylène à raison de 5 g/m² par imprégnation en utilisant la même dispersion et le même
 10 procédé que dans l'exemple 1. Lorsqu'on effectue les mêmes mesures et le même essai d'électrolyse que dans l'exemple 2, le potentiel électrique de production d'hydrogène est inférieur de 240 mV à celui du graphite utilisé de façon semblable et on n'observe aucune consommation de la cathode. Avec la cathode comparative, sans
 15 traitement par la résine fluorée, la consommation est de 40 g/m².

EXEMPLE 4

Sur une surface d'une couche formée par revêtement par pulvérisation de tungstène préparée de la même façon que dans l'exemple 2, on forme une couche de revêtement de palladium
 25 épaisse d'environ 1 µm par dépôt à partir d'une solution dans les conditions suivantes : chlorure de palladium et d'ammonium : 6,25 g/l, chlorure d'ammonium : 10 g/l ; pH 0,1 - 0,5 ajusté avec de l'acide chlorhydrique, ; température : 25°C et densité du courant : 1 A/dm².

Ensuite, on applique un copolymère de tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène (rapport molaire environ 1/1)
 30 à raison de 10 g/m² par imprégnation en utilisant le même procédé que dans l'exemple 1.

Le potentiel électrique de production d'hydrogène de la cathode obtenue, dans les mêmes conditions d'évaluation que
 35 dans l'exemple 2, est inférieur de 270 mV à celui du graphite utilisé de façon semblable et on n'observe aucune consommation de la cathode.

2513272

10

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

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

1 - Cathode pour l'électrolyse de solutions acides, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un substrat métallique conducteur de l'électricité,
- 5 • une couche de revêtement formée par pulvérisation d'une matière à activité cathodique contenant du tungstène, du carbure de tungstène ou un de leurs mélanges à raison de 10% en poids, ou plus, sur ledit substrat et
- 10 • une couche de revêtement formée par imprégnation de 1 g/m² ou plus d'une résine fluorée résistant aux acides sur la surface extérieure de ladite couche formée par revêtement par pulvérisation de matière à activité cathodique.

2 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit substrat métallique conducteur de l'électricité est un substrat de titane, de tantal, de niobium, de zirconium ou d'un de leurs alliages.

3 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit substrat métallique conducteur de l'électricité est un substrat de nickel ou d'un alliage de nickel.

20 4 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche formée par revêtement par pulvérisation est constituée d'environ 10 à 99,9% en poids de tungstène, de carbure de tungstène ou d'un de leurs mélanges, et d'environ 0,1 à 90% en poids d'au moins un élément choisi parmi le cobalt, le nickel, le chrome, le molybdène, le bore et le carbone.

25 5 - Cathode selon l'une des revendications 1 ou 4, caractérisée en ce que ladite couche formée par revêtement par pulvérisation est constituée d'environ 0,01 à 10% en poids d'au moins un élément choisi parmi le platine, le ruthénium, l'iridium, le palladium, le rhodium et leurs oxydes.

30 6 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche formée par revêtement par imprégnation comprend une résine de tétrafluoroéthylène.

35 7 - Procédé pour produire une cathode pour l'électrolyse de solutions acides, caractérisé en ce qu'il comprend :

- . la formation d'une couche formée par revêtement par pulvérisation d'une matière à activité cathodique sur un substrat métallique conducteur de l'électricité, par pulvérisation d'une poudre contenant environ 10% en poids ou plus de tungstène, de carbure de tungstène ou d'un de leurs mélanges;
- 5 . imprégnation de la surface extérieure d'une couche de revêtement avec une résine fluorée résistant aux acides, à raison d'environ 1 g/m² ou plus de façon à laisser des portions apparentes de ladite matière à activité cathodique;
- 10 . chauffage de ladite matière ainsi produite et . solidification de ladite résine sur ladite matière.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite couche de revêtement est formée par revêtement par pulvérisation avec un plasma ou revêtement par pulvérisation avec 15 une flamme.

9 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit procédé comprend le revêtement de ladite couche revêtue par pulvérisation avec au moins un métal du groupe du platine ou un oxyde correspondant.