



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 004 236  
A2

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 79400139.6

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 25 B 11/10

(22) Date de dépôt: 06.03.79

(30) Priorité: 13.03.78 FR 7807093

(43) Date de publication de la demande:  
19.09.79 Bulletin 79/19

(44) Etats contractants désignés:  
BE CH DE GB IT LU NL SE

(71) Demandeur: RHONE-POULENC INDUSTRIES  
22, avenue Montaigne  
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: Bouy, Pierre  
36, boulevard Sadi Carnot  
F-95880 Enghien/Les/Bains(FR)

(72) Inventeur: Ravier, Dominique  
21bis, rue Jean Leclair  
F-75017 Paris(FR)

(74) Mandataire: Champ, Roger et al,  
RHONE POULENC Service Brevets Chimie et Polymères  
B.P. 753  
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

(54) Electrode pour électrolyse.

(57) L'invention concerne une électrode comprenant un substrat de métal valve et une surface active sans métaux précieux.

Cette surface active comprend de l'oxyde de cobalt et un composé oxygéné ou hydrogéné du titane dans lequel ce métal a une valence inférieure à 3.

L'électrode de l'invention est destinée notamment à être utilisée comme anode dans l'électrolyse du chlorure de sodium.

EP 0 004 236 A2

L'invention concerne des électrodes pour électrolyse, en particulier de chlorure de sodium, dont le revêtement est constitué par des composés du cobalt et du titane.

On sait que depuis une vingtaine d'années, les anodes métalliques sont employées de plus en plus couramment pour l'électrolyse du chlorure de sodium, aussi bien dans les cellules à mercure que dans les cellules à diaphragme ou membrane et tant pour la production de chlore et de soude que pour celle de dérivés oxygénés tels que les chlorates. Les anodes utilisés industriellement comprennent généralement un substrat, généralement de titane, recouvert de métaux du groupe du platine ou de leurs oxydes en mélange éventuellement avec des oxydes d'autres métaux et notamment de titane sous forme rutile ; lequel oxyde se forme par ailleurs *in situ* lors de l'électrolyse. L'emploi de métaux précieux entraîne des investissements élevés lors du montage d'usines ; de plus, la consommation de ces métaux, bien que faible en poids, atteint une valeur non négligeable par rapport à la valeur des produits de l'électrolyse. Il est donc fort compréhensible que de nombreuses recherches aient été effectuées pour substituer des composés de métaux non précieux aux métaux du groupe du platine. Parmi ces composés, l'oxyde de cobalt a été mentionné par exemple dans les brevets des Etats-Unis n° 3 399 966 et 3 977 958. On ne connaît pas de publication sur le développement industriel de telles électrodes, ce qui montre qu'elles ne donnent pas pleinement satisfaction dans la production industrielle du chlore notamment.

Il a maintenant été trouvé que l'on pouvait réaliser des électrodes ne comprenant pas de métaux précieux mais seulement des

composés de prix modéré et d'obtention facile dans des revêtements ayant une excellente tenue, lors de l'électrolyse des chlorures alcalins.

5 L'invention concerne une électrode pour électrolyse, notamment du chlorure de sodium, constituée d'un substrat de métal valve et d'un revêtement comprenant de l'oxyde de cobalt, caractérisée en ce que l'oxyde de cobalt correspond à la formule  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  dans laquelle x est compris entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$  et en ce  
10 que le revêtement comporte également un composé de titane et d'au moins d'un élément du groupe formé par l'oxygène et l'hydrogène, la valence du titane dans ce composé étant inférieure à 3.

Le composé du titane peut être un oxyde de formule  $\text{Ti O}_x$  dans laquelle formule x est compris entre 0,45 et 1,2 et de préférence entre 0,9 et 1,1. Ce peut être également un hydrure de formule  $\text{Ti H}_x$  dans laquelle formule x est compris entre 0,1 et 2 et de préférence entre 1,8 et 2. Ces composés, dans lesquels le titane a une valence inférieure à sa valence maximale, révèlent une meilleure conductibilité. On peut également utiliser comme  
20 composés de titane, le corps correspondant à la formule  $\text{Ti O}_x\text{H}_y$  dans laquelle x est compris entre 2 et 1 et y est compris entre 0 et 0,1. Ces composés sont décrits notamment dans "Transaction of the Metallurgical Society of AIME Vol. 224 Octobre 1962 p.928-935.

25 L'oxyde de cobalt est obtenu de préférence par décomposition thermique de nitrate de cobalt notamment  $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , sous balayage d'air à une température de 200 à 600° C mais de préférence entre 300 et 400° C.

Le substrat est un métal valve c'est-à-dire du titane, du  
30 tantale, du molybdène, du zirconium, du niobium ou du tungstène. Le titane est le substrat préféré ; il peut être sous forme de plaque métallique lisse, de toile ou obtenu par frittage de pou-  
dre.

35 L'oxyde ou l'hydrure de titane peut être préalablement déposé sur le substrat en contact direct avec lui. Ces composés du titane peuvent également être déposés sur le substrat en même temps que l'oxyde de cobalt ; ils sont alors dispersés dans la couche de cet oxyde.

La quantité d'oxyde de cobalt déposée est de préférence de 15 à 40 milligrammes par centimètre carré. Une quantité supérieure peut être utilisée mais cela n'a pas d'effet bénéfique. Dans le cas où un dépôt préalable d'oxyde ou d'hydrure de titane a été fait sur le substrat, il est nécessaire, pour une marche satisfaisante de l'électrode, qu'au moins une face du substrat soit recouverte sur au moins 5 % de sa surface par ce composé ; l'épaisseur de la couche de composé de titane est supérieure à 0,5 microns.

Dans le cas de dépôt direct sur un substrat de métal valve d'un mélange de composés de titane et de cobalt, le rapport atomique Ti/Co doit être compris entre 0,6 et 20 et de préférence entre 6 et 11. Ces dernières valeurs ne sont donc pas impératives mais il s'avère que pour un rapport inférieur à 6, il y a dérive de la tension après quelques centaines d'heures d'électrolyse du chlorure de sodium dans les conditions industrielles habituelles, en utilisant ces électrodes, tandis que l'adhérence du revêtement est mauvaise lorsque le rapport dépasse 11.

Le dépôt préalable de sous-oxyde de titane sur un substrat de titane est décrit dans la demande de brevet français publiée n° 2 259 921. L'hydrure peut être également formé in situ par hydruration de titane massif ou poreux. Le dépôt de ces composés en même temps que celui de l'oxyde de titane peut être effectué avantageusement en mettant en suspension le sous-oxyde ou l'hydrure de titane préalablement préparé, dans une solution de sel de cobalt. Le substrat est enduit de cette suspension puis séché et enfin chauffé à une température permettant la décomposition du sel en oxyde. Cette opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à obtention du poids désiré de cobalt et de titane : la proportion de composé de titane dans la solution de sel de cobalt est évidemment choisie en conséquence. Le sel de cobalt préféré est le nitrate qui est décomposé à une température de 200 à 600° C et de préférence de 300 à 400° C sous balayage d'air, qu'il soit déposé seul ou avec le composé de titane.

L'oxyde de titane dont la granulométrie est de préférence de 0,5 à 20 microns, peut être préparé séparément, ou déposé directement sur le substrat préalablement décapé et lavé, à l'aide

d'un chalumeau à plasma soit à partir du dioxyde avec, comme gaz vecteur et formateur du plasma, un mélange d'hydrogène et d'argon, soit à partir de poudre de titane avec un mélange d'oxygène et 5 d'argon, soit à partir d'un mélange de dioxyde de titane et/ou d'hydrure avec un plasma d'argon. La méthode décrite dans la demande de brevet français citée ci-dessus pour former le sous-oxyde sur le substrat peut être utilisée pour le former séparément.

L'hydrure de titane peut être préparé et déposé par des procédés très divers tels que ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis 2 401 326 ou 3 732 157. On peut également former l'hydrure par voie chimique dans une solution d'acide chlorhydrique de 4 à 13 N ou par voie électrochimique. On peut également réduire le bioxyde de titane par des éléments tels que le magnésium 15 ou le carbone en présence d'hydrogène ou par un hydrure tel que celui de calcium.

Les analyses effectuées notamment par rayons X ont montré que les revêtements de l'invention étaient effectivement un mélange d'oxyde de cobalt de composition voisine de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de 20 sous-oxyde ou d'hydrure de titane ; la présence notable de composé mixte de ces deux métaux n'a jamais été observée.

Cette présence d'un simple mélange confère à l'invention un caractère d'autant plus surprenant que l'expérience a montré qu'un substrat de métal valve revêtu de l'oxyde de cobalt seul ne 25 durait que quelques centaines d'heures tandis que ce même substrat revêtu d'un quelconque oxyde ou d'hydrure de titane ne possédait pas de propriétés électrochimiques acceptables pour l'électrolyse du chlorure de sodium. La tenue remarquable dans une telle électrolyse pendant plusieurs milliers d'heures et sous 30 des densités de courant élevées, jointe à la simplicité et à la modicité du coût de ces électrodes apportent un progrès notable dans le domaine de l'électrolyse.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans les exemples ci-dessous donnés aux seules fins d'illustration de l'invention.

35 Exemple 1 :

Un substrat constitué d'une plaque de titane fritté recouverte de sous-oxyde de titane sur une épaisseur de 1mm environ, tel que décrit dans la demande française publiée sous le n°

2 259 921, est enduite sur la couche d'oxyde, à l'aide d'un pinceau, d'une solution de nitrate de cobalt obtenue en dissolvant 1 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans 2 cm<sup>3</sup> de mélange à volume égal d'eau et d'alcool isopropylique. Ce substrat ainsi enduit est séché à l'étuve puis chauffé 10 minutes à 350° C dans un four sous balayage d'air. Cette suite d'opérations est répétée jusqu'à obtention de 37 mg d'oxyde de cobalt par cm<sup>2</sup>. La plaque ainsi revêtue est utilisée comme anode dans une cellule d'électrolyse à diaphragme contenant une saumure de Na Cl à 300 g/l dont le pH est 4,5 et la température 85° C. La tension par rapport à une électrode à calomel saturé (tension E.C.S.) mesurée après 3000 heures de marche est 1077 mV. sous une densité de courant de 25 A/dm<sup>2</sup>. Sous une densité de courant de 200 A/dm<sup>2</sup> après 600 h de marche, on n'a observé aucune dégradation de l'électrode.

Exemple 2 :

On dépose sur une plaque de titane préalablement sablée et lavée, une solution de 1 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans 1 cm<sup>3</sup> d'eau et 1 cm<sup>3</sup> d'alcool isopropylique dans laquelle est mise en suspension une poudre de Ti Ox ( $x = 1$  env.) de granulométrie comprise entre 0,5 et 20 microns. Le rapport atomique Ti/Co dans cette suspension est de 6. Le traitement de la plaque enduite est effectué selon le processus décrit dans l'exemple 1 et cette plaque est utilisée comme électrode également dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple précédent (densité de courant 25 A/dm<sup>2</sup>). La quantité d'oxyde de cobalt déposée est de 27 mg/cm<sup>2</sup>). La tension E.C.S. mesurée après 957 heures de marche est 1090 mV.

Exemple 3 :

30 On procède comme dans l'exemple précédent en remplaçant l'oxyde par de l'hydrure Ti H<sub>x</sub> ( $x = 1,9$ ) avec différents rapports Ti/Co. Le poids d'oxyde de cobalt est 37 mg/cm<sup>2</sup>.

Les résultats obtenus dans une électrode avec les conditions des exemples précédents sont donnés dans le tableau 1.

0004236

6

Tableau 1 :

Rapport atomique Ti/Co	Durée de l'essai en heures	Tension E.C.S. en millivolts
10	1100	1095
6	1870	1165
3	750	1115
1	820	1152

REVENDICATIONS

1. Electrode sans métal précieux pour électrolyse notamment de chlorure de sodium, constituée par un substrat de métal valve 5 et un revêtement contenant de l'oxyde de cobalt caractérisée en ce que l'oxyde de cobalt correspond à la formule  $\text{Co}_{3-x} \text{O}_4$  dans laquelle formule x est compris entre 0,1 et 0,01 et en ce que le revêtement comporte essentiellement l'oxyde de cobalt et un composé de titane et d'un élément pris dans le groupe formé par 10 l'hydrogène et l'oxygène, la valence du titane dans ce composé étant inférieure à 3.
2. Electrode selon 1 caractérisée en ce que le composé de titane est un oxyde de formule  $\text{Ti}_x \text{O}$  dans laquelle formule x est compris entre 0,45 et 1,2 et de préférence entre 0,9 et 1,1.
- 15 3. Electrode selon 1 caractérisée en ce que le composé de titane est un hydrure de formule  $\text{Ti}_x \text{H}_y$  dans laquelle formule x est compris entre 0,1 et 2 et de préférence entre 1,8 et 2.
4. Electrode selon 1 caractérisée en ce que la quantité d'oxyde de cobalt est de 15 à 40 mg/cm<sup>2</sup>.
- 20 5. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oxyde de cobalt mis en oeuvre est le produit obtenu par décomposition thermique de nitrate de cobalt.
6. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé de titane constitue une couche au contact direct du substrat de métal valve.
- 25 7. Electrode selon l'une quelconque des revendications de 1 à 4 caractérisée en ce que le composé de titane est dispersé dans la couche d'oxyde de cobalt.
- 30 8. Electrode selon la revendication 7 dans laquelle le rapport du nombre d'atome de titane sur celui de cobalt dans le revêtement est compris entre 0,6 et 20 et de préférence entre 6 et 11.