

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 459 298

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 15750

(54)

Electrode activée à base de nickel et son utilisation notamment pour l'électrolyse de l'eau.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 B 11/06, 1/04.

(22)

Date de dépôt..... 18 juin 1979, à 9 h.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

(71)

Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72)

Invention de : Michel Prigent et Lucien Martin.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

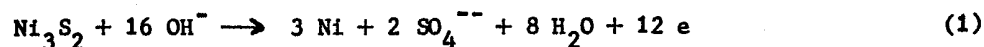
(74)

Mandataire :

La présente invention se rapporte à des électrodes utilisables notamment pour l'électrolyse de l'eau en présence d'électrolyte aqueux alcalin, ou d'une manière plus générale dans tout procédé d'électrolyse en milieu aqueux alcalin nécessitant l'usage d'électrodes activées par un catalyseur. Ces électrodes sont
 5 plus particulièrement adaptées au fonctionnement comme électrodes négatives (cathodes) pour le dégagement de l'hydrogène, mais peuvent également servir comme électrodes positives (anodes) pour le dégagement de l'oxygène.

L'art antérieur

On a mentionné antérieurement l'utilisation d'électrodes recouvertes par des
 10 alliages nickel-soufre massifs obtenus par galvanoplastie (cf. brevets allemands n° 411528 et 414969). Ces électrodes permettent une réduction des surtensions pour le dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène dans le cas de l'électrolyse de l'eau en présence d'électrolyte aqueux alcalin. Elles présentent toutefois l'inconvénient d'avoir une durée de vie limitée et de se désagréger
 15 lentement en fonction du temps. Cette détérioration provient du départ du soufre en solution, en particulier par l'une des réactions suivantes :



On peut calculer à partir des fonctions thermodynamiques de Ni_3S_2 massif
 20 que la réaction (1) est possible de la gauche vers la droite pour des potentiels électrochimiques supérieurs à + 0,248 volt (par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène à pH = 14) ce qui est réalisé lors du dégagement d'oxygène qui a lieu pour des potentiels supérieurs à 1,23 volt.

On peut de même calculer que la réaction (2) aura lieu de la gauche vers la
 25 droite avec Ni_3S_2 massif pour des potentiels inférieurs à - 0,15 volt ce qui est également réalisé pour le dégagement de l'hydrogène compte tenu des surtensions.

Au cours du fonctionnement de l'électrode la couche catalytique d'alliage nickel-soufre se transforme progressivement en une couche de nickel divisé (ou d'oxyde de nickel) peu adhérente sur le support.

30 On a également proposé l'usage d'électrodes comportant du nickel très finement divisé (nickel de Raney) obtenu par attaque d'alliages nickel-aluminium (cf. par exemple brevet Fr n° 729357). Des électrodes de ce type peuvent être obtenues par frittage de mélanges de poudres de nickel et d'alliage nickel-aluminium (cf. JUSTI, R.W. et WINSEL, A.W. ; J. Electrochem. Soc. 108, 11,

1073-1079, 1961). ou bien par projection au chalumeau à plasma de particules d'alliage nickel-aluminium en fusion sur un support métallique et en dissolvant ensuite l'aluminium de l'alliage par une attaque alcaline (cf. brevet américain n° 3.637.437). Ces électrodes permettent également d'abaisser les surtensions pour le dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène dans le cas de l'électrolyse de l'eau avec électrolyte alcalin. Le catalyseur à base de nickel de Raney présente toutefois l'inconvénient de se charger fortement en hydrogène lors de sa préparation et/ou de son fonctionnement comme cathode et d'être alors pyrophorique (oxydation très exothermique en cas d'exposition à l'air). Ce catalyseur présente également l'inconvénient de catalyser la réaction $H_2 + O_2$ et d'être la cause de réactions explosives en cas de mélange accidentel de l'hydrogène et de l'oxygène dans l'électrolyseur.

L'invention

L'électrode à faible surtension selon l'invention ne présente pas les inconvénients des électrodes connues à base de sulfures de nickel massifs ou bien des électrodes à base de nickel très divisé du type nickel Raney. Elles présentent en effet une grande sécurité d'emploi et une excellente stabilité dans le temps.

Les électrodes selon l'invention sont recouvertes par une couche catalytique destinée à diminuer les surtensions et par conséquent à réduire la consommation spécifique d'énergie électrique. Il a été découvert que le dépôt, sur un substrat conducteur de l'électricité, d'un revêtement de nickel finement divisé dont la surface est traitée pour y fixer une faible quantité de soufre superficiel permet d'obtenir une électrode à faible surtension. D'autres revêtements peuvent être obtenus selon l'invention en remplaçant le revêtement de nickel pur finement divisé appliqué sur les électrodes par un revêtement à base de nickel contenant entre 0 et 80% de Fe, Co, Cr ou Mn et/ou entre 0 et 15% de Mg, Al, Si, Ti, V, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, La, Ta, W, Pb ou Bi, par rapport au nickel du revêtement.

Sans vouloir être lié par une explication du phénomène observé, on pense que le soufre est présent à la surface du nickel à l'état adsorbé ou bien à l'état combiné sous forme d'un sulfure de nickel bidimensionnel adsorbé (cf.

M. PERDEREAU. Comptes Rendus 267, 1288, 1968). Le poids de soufre ainsi déposé est habituellement faible, inférieur le plus souvent à 1% du poids du nickel. Ce soufre n'étant présent qu'en surface est plus fortement lié au nickel que le soufre des sulfures massifs et ne risque donc pas en passant en solution de détruire la solidité mécanique de la couche catalytique.

D'une manière générale, les électrodes de l'invention sont préparées en deux temps :

- a) on forme d'abord, sur un substrat conducteur de l'électricité, une couche de nickel divisé (ou mélange ou alliage divisé de nickel avec un ou plusieurs des autres métaux précités), puis,
- b) on soumet le produit de l'étape (a) à une sulfuration dans des conditions permettant l'adsorption superficielle de soufre.

- Une méthode préférée pour la préparation des électrodes selon l'invention consiste à appliquer sur un support métallique massif, par exemple sous forme de plaque pleine, fritté, toile ou grille, une couche d'alliage nickel-aluminium contenant de préférence entre 45 et 55% en poids de chacun des métaux par projection au chalumeau à plasma. L'application de cette couche d'alliage peut se faire en utilisant un alliage nickel aluminium préformé. On peut aussi procéder à une projection simultanée des deux métaux séparés ; un recuit à des températures comprises entre 200 et 800°C pendant, par exemple, 1 à 8 heures peut ensuite être pratiqué pour favoriser la formation de l'alliage entre le nickel et l'aluminium. Tout autre procédé permettant de former une couche d'alliage nickel aluminium sur l'électrode peut être utilisé. On peut par exemple former un film d'aluminium sur une surface de nickel par évaporation d'aluminium sous vide et procéder à un recuit ultérieur pour faire diffuser l'aluminium dans le nickel. On peut aussi procéder à un colaminage de feuilles de nickel et d'aluminium suivi d'un traitement thermique. L'épaisseur de la couche d'alliage nickel-aluminium pourra avantageusement être comprise entre 5 et 150 μ ou davantage et de préférence entre 20 et 80 μ .
- Cette couche d'alliage nickel-aluminium est ensuite soumise à une attaque chimique de type connu par une solution aqueuse de soude ou de potasse afin de dissoudre l'aluminium. Un mode opératoire préféré est le suivant : l'attaque est faite d'abord à froid avec une solution caustique diluée (par exemple 1 à 2N) jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. La concentration de la soude ou de la potasse est ensuite augmentée (6 à 10N) et la température est élevée jusqu'à 60 à 80°C.

- Des couches de nickel divisé convenant pour la fabrication d'électrodes selon l'invention peuvent être obtenues de façon analogue à partir d'alliages tels que nickel-magnésium, nickel-zinc, nickel-silicium, nickel-mercure que l'on met en oeuvre en utilisant des proportions convenables et que l'on active par des techniques telles que celles mentionnées par W.J. KIRKPATRICK (Catalysts from alloys of nickel and non-catalytic Metals - publication ICL-12 - The International Nickel Company Inc. New York USA 1948) et qui comprennent notamment

l'évaporation sélective, l'hydrolyse acide ou alcaline, la chloration sélective et l'oxydation.

D'autres formes de nickel divisé obtenues soit par agglomération de poudres de nickel provenant de la décomposition de nickel carbonyle, de la décomposition
5 et de la réduction de sels de nickel, par exemple le nitrate, le formiate, l'oxalate etc... soit par galvanoplastie ou par tout autre procédé, pourront être utilisées pour la fabrication des électrodes : l'essentiel est de déposer d'abord une couche de nickel puis le soufre, et non pas simultanément le nickel et le soufre comme dans la technique antérieure.

- 10 Dans le procédé selon l'invention la couche de nickel divisé obtenue par l'un des procédés ci-dessus est ensuite mise en présence de soufre ou d'un composé sulfuré susceptible de libérer du soufre au contact de la surface de nickel. Cette sulfuration peut être faite par le soufre au degré d'oxydation zéro en plaçant l'électrode dans une enceinte contenant des vapeurs de soufre. La tem-
15 pérature pour cette opération est avantageusement comprise entre 150 et 400°C et de préférence entre 200 et 300°C. On peut également utiliser le soufre élémentaire en solution dans un solvant organique, par exemple alcool éthylique, benzène, toluène, éther éthylique, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, phénol, ou aniline. Le traitement se fera de préférence en immergeant l'élec-
20 trode dans le solvant à l'ébullition sous reflux.

Le soufre au degré d'oxydation -2 peut aussi être utilisé en partant par exemple de H_2S gazeux ou dissous ou d'un sulfure ou polysulfure minéral ou organique en solution.

- Le traitement par H_2S gazeux peut être fait à température modérée, par exemple
25 à 0-200°C, de préférence 0-50°C, de préférence avec un gaz dilué contenant, par exemple, entre 0,01 et 10% en volume de H_2S dans un gaz inerte (azote, hélium, argon) ou réducteur (hydrogène). On évitera un traitement trop sévère qui aboutirait à une sulfuration excessive. Un traitement thermique sous vide partiel ou sous gaz inerte ou réducteur pourra dans certains cas être avantageux pour
30 stabiliser la couche de sulfure ; une certaine pression partielle d' H_2S pourra être maintenue pendant cette opération.

- L'hydrogène sulfuré pourra également être utilisé en solution dans un sol-
vant, par exemple l'eau, le sulfure de carbone ou l'alcool. Le sulfure d'am-
monium ou les sulfures des métaux alcalins peuvent aussi être utilisés. Comme
35 dans le cas de la sulfuration par H_2S gazeux un traitement thermique sous vide partiel ou sous gaz inerte ou réducteur pourra éventuellement être effectué pour stabiliser la couche de sulfure.

- Une autre méthode pour sulfurer la surface du nickel pourra consister en un traitement par une solution aqueuse d'un thiosulfate après la dissolution de
40 l'aluminium de l'alliage Raney.

Une autre méthode consiste à traiter le nickel divisé par une solution de composé organique du soufre, par exemple, mercaptan, disulfure, thiourée, thioacétamide ou analogues.

D'autres méthodes de fixation de soufre par adsorption sont connues des spécialistes de la catalyse.

Exemple 1 (comparatif). Une grille de nickel de 4 x 4cm est découpée dans une tôle de métal déployé 4,5 x 100 x 30 (1er chiffre : distance entre 2 perforations en mm ; 2ème chiffre : largeur des lanières en $\frac{1}{100}$ de mm ; 3ème chiffre : épaisseur de la tôle en $\frac{1}{100}$ de mm).

10 Cette grille est tout d'abord sablée, dégraissée, puis décapée électrolytiquement. Elle est ensuite utilisée comme cathode dans un bain ayant les caractéristiques suivantes :

	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 g/l
15	NH_4Cl	50 g/l
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	50 g/l
	H_3BO_3	30 g/l
	NaCH_3CO_2	15 g/l
	pH	4,5
20	température	35-40°C

L'électrolyse est faite avec une densité de courant de $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$. Un dépôt d'alliage nickel-soufre de 30 mg.cm^{-2} est obtenu au bout de 2 heures. L'analyse de ce dépôt montre qu'il contient 18% en poids de soufre.

Cette électrode est ensuite utilisée comme cathode pour l'électrolyse de l'eau à 160°C dans KOH à 33% sous 22 bars. L'anode est une grille de nickel déployé similaire sans activation catalytique. Ces deux électrodes sont pressées de part et d'autre d'un diaphragme en amiante (amiante Ferlam 844).

L'évolution de la tension de cellule obtenue avec cette électrode en fonction du temps est indiquée dans le tableau I. On voit qu'une telle électrode présente une surtension relativement élevée et qui croît rapidement au cours du temps. Après 1500 heures de fonctionnement l'électrode est démontée pour examen. Le dépôt catalytique a disparu par endroits ; ailleurs il est devenu très friable et s'élimine facilement.

Exemple 2 (comparatif). Une grille de nickel similaire à celle utilisée dans l'exemple 1 est sablée puis recouverte par une couche d'alliage nickel-aluminium par projection au chalumeau à plasma. La quantité d'alliage déposée est

de 47 mg/cm². Après un recuit de 4 heures sous gaz inerte (azote) à 400°C cette électrode est plongée dans un bain de potasse caustique 2N. Lorsque le dégagement d'hydrogène a presque cessé, la solution de potasse est remplacée par une solution 8N et la température du bain est augmentée progressivement jusqu'à

5 70°C.

Après lavage à l'eau distillée cette électrode est utilisée pour l'électrolyse de l'eau dans les mêmes conditions que dans l'exemple n°1.

L'évolution de la tension de cellule obtenue avec cette électrode en fonction du temps est indiquée dans le tableau I.

10 Après 250 heures de fonctionnement un retour d'air dans le compartiment cathodique a entraîné une explosion au niveau de la cathode qui a été détériorée.

Un second essai effectué avec une électrode similaire s'est également terminé par une explosion après 375 heures de marche à la suite d'une légère fuite de gaz entre compartiments au niveau du diaphragme.

15 Exemple 3 (selon l'invention). Une grille de nickel est activée de la même manière que dans l'exemple 2. Après attaque de l'aluminium par la potasse l'électrode est lavée puis plongée pendant 10 minutes dans une solution aqueuse d'un tampon acide acétique-acétate à pH = 4,5 saturé d'H₂S à température ambiante. L'électrode est ensuite lavée à l'eau distillée, séchée à l'étuve à 80°C puis
20 chauffée pendant 2 heures sous azote à 280°C.

Après ce dernier traitement l'électrode est utilisée pour l'électrolyse de l'eau dans les mêmes conditions que dans les exemples 1 et 2. L'évolution de la tension de la cellule que l'on mesure en fonction du temps est indiquée dans le tableau I. On constate que la surtension est faible et évolue peu au cours du
25 temps.

Aucune réaction explosive entre l'oxygène et l'hydrogène n'est observée au cours de cet essai d'endurance, malgré plusieurs détériorations du diaphragme en amiante ayant nécessité son remplacement. A la fin de l'essai l'examen de l'électrode montre que la couche catalytique est toujours présente et que son
30 adhérence reste bonne.

Exemple 4 (selon l'invention). Une grille de nickel similaire à celle utilisée dans l'exemple 1 est découpée par sablage puis recouverte par une couche d'un alliage de composition pondérale (Al 49% ; Ni 17% ; Co 31% ; Ti 3%) par projection au chalumeau à plasma d'un mélange mécanique de poudres de composition
35 (Al 47% , Ni 45%, Ti 8%) et (Al 50% Co 50%). La quantité d'alliage déposée est de 45 mg/cm². Après un recuit de 4 heures sous gaz inerte (azote) à 400°C, cette électrode est activée de la même manière que dans l'exemple 3 et testée pour l'électrolyse de l'eau dans les mêmes conditions. L'évolution de la tension de

cellule en fonction du temps est indiquée dans le tableau I. On constate que la surtension est faible et n'évolue que faiblement au cours du temps. Aucune réaction explosive entre l'oxygène et l'hydrogène n'est observée. A la fin de l'essai, l'examen de l'électrode montre que la couche catalytique n'a pas été détériorée.

TABLEAU I

Electrolyse de l'eau dans KOH à 33% - 160°C - 22 bars - 1A.cm⁻²

Tension de cellule en fonction du temps (volts)

	Temps (heures)	Sans activation	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
5	0	1,97	1,80	1,74/1,75	1,72	1,68
	200	2,14	1,85	1,80/1,79	1,75	1,70
	500	2,19	1,95	Arrêt des essais à 250 et 375h suite à des ex- plosions	1,78	1,72
10	1000	2,18	2,15		1,78	1,72
	1500	2,19	2,18 ----- Arrêt de l'essai		1,79	1,74
15	2000	2,20			1,78	1,74
	2500	2,20			1,80	1,75
	3000	2,20			1,80	1,75

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

- 1/ Electrode activée à base de nickel, caractérisée en ce qu'elle est composée d'un substrat conducteur de l'électricité, recouvert de nickel divisé ou alliage métallique divisé renfermant du nickel, ledit nickel divisé ou alliage divisé étant lui-même superficiellement porteur de soufre.
- 5 2/ Electrode selon la revendication 1 dans laquelle l'alliage divisé est formé de nickel et d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le chrome, le manganèse, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le titane, le vanadium, le cuivre, le zinc, le zirconium, le niobium, le molybdène, l'étain, le lanthane, le tantale, le tungstène, le plomb et le bismuth.
- 10 3/ Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que :
- a) on forme, sur un substrat conducteur de l'électricité, une couche de nickel divisé ou d'alliage métallique divisé renfermant du nickel, puis
 - b) on soumet le produit de l'étape (a) à une sulfuration dans des conditions
- 15 permettant la fixation superficielle de soufre.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'étape (a) est réalisée en déposant sur le substrat, une couche d'alliage formé entre le nickel, seul ou associé à d'autres métaux, et un élément éliminable ultérieurement, et l'on élimine ensuite cet élément éliminable.
- 20 5/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, dans lequel le dépôt sur le substrat est réalisé par projection des métaux ou de l'alliage sur une épaisseur de 5 à 150 μ au moyen d'un chalumeau à plasma, suivie, le cas échéant, d'un recuit à une température permettant la formation de l'alliage.
- 6/ Procédé selon la revendication 4 ou 5, dans lequel l'élément éliminable est
- 25 l'aluminium, le silicium, le magnésium, le zinc ou le mercure.
- 7/ Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'élément éliminable est l'aluminium, et son élimination est réalisée par réaction avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium.
- 8/ Procédé selon la revendication 3, dans lequel la couche de nickel divisé ou
- 30 d'alliage divisé de nickel est réalisée par agglomération de poudre de nickel obtenue par décomposition du nickel carbonyle ou par décomposition et réduction de sels de nickel décomposables thermiquement.
- 9/ Procédé selon la revendication 3, dans lequel la couche de nickel divisé ou d'alliage divisé de nickel est réalisé par galvanoplastie.

- 10/ Procédé selon l'une des revendications 3 à 9, dans lequel l'étape (b) est réalisée par mise en contact avec du soufre ou avec un composé du soufre.
- 11/ Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'étape (b) est réalisée par mise en contact avec du soufre élémentaire.
- 5 12/ Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'étape (b) est réalisée par mise en contact avec une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène.
- 13/ Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'étape (b) est réalisée par mise en contact avec du sulfure d'hydrogène gazeux.
- 14/ Utilisation d'une électrode selon l'une des revendications 1 ou 2 ou obtenue selon l'une des revendications 3 à 13, dans un procédé électrochimique.
- 10 15/ Utilisation selon la revendication 14, dans l'électrolyse de l'eau.
- 16/ Utilisation selon la revendication 14 ou 15, l'électrode fonctionnant comme cathode.
- 17/ Electrode telle qu'obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 13.
- 15