(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 538 005**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **82 21390**

(51) Int Cl³ : C 25 B 11/06, 1/04, 1/46.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 17 décembre 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 22 juin 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *SOLVAY & CIE (Société Anonyme).* — BE.

(72) Inventeur(s) : Edgard Nicolas et Louis Merckaert.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) Cathode pour la production électrolytique d'hydrogène et son utilisation.

(57) Cathode pour la production électrolytique d'hydrogène ayant une surface active qui comprend un substrat de nickel et une couche de revêtement de dendrites de nickel ou de cobalt.

Cette cathode peut être utilisée dans une cellule d'électrolyse de saumure de chlorure de sodium.

FR 2 538 005 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Cathode pour la production électrolytique d'hydrogène et son utilisation

L'invention concerne une cathode pour la production électrolytique d'hydrogène, notamment dans une solution alcaline ainsi que son utilisation.

Dans les procédés d'électrolyse, on cherche généralement à réduire jusqu'à une valeur aussi faible que possible les potentiels des réactions électrochimiques aux électrodes. C'est particulièrement le cas dans les procédés d'électrolyse dans lesquels on produit de l'hydrogène gazeux à la surface active d'une cathode, tels que les procédés d'électrolyse de l'eau, de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

Les cathodes les plus couramment utilisées jusqu'à présent pour l'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses de chlorure de sodium ou de potassium ont généralement consisté en des plaques ou des treillis d'acier doux. Ces cathodes connues présentent en effet l'avantage d'une mise en oeuvre aisée et d'un faible coût. La surtension au dégagement d'hydrogène sur ces cathodes connues en acier est toutefois relativement élevée, ce qui grève le coût des procédés d'électrolyse. Les cathodes en acier présentent le désavantage supplémentaire d'être le siège d'une corrosion progressive au contact des solutions aqueuses concentrées d'hydroxyde de sodium, telles qu'elles sont généralement obtenues dans les cellules d'électrolyse à membrane à perméabilité sélective.

Diverses solutions ont été proposées pour diminuer la surtension au dégagement d'hydrogène des cathodes.

Ainsi, dans le brevet US-A-4 105 516 (PPG INDUSTRIES, INC.), on propose d'ajouter un composé d'un métal de transition à l'électrolyte en contact avec une cathode en acier doux, par exemple du chlorure de nickel ou de cobalt. Ce procédé connu entraîne une baisse appréciable de la tension d'électrolyse. Par contre, il

conserve le désavantage d'utiliser des cathodes en acier qui sont le siège d'une corrosion progressive pendant l'électrolyse.

Selon le brevet BE-A-864 880 (OLIN CORPORATION), on introduit des ions métalliques à faible surtension d'hydrogène dans le catholyte et on réalise le placage de ces ions, à l'état métallique in situ sur la cathode, pendant l'électrolyse. Dans ce procédé connu, on peut mettre en oeuvre n'importe quels ions métalliques à faible surtension d'hydrogène et la cathode peut être en cuivre, en acier ou en n'importe quel autre matériau approprié; des cathodes en cuivre sont toutefois spécialement conseillées, en association avec des ions de placage de métaux sélectionnés parmi le fer, le nickel, le chrome, le molybdène et le vanadium. Les cathodes en cuivre utilisées conformément à la forme d'exécution préférée de ce procédé connu présentent toutefois aussi le désavantage de subir une corrosion progressive en cours d'électrolyse. De plus, la surtension au dégagement d'hydrogène sur des cathodes en cuivre est généralement élevée et l'expérience a montré que, malgré le gain réalisé sur la surtension par l'addition des ions de placage au bain d'électrolyse, la tension globale d'électrolyse restait anormalement élevée.

Dans la demande de brevet EP-A-35 837 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), on décrit un procédé d'électrolyse dans lequel on met en oeuvre une cathode comprenant une couche de revêtement en fer alpha sur un substrat conducteur en acier doux, éventuellement revêtu d'une couche de nickel. Ce procédé connu présente le désavantage d'être mal adapté à l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium dans des cellules à membrane à perméabilité sélective, car le revêtement de fer alpha de la cathode y subit une corrosion rapide au contact des catholytes à haute teneur en hydroxyde de sodium. Il s'ensuit qu'en pratique, ce procédé connu permet seulement un faible gain sur la tension d'électrolyse, au prix d'une consommation importante de fer alpha qui risque de contaminer le catholyte.

L'invention vise à fournir une cathode utilisable notamment pour la production électrolytique d'hydrogène dans une solution alcaline, qui permette un gain sur la tension d'électrolyse, net-

tement supérieur aux gains que l'on peut obtenir avec les cathodes et les procédés connus décrits ci-avant, et qui n'en présente pas les inconvénients.

L'invention concerne dès lors une cathode pour la production électrolytique d'hydrogène, qui a une surface active qui comprend un substrat en nickel et une couche de revêtement de dendrites de nickel ou de cobalt.

Dans la cathode selon l'invention, les dendrites de la couche de revêtement sont des monocristaux de petites dimensions, présentant une structure ramifiée, très aérée, résultant de l'interruption de la croissance de germes cristallins (A. DE SY et J. VIDTS, "Traité de métallurgie structurale", 1962, N.I.C.I. et DUNOD, pages 38 et 39).

Le substrat en nickel peut avoir n'importe quelle forme appropriée avec la destination de la cathode. Il peut être, par exemple, une plaque pleine ou ajourée, un fil, un treillis ou un empilage de billes. Il peut présenter un état de surface lisse; un état de surface rugueux est toutefois préféré, car il se prête généralement à une meilleure adhérence de la couche de dendrites. Bien qu'il puisse être formé d'un bloc unitaire en nickel, le substrat en nickel est de préférence constitué par un film en nickel appliqué sur un support en un matériau meilleur conducteur de l'électricité que le nickel, par exemple en cuivre ou en aluminium. Dans cette forme de réalisation de l'invention, le film de nickel doit être imperméable aux électrolytes, lorsque le matériau utilisé pour le support sous-jacent est susceptible d'être dégradé au contact de ces électrolytes. Dans le cas d'un support en un matériau inerte vis-à-vis de ces électrolytes, le film de nickel peut être indifféremment imperméable ou perméable, un film imperméable étant toutefois préférable dans tous les cas. L'épaisseur à conférer au film en nickel dépend de divers paramètres, et notamment de la nature et de l'état de surface du support sous-jacent, et elle doit être au moins suffisante pour résister à un arrachage sous l'effet d'une dilatation thermique du support ou par érosion au contact de l'électrolyte. En pratique, dans le cas où le support est en

cuivre, on a obtenu de bons résultats avec des films de nickel d'épaisseur comprise entre 5 et 100 microns, plus spécialement entre 10 et 75 microns.

Il est souhaitable que la couche de revêtement de dendrites soit sensiblement uniforme sur le substrat en nickel et en quantité au moins égale à 0,0005 g par dm^2 d'aire du substrat, et de préférence supérieure à 0,0008 g par dm^2 d'aire du substrat. La valeur maximum admissible pour l'épaisseur de la couche de dendrites dépend de divers facteurs et elle est fixée notamment par l'intérêt de conserver une surface active homogène sur l'électrode et d'éviter une modification de la géométrie de la cathode. Une couche de dendrites d'épaisseur exagérée risque en effet d'être arrachée localement du substrat sous l'action de la turbulence créée par le dégagement d'hydrogène; dans le cas de cathodes ajourées, elle risque en outre de provoquer une obstruction mal contrôlée des ouvertures de la cathode. Pour ces motifs, il est souhaitable que la couche de revêtement de dendrites n'excède pas 25 g et de préférence 15 g par dm^2 d'aire du substrat. Des cathodes qui se sont révélées spécialement avantageuses sont celles dans lesquelles la couche de revêtement dendrites a un poids compris entre 0,001 et 10 g par dm^2 d'aire du substrat, les valeurs comprises entre 0,002 et 5 g et spécialement celles au moins égales à 1 g par dm^2 d'aire du substrat conduisant généralement aux meilleurs résultats.

Dans la cathode selon l'invention, la couche de revêtement de dendrites peut être réalisée par tout moyen approprié. Dans une forme de réalisation préférée de l'électrode selon l'invention, la couche de revêtement de dendrites est un dépôt électrolytique de nickel ou de cobalt, qui a été réalisé dans un électrolyte contenant des ions de nickel ou de cobalt, pendant que la cathode est le siège d'une réduction de protons. L'électrolyte est de préférence un électrolyte aqueux, plus particulièrement de l'eau, ou une solution aqueuse de chlorure ou d'hydroxyde de métal alcalin, contenant des ions de nickel ou de cobalt. De bons résultats ont été obtenus avec des solutions aqueuses d'hydroxyde de métal alcalin, en particulier d'hydroxyde de sodium, contenant de 20 à 35 % en

poids d'hydroxyde de métal alcalin et, de préférence, environ 30 % en poids d'hydroxyde de métal alcalin. La cathode est portée à un potentiel adéquat pour être le siège d'une réduction de protons.

Le choix du potentiel cathodique qu'il convient d'imposer à la cathode dépend de divers paramètres et notamment de la nature de la couche de nickel (notamment son état de surface, l'état de son réseau cristallin, la présence éventuelle d'impuretés et, le cas échéant, sa porosité), du choix de l'électrolyte utilisé et de sa concentration. Il peut être déterminé dans chaque cas particulier, par un travail de routine au laboratoire. A titre d'exemple, dans le cas où la solution alcaline mise en oeuvre est une solution aqueuse contenant 30 % en poids environ d'hydroxyde de sodium, le potentiel cathodique doit être fixé entre -1,30 et -2 V, le plus souvent entre -1,55 et -1,65 V par rapport à une électrode de préférence au calomel, à solution saturée en chlorure de potassium. La quantité d'ions de nickel ou de cobalt à mettre en oeuvre dans l'électrolyte dépend de divers paramètres, notamment de la géométrie de la cathode, de l'épaisseur ou du poids recherché pour la couche de revêtement de dendrites, de la superficie du substrat en nickel, de la nature de l'électrolyte et de son volume. En règle générale, elle peut être déterminée aisément dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire. Les ions de nickel ou de cobalt peuvent être introduits dans l'électrolyte en une seule fois ou bien de manière continue ou intermittente. Ils peuvent être introduits dans l'électrolyte par tout moyen approprié, par exemple par dissolution d'un composé soluble de nickel ou de cobalt, tel que du chlorure de nickel ou de cobalt, ou par corrosion contrôlée d'une structure (par exemple un fil, une plaque ou un treillis) en nickel, en cobalt ou en un alliage ou composé de ces métaux, portée à un potentiel anodique réglé dans l'électrolyte. Un moyen intéressant consiste à disperser dans l'électrolyte une poudre de nickel ou de cobalt, ou d'un composé ou alliage de ces métaux, les oxydes étant préférés. Dans ce mode d'exécution de la cathode selon l'invention, il est souhaitable d'utiliser une poudre aussi fine que possible. En règle générale, on utilise des poudres dans

lesquelles le diamètre moyen des particules est inférieur à 50 microns et, de préférence, n'excède pas 35 microns. Des poudres qui conviennent généralement bien sont celles dans lesquelles le diamètre moyen des particules est compris entre 1 et 32 microns, les meilleurs résultats ayant été obtenus avec des poudres dont le diamètre moyen des particules est inférieur à 25 microns.

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, la surface active de la cathode comprend, entre le substrat en nickel et la couche de revêtement de dendrites, une couche intermédiaire poreuse, destinée à renforcer l'accrochage des dendrites au substrat ou à améliorer les propriétés électrochimiques de la cathode. La couche intermédiaire poreuse est avantageusement en un matériau conducteur de l'électricité, présentant de bonnes propriétés électrochimiques, ce matériau pouvant être, par exemple, un métal du groupe du platine ou un composé métallique oxydé du type des spinelles, tel que ceux décrits dans le brevet EP-A-8476 (SOLVAY & Cie). De préférence, la couche intermédiaire poreuse est en platine ou est obtenue par projection d'une poudre d'oxyde de nickel dans un jet de plasma.

La cathode selon l'invention peut être préfabriquée. Cependant, dans une forme d'exécution préférée, la cathode comprend une couche de revêtement de dendrites formée in situ sur la cathode montée dans la cellule d'électrolyse à laquelle elle est destinée. A cet effet, on dispose dans la cellule, la cathode pourvue du substrat en nickel et éventuellement d'une couche intermédiaire. Il peut par ailleurs être nécessaire de régénérer périodiquement la couche de revêtement de dendrites pour tenir compte d'une destruction progressive de celle-ci, par exemple sous l'effet de l'érosion provoquée par la solution alcaline ou l'hydrogène gazeux produit. Il suffit, à cet effet, d'ajouter des ions de nickel ou de cobalt à l'électrolyte au moment opportun, chaque ajout pouvant être opéré au cours d'un arrêt momentané de l'électrolyse ou tout en maintenant celle-ci en activité. La fréquence et l'importance des régénérations dépendent de la vitesse à laquelle la couche de revêtement de dendrites est érodée ou arrachée de la cathode; cette vitesse

dépend elle-même d'un grand nombre de paramètres, parmi lesquels figurent notamment la nature du substrat en nickel, la présence éventuelle d'une couche intermédiaire poreuse entre le substrat et la couche de revêtement de dendrites, la turbulence et la viscosité de la solution alcaline et le débit de l'hydrogène produit. La fréquence et l'importance des régénérations doivent dès lors être déterminées dans chaque cas particulier, ce qui peut être fait facilement par un travail de routine au laboratoire. En variante, on peut aussi opérer une addition continue d'ions de nickel ou de cobalt à l'électrolyte pendant toute la durée où la cathode est en service.

L'électrode selon l'invention trouve une application spécialement intéressante comme cathode pour la production électrolytique d'hydrogène dans une solution alcaline, et plus spécialement comme cathode dans les cellules à diaphragme perméable ou à membrane à perméabilité sélective pour l'électrolyse de saumures de chlorure de sodium, telles que celles décrites, à titre d'exemple, dans les brevets FR-A-2 164 623, 2 223 083, 2 230 411, 2 248 335 et 2 387 897 (SOLVAY & Cie).

On a trouvé que l'association d'un substrat en nickel et d'une couche de revêtement de dendrites de nickel ou de cobalt dans la cathode selon l'invention permettait, toutes autres choses restant égales, de réaliser un gain important sur la tension d'électrolyse non seulement par rapport à la même cathode dont la couche active est constituée du substrat en nickel seul, sans la couche de revêtement de dendrites, mais également par rapport aux cathodes à substrats de nickel portant un revêtement actif poreux constitué d'un matériau à surtension d'hydrogène plus basse que le cobalt ou le nickel, tel que, par exemple, un revêtement poreux de platine ou un revêtement poreux obtenu par projection d'une poudre d'oxyde de nickel dans un jet de plasma.

L'intérêt de l'invention va ressortir de la description des exemples d'application suivants. Dans chacun des exemples qui vont suivre, on a procédé à l'électrolyse d'une saumure aqueuse contenant 255 g de chlorure de sodium par kg, dans une cellule de laboratoire

à électrodes verticales, séparées par une membrane à perméabilité sélective cationique NAFION NX 90107 (DU PONT DE NEMOURS).

La cellule, de forme cylindrique, comprenait une anode formée d'une plaque circulaire en titane, percée de fentes verticales et revêtue d'un matériau actif de cristaux mixtes, constitués de 50 % en poids de bioxyde de ruthénium et 50 % en poids de bioxyde de titane.

La cathode a consisté en un disque non ajouré dont la constitution est définie dans chaque exemple.

La surface globale de chaque électrode de la cellule était égale à 102 cm^2, et la distance entre l'anode et la cathode a été fixée à 6 mm, la membrane étant disposée à égale distance de l'anode et de la cathode.

Pendant l'électrolyse, on a alimenté en permanence la chambre anodique avec la saumure aqueuse précitée et la chambre cathodique avec une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium, dont la concentration a été réglée pour maintenir, dans le catholyte, une concentration d'environ 32 % en poids d'hydroxyde de sodium. La température a été maintenue en permanence à 90°C dans la cellule. Dans tous les essais, la densité du courant d'électrolyse a été maintenue à la valeur fixe de 3 kA par m^2 d'aire de la cathode. On a ainsi produit du chlore à l'anode et de l'hydrogène à la cathode.

Première série d'essais (conformes à l'invention)

Exemple I

Dans l'essai qui va être décrit, on a utilisé, une cathode conforme à l'invention, dont la surface active a consisté en un substrat en nickel et une couche de revêtement de dendrites de nickel. A cet effet, on a d'abord disposé dans la cellule, une cathode provisoire formée d'un disque de nickel; pour former la couche de dendrites de nickel sur le disque utilisé comme substrat, on a alimenté la chambre anodique et la chambre cathodique respectivement avec la solution aqueuse de chlorure de sodium et la solution diluée d'hydroxyde de sodium et on a démarré l'électrolyse avec le disque de nickel servant de cathode, sous la densité de courant nominale de 3 kA/m^2. La tension d'électrolyse, mesurée entre

l'anode et la cathode, s'est stabilisée à 3,65 V. On a ensuite ajouté une solution de chlorure de nickel au catholyte, en quantité réglée pour qu'il y corresponde une addition de 2 g de nickel. La tension d'électrolyse est tombée à 3,43 V, consécutivement à la formation de la couche de dendrites de nickel. Le gain par rapport à la tension d'origine, avant l'addition du chlorure de nickel, est ainsi de 220 mV.

Exemple 2

On a procédé comme à l'exemple 1, en utilisant une solution aqueuse de sulfocyanure de nickel à la place de la solution de chlorure de nickel. Au démarrage de la cellule, avant l'addition de la solution de sulfocyanure de nickel, la tension d'électrolyse s'est stabilisée à 3,63 V. Après l'addition de la solution de sulfocyanure de nickel et la formation subséquente de la couche de dendrites de nickel sur le substrat en nickel de la cathode, la tension d'électrolyse est tombée à 3,38 V, ce qui correspond à un gain de 250 mV par rapport à la tension de départ.

Exemple 3

Dans cet essai, on a utilisé une cathode conforme à l'invention, dont la surface active a consisté en un substrat en nickel et une couche de revêtement de dendrites de cobalt. A cet effet, on a procédé comme à l'exemple 1, aux seules différences près que l'on a remplacé la solution aqueuse de chlorure de nickel par une solution aqueuse d'acétate de cobalt, en quantité réglée pour qu'il y corresponde une addition de 1 g de cobalt.

Au démarrage de la cellule en utilisant le disque en nickel comme cathode provisoire, la tension d'électrolyse s'est fixée à 3,70 V. Après la formation d'une couche de revêtement de dendrites de cobalt sur le disque en nickel, consécutivement à l'addition de la solution d'acétate de cobalt au catholyte, la tension d'électrolyse est tombée à 3,46 V, ce qui correspond à un gain de tension de 240 mV.

Exemple 4

On a procédé comme à l'exemple 3, aux seules différences près que l'on a remplacé la solution d'acétate de cobalt par une solution

aqueuse de chlorure de cobalt et que l'on a ajouté celle-ci au catholyte en quantité réglée pour qu'il y corresponde une addition de 2 mg de cobalt. Au démarrage de la cellule avec la cathode provisoire, la tension d'électrolyse s'est établie à 3,67 V. Après l'addition de la solution de chlorure de cobalt, la tension d'électrolyse a chuté jusqu'à 3,58 V, ce qui correspond à un gain de 90 mV sur la tension d'origine.

Exemple 5

On a poursuivi l'essai de l'exemple 4, en procédant à une addition supplémentaire de solution de chlorure de cobalt en quantité réglée pour qu'il y corresponde une addition supplémentaire de 2 mg de cobalt. La tension d'électrolyse est tombée à 3,46 V, entraînant ainsi un gain total de 210 mV par rapport à la tension d'origine.

Exemple 6

On a procédé comme à l'exemple 3, mais en substituant une poudre d'oxyde de cobalt à la solution d'acétate de cobalt. La poudre d'oxyde de cobalt présentait un diamètre moyen de particules inférieur à 20 microns.

Au démarrage de la cellule avec la cathode provisoire, la tension d'électrolyse s'est établie à 3,68 V. On a alors dispersé la poudre d'oxyde de cobalt dans le catholyte, en deux fractions de poids égaux correspondant chacune à 1 g de cobalt. La tension d'électrolyse est passée successivement à 3,44 V puis à 3,36 V, entraînant ainsi un gain de 320 mV par rapport à la tension d'origine.

Exemple 7

Dans cet essai, on a utilisé une cathode conforme à l'invention dont la surface active a consisté en un substrat en nickel et une couche de revêtement de dendrites de nickel. Pour réaliser la cathode, on a d'abord disposé dans la cellule une cathode provisoire constituée d'un disque en acier doux portant un revêtement imperméable de 30 microns de nickel, obtenu par un dépôt électrolytique, ce revêtement étant destiné à constituer le substrat précité. On a alors procédé au dépôt d'une couche de dendrites de nickel sur le substrat et, à cet effet, on a dispersé une poudre d'oxyde de

nickel dans le catholyte, en quantité réglée pour qu'il y corresponde 4 g de nickel. La granulométrie de la poudre d'oxyde de nickel était caractérisée par un diamètre moyen des particules inférieur à 20 microns; elle a été ajoutée au catholyte en quatre fractions successives de poids égaux. Les conditions de l'électrolyse sont consignées au tableau I. Le gain total sur la tension d'électrolyse est d'environ 300 mV.

TABLEAU I

Temps (Jours)	Tension d'électrolyse (V)
1	3,91
Première addition de la poudre d'oxyde de nickel	
2	3,75
7	3,78
8	3,73
Deuxième addition de la poudre d'oxyde de nickel	
9	3,59
14	3,61
Troisième addition de la poudre d'oxyde de nickel	
15	3,60
22	3,60
Quatrième addition de la poudre d'oxyde de nickel	
23	3,57
28	3,60

Exemple 8

On a procédé comme dans l'essai de l'exemple 7, en utilisant, pour la cathode provisoire, un disque en cuivre recouvert d'un film de 16 à 64 microns de nickel, appliqué par projection d'une poudre de nickel dans un jet de plasma. Au démarrage de la cellule avec cette cathode provisoire, la tension d'électrolyse s'est établie à 3,50 V. On a alors procédé d'abord à un dépôt électrolytique d'une couche poreuse de platine sur le substrat. A cet effet, tout en maintenant la cellule en activité, on a procédé à trois additions

consécutives d'une solution d'acide hexachloroplatinique, les trois additions étant réglées pour qu'il y corresponde respectivement 2, 3 et 20 mg de platine. Après formation de la couche poreuse de platine, la tension d'électrolyse est tombée à 3,28 V. On a ensuite ajouté au catholyte, successivement :

- deux fractions d'une poudre d'oxyde de nickel ayant un diamètre moyen de particules inférieur à 20 microns, chaque fraction étant réglée pour qu'il y corresponde une addition de 1 g de nickel;
- deux fractions d'une poudre d'oxyde de cobalt ayant un diamètre moyen de particules compris entre 2 et 32 microns, chaque fraction étant réglée pour qu'il y corresponde une addition de 1 g de cobalt.

On a consigné les conditions de l'électrolyse au tableau II ci-dessous. On y observe qu'un premier gain sur la tension d'électrolyse, par rapport à sa valeur au démarrage de la cellule, a été réalisé après la formation du revêtement en platine et qu'un second gain a encore été réalisé après le dépôt d'une couche de dendrites de nickel et de cobalt résultant de l'addition des poudres de nickel et de cobalt.

TABLEAU II

Temps (Jours)	Tension d'électrolyse (V)
1	3,50
6	3,50
12	3,51
Première addition de la solution platinique	
13	3,35
15	3,39
Deuxième addition de la solution platinique	
16	3,35
20	3,35
Troisième addition de la solution platinique	
21	3,28
Première addition de la poudre d'oxyde de nickel	
22	3,22
26	3,25
Deuxième addition de la poudre d'oxyde de nickel	
27	3,19
Première addition de la poudre d'oxyde de cobalt	
28	3,13
33	3,13
34	3,17
Deuxième addition de la poudre d'oxyde de cobalt	
35	3,15
41	3,20

On a répertorié au Tableau III ci-dessous les résultats obtenus dans chacun des essais précédents.

TABLEAU III

Essai (N°)	Tension d'électrolyse au démarrage (V)	Tension d'électrolyse à l'issue de l'essai (V)	Gain (mV)
1	3,65	3,43	220
2	3,63	3,38	250
3	3,70	3,46	240
4	3,67	3,58	90
5	3,67	3,46	210
6	3,68	3,36	320
7	3,91	3,57	340
8	3,50	3,15	350

Seconde série d'essais (essais de comparaison)

Exemple 9

Dans cet exemple, on a procédé de la manière décrite dans le brevet EP-A-35 837 cité plus haut. A cet effet, on a monté dans la cellule une cathode constituée d'un disque plein en acier doux et on a démarré l'électrolyse dans les mêmes conditions qu'aux essais précédents. La tension d'électrolyse s'est établie à 3,64 V. On a alors ajouté au catholyte 2 g de fer alpha. La tension d'électrolyse est restée inchangée.

Exemple 10

Dans cet essai, on a procédé comme décrit dans le brevet BE-A-864 880 cité plus haut. A cet effet, on a utilisé, dans la cellule, une cathode formée d'un disque plein en cuivre et on a démarré l'électrolyse. La tension d'électrolyse s'est établie à 4 V. On a alors dispersé dans le catholyte une poudre d'oxyde de nickel en quantité réglée pour qu'il y corresponde un poids de 2 g de nickel. La poudre d'oxyde de nickel présentait une granulométrie caractérisée par un diamètre moyen de particules inférieur à 20 microns. Elle a été dispersée dans le catholyte en deux fractions de poids égaux. Après l'addition de la poudre d'oxyde de nickel, la tension d'électrolyse est tombée à 3,80 V.

Exemple 11

Dans cet essai, on a procédé comme décrit dans le brevet US-A-4 105 516 cité plus haut. A cet effet, on a utilisé, pour la cathode, un disque en acier doux et on a démarré l'électrolyse. La tension d'électrolyse s'est établie à environ 3,91 V. On a ensuite dispersé dans le catholyte une poudre d'oxyde de nickel en quantité réglée pour qu'il y corresponde un poids de 2 g de nickel. Le diamètre moyen des grains de la poudre était inférieur à 20 microns. La poudre a été ajoutée au catholyte en deux fractions séparées, de poids égaux, ce qui a eu pour résultat de faire choir la tension d'électrolyse à 3,78 V.

Une comparaison des tensions d'électrolyse atteintes dans les essais des exemples 1 à 8, selon l'invention, avec celles atteintes dans les essais des exemples 9, 10 et 11 fait apparaître immédiatement l'intérêt de l'invention.

REVENDICATIONS

1 - Cathode pour la production électrolytique d'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle a une surface active qui comprend un substrat en nickel et une couche de revêtement de dendrites de nickel ou de cobalt.

2 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de revêtement de dendrites a un poids compris entre 0,002 et 5 g par dm^2 du substrat.

3 - Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le substrat en nickel est un film imperméable de nickel sur un support en un matériau conducteur de l'électricité.

4 - Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend, entre le substrat en nickel et la couche de revêtement de dendrites, une couche intermédiaire poreuse en un matériau conducteur de l'électricité.

5 - Cathode selon la revendication 4, caractérisée en ce que la couche intermédiaire poreuse est obtenue par projection sur le substrat, d'une poudre d'oxyde de nickel dans un jet de plasma.

6 - Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la couche de revêtement de dendrites est un dépôt électrolytique de nickel ou de cobalt réalisé dans un électrolyte contenant des ions de nickel ou de cobalt, où l'électrode est le siège d'une réduction électrolytique de protons.

7 - Cathode selon la revendication 6, caractérisée en ce que la couche de revêtement de dendrites est un dépôt électrolytique réalisé dans une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin.

8 - Cathode selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que la couche de revêtement de dendrites est un dépôt électrolytique réalisé à partir d'ions de nickel ou de cobalt introduits sous la forme d'une poudre d'oxyde de nickel ou de cobalt.

9 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la couche de revêtement de dendrites est un dépôt électrolytique

réalisé à partir d'ions de nickel ou de cobalt introduits sous la forme d'une solution aqueuse de chlorure de nickel ou de cobalt.

10 - Utilisation d'une cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans une cellule pour l'électrolyse de saumure de chlorure de sodium.