



⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

㉑ Numéro de dépôt: **86400657.2**

㉑ Int. Cl.4: **C 25 B 11/06**

㉒ Date de dépôt: **27.03.86**

㉓ Priorité: **29.03.85 FR 8504738**

㉔ Demandeur: **ATOCHEM, 4 & 8, Cours Michelet La  
Défense 10, F-92800 Puteaux (FR)**

㉕ Date de publication de la demande: **22.10.86  
Bulletin 86/43**

㉖ Inventeur: **Leroux, Francis, LES HAUTS DE COLLONGES  
Chemin de la Chêneraie, F-69530 Brignais (FR)**  
Inventeur: **Ravier, Dominique, 14, rue de Tourelles,  
F-69005 Lyon (FR)**

㉗ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI  
LU NL SE**

㉘ Mandataire: **Rochet, Michei et al, ATOCHEM  
Département Propriété Industrielle La  
Défense 10 4 & 8 Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR)**

㉙ Cathode pour électrolyse et un procédé de fabrication de ladite cathode.

㉚ L'invention concerne des cathodes.

Ces cathodes sont constituées par un substrat électriquement conducteur portant un revêtement à base d'oxyde de métal du groupe du platine associé à un oxyde de métal non précieux du groupe VIII de la classification périodique.

Les cathodes sont particulièrement utilisables dans les cellules d'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, cellules utilisant la technologie membranes.

EP 0 198 752 A1

CATHODE POUR ELECTROLYSE  
ET UN PROCEDE DE FABRICATION DE LA DITE CATHODE

La présente invention a pour objet une nouvelle cathode utilisable en électrolyse. Elle concerne également un procédé de fabrication de cette cathode. Elle concerne tout particulièrement une cathode utilisable dans l'électrolyse de solution aqueuse d'halogénure de métal alcalin remarquable notamment par la faible valeur de son potentiel de travail et par la stabilité dans le temps de ses performances électrochimiques.

Cette cathode appartient à la famille des cathodes métalliques, activées, obtenues en revêtant un substrat cathodique au moyen de divers matériaux d'activation, le but poursuivi étant essentiellement de réduire la surtension d'hydrogène en milieu alcalin. L'une des techniques utilisables, couramment appelée "nickel grande surface", consiste à former un revêtement de nickel microporeux sur un substrat ferreux en déposant en premier lieu un alliage nickel-zinc puis en éliminant le zinc. D'autres techniques consistent à déposer sur le substrat certains alliages métalliques, tels que des alliages nickel-molybdène (brevet anglais 992350).

La demande de brevet européen 0129374 décrit des cathodes portant un revêtement constitué par un mélange d'au moins un métal du groupe du platine et au moins un oxyde d'un métal du groupe du métal, le platine du groupe du platine représentant 2 à 30% du poids du dit mélange.

La demande de brevet japonais publiée sous le n° 5713189 décrit une cathode de nickel ou d'alliage de nickel portant un revêtement constitué par un métal du groupe du platine ou un oxyde du dit métal.

Le brevet anglais 1511719 décrit une cathode comprenant un substrat métallique, un revêtement de cobalt et un second revêtement de ruthénium.

Le brevet américain 4100049 décrit une cathode comprenant un substrat et un revêtement constitué par un mélange d'oxyde de métal précieux et d'oxyde de métal valve, en particulier l'oxyde de zirconium.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro 54090080 décrit une technique de fabrication d'une cathode consistant à traiter un substrat ferreux avec de l'acide perchlorique puis à

revêtir cette cathode par frittage de substances actives comprenant le ruthénium, l'iridium, le fer et le nickel sous forme métallique ou de composé du métal.

Une technique de dépôt sur un substrat, par exemple constitué de 5 nickel, d'un revêtement constitué par un alliage nickel-palladium est aussi décrite dans le brevet américain 3216919 : selon ce brevet, on applique sur le substrat une couche d'alliage sous forme de poudre puis procède au frittage de la dite poudre d'alliage.

On a également proposé (brevet russe 264096) le revêtement d'une 10 électrode par électrodéposition d'un alliage ruthénium-nickel.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro 54110983 (brevet américain n° 4465580) décrit une cathode portant un revêtement constitué par une dispersion de particules de nickel ou d'un alliage de nickel et d'un activateur constitué de platine, ruthénium, iridium, 15 rhodium, palladium ou osmium ou d'un oxyde de ces métaux.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro 53010036 décrit une cathode ayant un substrat en métal valve et un revêtement d'un alliage d'au moins un métal du groupe du platine et un métal valve et, éventuellement un revêtement de surface d'au moins un métal 20 du groupe du platine.

La demande de brevet européen 0129734 décrit une technique de fabrication de cathode, par dépôt sur un substrat électroconducteur d'une solution de revêtement comprenant un précurseur d'oxyde métallique et, nécessairement, un agent de décapage dans le but de dissoudre 25 les parties les plus solubles du substrat et/ou d'une couche de revêtement déposée précédemment. Cette technique comprend en outre une opération d'élimination de la partie la plus volatile de la solution de revêtement, ladite partie contenant les fractions solubilisées du substrat (op. cit. page 14).

30 L'invention propose une nouvelle cathode, utilisable notamment dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, la dite cathode étant constituée d'un substrat électriquement conducteur portant un revêtement à base d'un oxyde de métal du groupe du platine, cette cathode étant caractérisée en ce qu'elle 35 porte un revêtement constitué d'au moins deux oxydes de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, choisis

respectivement parmi les métaux précieux et parmi les métaux non précieux du dit groupe VIII.

L'invention vise tout particulièrement des cathodes comprenant un substrat électriquement conducteur et un revêtement, le dit revêtement 5 étant constitué d'oxyde de ruthénium ( $\text{Ru O}_2$ ) associé à un ou plusieurs oxydes de fer, cobalt ou nickel et, éventuellement à un ou plusieurs autres oxydes de métaux précieux du groupe VIII.

Parmi de telles cathodes, l'invention concerne spécialement celles dans le revêtement desquelles l'oxyde de ruthénium présente une 10 structure microcristalline et les oxydes des métaux non précieux une structure cristalline.

L'invention vise tout particulièrement les cathodes dans le revêtement desquelles tout ou partie des oxydes précités se présentent sous forme d'écaillles.

15 Au sens de l'invention le terme écaille désigne une pellicule de forme plane, de portion de cylindre ou de sphère ou la combinaison des dites formes, dont l'épaisseur est inférieure au dixième de la moyenne des deux dimensions du quadrilatère dans laquelle la dite écaille peut être inscrite, la valeur moyenne des dits dimensions pouvant être 20 comprise entre 1 et 100 microns et plus précisément entre 3 et 30 microns.

Ainsi qu'il a été indiqué, le revêtement est constitué totalement ou partiellement par au moins un oxyde d'un métal précieux c'est-à-dire ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine. On 25 donne la préférence dans l'invention à l'oxyde de ruthénium ou à une association du dit oxyde avec un ou plusieurs autres oxydes de métaux précieux.

Dans le revêtement des cathodes conformes à l'invention, le rapport molaire des oxydes de métaux précieux et non précieux est 30 généralement compris entre 10/1 et 1/10 et de préférence entre 1/5 et 5/1.

Le matériau constituant le substrat peut être choisi parmi les matériaux électriquement conducteurs. On le choisira avantageusement dans le groupe constitué par le nickel, l'acier inoxydable et l'acier 35 doux sans que cette énumération soit limitative.

Le substrat peut se présenter sous forme de plaque, feuille, présentant ou non un certain nombre d'orifices ou perforations,

treillis, toile métallique ou métal déployé, grilles, les dits matériaux pouvant avoir une forme plane, cylindrique ou toute autre forme suivant la technologie employée.

5 L'invention concerne également un procédé de fabrication de ces cathodes.

Ce procédé consiste essentiellement à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalable approprié, une ou plusieurs couches d'un ou plusieurs sels des métaux de chaque 10 catégorie (métaux précieux - métaux non précieux) du groupe VIII, puis à soumettre l'ensemble à un traitement thermique conduisant à la forme oxydée.

Le traitement préalable du substrat consiste avantageusement en un dégraissage - si nécessaire - suivi d'un décapage, mécanique et/ou chimique, suivant des techniques maintenant bien connues.

15 On peut sur ce substrat déposer une ou plusieurs couches d'une solution ou suspension contenant la totalité de sels de métaux (ou précurseurs des oxydes) ; on peut également déposer séparément ces précurseurs sous forme de couches successives. On peut encore déposer une ou plusieurs couches d'une partie des précurseurs, provoquer après 20 chaque couche ou seulement après la dernière la décomposition du précurseur puis renouveler la même opération avec l'autre partie des précurseurs d'oxydes. L'exposé qui précède est volontairement schématique dans un but de simplification mais on conçoit aisément que toutes les combinaisons de précurseurs sont possibles et qu'en particulier 25 le même précurseur peut être présent dans plusieurs couches, soit seul soit associé au même précurseur dans les différentes couches ou à des précurseurs différents d'une couche à l'autre.

D'une manière générale les précurseurs précités sont déposés sous 30 forme de solution ou suspension. Selon la nature du précurseur, le solvant ou le diluant pourra consister en eau, acide minéral ou organique ou encore en solvant organique. On utilise de préférence un solvant organique tel que le diméthylformamide, un alcool et notamment l'éthanol ou l'éthyl-2 hexanol. D'une manière générale, la concentration atomique de métal est comprise entre  $3.10^{-2}$  et 3 mole/litre et de 35 préférence entre 1 et 2 mole/litre.

Les précurseurs d'oxydes utilisables dans l'invention sont généralement constitués par les sels minéraux ou organiques des

métaux, tels que par exemple les halogénures, les nitrates, les carbonates, les sulfates, ou encore les acétates, acétylacétonates. Dans le cas des précurseurs des oxydes de platine et de ruthénium on utilisera avantageusement l'acide hexachloroplatinique hexahydraté et 5 le chlorure de ruthénium hydraté.

Le dépôt des couches de précurseurs précités peut être réalisé suivant les techniques conventionnelles : immersion des substrats dans la ou les solutions, enduction au moyen de pinceau, brosse ou assimilés, projection électrostatique.

10 La préparation des solutions et le dépôt des dites solutions se font généralement à température ambiante et à l'air. Naturellement on peut le cas échéant élever la température en particulier pour faciliter la dissolution de certains précurseurs, et/ou travailler sous atmosphère d'azote ou autre gaz inerte vis-à-vis des précurseurs.

15 La transformation des précurseurs en oxydes se fait généralement par traitement thermique. Ce traitement est avantageusement précédé d'un étuvage sous air destiné à éliminer totalement ou partiellement le solvant ou diluant. Cet étuvage peut s'effectuer à une température pouvant atteindre 200°C, la gamme de température allant de 100 à 150°C 20 étant particulièrement recommandée. La durée de ce traitement est généralement de quelques dizaines de minutes. Le traitement proprement dit s'effectue généralement sous air à une température variant, selon les précurseurs utilisés, entre 200 et 1000°C. De préférence on opère à une température comprise entre 400 et 750°C. La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 15 mn et 1 h par 25 couche. On peut effectuer ce traitement thermique après chaque étuvage ou après le dernier étuvage dans le cas du dépôt de plusieurs couches.

La cathode de l'invention est adaptée à l'utilisation dans des cellules d'électrolyse dans lesquelles l'eau ou solution aqueuse est 30 électrolysée avec production d'hydrogène par électrolyse, dégagé à la cathode. La cathode convient tout particulièrement à l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins et notamment de solutions aqueuses de chlorure de sodium et à l'électrolyse de l'eau, par exemple dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'hydroxyde de 35 potassium. Dans les cellules d'électrolyse, on peut utiliser comme séparateurs des diaphragmes microporeux mais les cathodes selon

l'invention sont un intérêt tout particulier dans la technologie membrane.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

---

5 Le substrat est constitué par une plaque de nickel de 200 x 10 x 1 mm.

On effectue un traitement de surface au moyen de corindon (diamètre moyen des billes 250 µm).

10 On prépare à 23° une solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'éthanol . de 1 g de Ru Cl<sub>3</sub>, xHCl, yH<sub>2</sub>O, contenant environ 38% en poids de ruthénium métal, . et 2 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O.

15 On effectue une enduction de la plaque de nickel au moyen de cette solution. On effectue un étuvage sous air (120°C, 30 mn), suivi d'un traitement thermique sous air (500°C, 30 mn). Après refroidissement on répète deux fois la séquence enduction/étuvage/traitement thermique.

20 On obtient un dépôt de 1,7 mg/cm<sup>2</sup> d'un mélange essentiellement sous forme d'écailles de dimensions moyennes comprises entre 3 et 30 µm, et présentant en radiographie X les structures de Ru O<sub>2</sub> et NiO. L'oxyde de ruthénium présente une structure microcristalline et l'oxyde de nickel une structure cristalline.

25 Cette cathode, testée dans la soude à 450 g/l, à 85°C et sous 50 A/dm<sup>2</sup> présente un potentiel de travail de - 1160 mV par rapport à l'électrode d'au calomel saturé (E.C.S.).

30 A titre de comparaison on dépose dans les mêmes conditions un revêtement constitué uniquement de Ru O<sub>2</sub> (à raison de 3 mg/cm<sup>2</sup>). On observe que le potentiel de travail est de - 1300 mV par rapport à E.C.S.

Par ailleurs, un disque de 80 mm de diamètre, constitué par un grillage de nickel déployé et laminé, revêtu de Ru O<sub>2</sub>/NiO en suivant le processus décrit ci-dessus, est utilisé comme cathode d'une cellule d'électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium - technologie membrane.

Les conditions de fonctionnement sont :

- intensité = 30 A/dm<sup>2</sup>
- température = 85°C
- soude 32% en poids.

5 On observe :

- que la tension aux bornes de cette cellule présente, par rapport à la tension aux bornes d'une cellule dans laquelle la cathode est constituée du seul nickel non revêtu un gain de 350 mV.
- que ce gain est constant à 350 mV après 30 jours de fonctionnement continu.

#### EXEMPLE 2

---

On utilise un substrat en nickel ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

On prépare à 23°C 2 solutions :

- 15 - solution A : la solution dans 1 cm<sup>3</sup> d'éthanol d'1 g de Ru Cl<sub>3</sub>, xHCl, yH<sub>2</sub>O de l'exemple 1.
- solution B : une solution dans 1 cm<sup>3</sup> d'éthanol de 1g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O.

On dépose sur le substrat nickel 2 couches de la solution B, 20 selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1, puis après refroidissement 1 couche de la solution A en suivant également la séquence enduction/étuvage/traitement thermique.

Cette cathode portant un double revêtement comprenant NiO et Ru O<sub>2</sub> (radiographie X) est testée dans la soude, comme dans l'exemple 25 1 : le potentiel de travail est de - 1170 mV par rapport à E.C.S.

#### EXEMPLE 3

---

On utilise le substrat nickel et les deux solutions A et B de l'exemple 2.

On dépose sur le nickel en premier lieu 1 couche de la solution A 30 (séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1) puis, après refroidissement, 2 couches de la solution B (également séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1).

Cette cathode, portant un double revêtement comprenant Ru O<sub>2</sub> et NiO présente un potentiel de travail de - 1190 par rapport à E.C.S. (test dans la soude de l'exemple 1).

#### EXEMPLE COMPARATIF

5 Sur le substrat de nickel traité en surface selon l'exemple 1 on dépose 3 couches de la solution B suivant la séquence enduction/-étuvage/traitement thermique.

Cette cathode, qui présente un revêtement NiO (2,2 mg/cm<sup>2</sup>) a un potentiel de travail (test dans la soude de l'exemple 1) de - 1430 mV 10 par rapport à E.C.S.

#### EXEMPLE 4

On utilise un substrat de nickel traité comme dans l'exemple 1.

On prépare à 23°C une solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'éthanol de :

- 1 g de Ru Cl<sub>3</sub>, xHCl, yH<sub>2</sub>O de l'exemple 1
- 15 - 2 g de Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O

On dépose trois couches de cette solution sur le substrat nickel en suivant la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

On obtient un dépôt de 2,2 mg/cm<sup>2</sup> d'un mélange présentant en 20 radiographie X les structures de Ru O<sub>2</sub> et de Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.

Cette cathode, testée dans la soude comme dans l'exemple 1 présente un potentiel de travail de - 1180 mV par rapport à E.C.S.

#### EXEMPLE 5

On utilise un substrat de nickel traité comme dans l'exemple 1.

25 On prépare à 23°C une solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'éthanol de :

- 1 g de Ru Cl<sub>3</sub>, xHCl, yH<sub>2</sub>O de l'exemple 1
- 2 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O

On dépose sur le substrat nickel trois couches de cette solution en suivant la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de 30 l'exemple 1.

0198752

9

On obtient un dépôt de 2,3 mg/cm<sup>2</sup> d'un mélange présentant en radiographie X les structures de Ru O<sub>2</sub> et Co<sub>3</sub> O<sub>4</sub>.

Cette cathode, testée dans la soude comme dans l'exemple 1 présente un potentiel de travail de - 1180 mV par rapport à E.C.S.

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

- 1 - Cathode utilisable dans une cellule d'électrolyse, constituée d'un substrat électriquement conducteur portant un revêtement à base d'un oxyde de métal du groupe du platine, cette cathode étant 5 caractérisée en ce qu'elle porte un revêtement constitué d'au moins deux oxydes de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, choisis respectivement parmi les métaux précieux et parmi les métaux non précieux du dit groupe VIII, tout ou partie des oxydes constituant le revêtement se présentant sous forme d'écailles.
- 10 2 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le revêtement est constitué d'oxyde de ruthénium ( $\text{Ru O}_2$ ) associé à un ou plusieurs oxydes de fer, cobalt ou nickel et, éventuellement à un ou plusieurs autres oxydes de métaux précieux du groupe VIII.
- 15 3 - Cathode selon la revendication 2, caractérisée en ce que, dans le revêtement l'oxyde de ruthénium présente une structure micro-cristalline et les oxydes des métaux non précieux une structure cristalline.
- 20 4 - Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le substrat est choisi dans le groupe constitué par le nickel, l'acier inoxydable et l'acier doux.
- 25 5 - Procédé de fabrication des cathodes selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalable approprié, une ou plusieurs couches d'un ou plusieurs sels des métaux (précieux et non précieux) de chaque catégorie du groupe VIII, puis à soumettre l'ensemble à un traitement thermique conduisant à la forme oxydée.
- 30 6 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel on dépose simultanément sur le substrat la totalité des sels de métaux sous forme d'une ou plusieurs couches d'une solution ou suspension contenant les dits sels.

7 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les sels de métaux sont déposés sous forme de couches successives.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les sels de métaux sont choisis parmi les sels minéraux ou organiques des métaux, tels que par exemple les halogénures, les nitrates, les carbonates, les sulfates, ou encore les acétates, acetylacétonates.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le traitement thermique est effectué à une température comprise entre 200 et 1000°C.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le traitement thermique est précédé d'un étuvage destiné à éliminer totalement ou partiellement le solvant ou diluant des sels de métaux, le dit étuvage étant effectué à une température pouvant atteindre 200°C.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS						
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)			
D, X	EP-A-0 129 734 (THE DOW CHEMICAL CO.) * Page 16, exemple 1; pages 24-25, revenditions 1-9 *	1-6, 8-10	C 25 B 11/06			
X	EP-A-0 129 088 (SIGRI ELEKTROGRAPHIT) * Page 4, exemple 1; pages 1-2; revendications *	1-10				
	-----					
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)			
			C 25 B 11			
<p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1"> <tr> <td>Lieu de la recherche LA HAYE</td> <td>Date d'achèvement de la recherche 04-07-1986</td> <td>Examinateur GROSEILLER PH. A.</td> </tr> </table> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>				Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 04-07-1986	Examinateur GROSEILLER PH. A.
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 04-07-1986	Examinateur GROSEILLER PH. A.				