



(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
20.09.2000 Bulletin 2000/38

(51) Int Cl.7: **C25B 11/10**

(21) Numéro de dépôt: **97924074.4**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/00836

(22) Date de dépôt: **12.05.1997**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 97/43465 (20.11.1997 Gazette 1997/50)

(54) **ANODE A LONGEVITE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

ANODE MIT VERBESSERTER LEBENSDAUER UND DEREN HERSTELLUNGSVERFAHREN

ANODE WITH ENHANCED DURABILITY AND METHOD FOR MAKING SAME

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorité: **13.05.1996 FR 9605916**

(43) Date de publication de la demande:
30.06.1999 Bulletin 1999/26

(73) Titulaire: **ELECTRICITE DE FRANCE**
Service National
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **REID, Véronique**
F-77300 Fontainebleau (FR)
• **LECLERC, Olivier**
F-77250 Moret sur Loing (FR)
• **MANOLI, Georgia**
F-77300 Fontainebleau (FR)
• **CARDARELLI, François**
F-31400 Toulouse (FR)

• **SAVALL, André**
F-31170 Toulouse (FR)
• **COMNINELLIS, Christos**
CH-1031 Mex (CH)
• **TAXIL, Pierre**
F-31400 Toulouse (FR)

(74) Mandataire: **Boulinguez, Didier**
Cabinet Plasseraud
84, rue d'Amsterdam
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 383 470 **EP-A- 0 384 194**
US-A- 4 257 856

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 9311 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN
93-089086 XP002022091 & JP 05 033 177 A
(DAISO CO LTD) , 9 Février 1993

Description

[0001] La présente invention a pour objet une anode à longévité améliorée pour une utilisation dans des procédés électrochimiques. Elle a également pour objet le procédé de fabrication de cette anode.

[0002] Les procédés électrochimiques connaissent de nombreuses applications dans des secteurs d'activité très variés tels que l'électrosynthèse minérale et organique, l'électrometallurgie, la dépollution, l'électrodialyse, la protection cathodique, le traitement des sols pollués.

[0003] Ces procédés mettent en oeuvre des processus d'électrolyse qui utilisent des électrodes plongées dans un électrolyte souvent acide et dont l'anode dégage, lors de la réaction électrochimique, un gaz corrosif tel que l'oxygène ou le chlore.

[0004] Les anodes couramment utilisées pour de telles applications se caractérisent par une géométrie stable résultant d'une inertie chimique et électrochimique élevée et par un potentiel constant pendant des périodes d'utilisations très longues atteignant, voire dépassant, deux à trois ans. Ces électrodes connues sous le nom de DSA® (Dimensionally Stable Anodes) ont déjà montré leurs bonnes performances électrochimiques comme anode pour le dégagement de chlore et/ou d'oxygène. Ces anodes consistent en un substrat de type métal "valve" tel que Ti, Ta, Nb, Zr, Sn et leurs alliages, recouvert d'une couche d'un matériau électrocatalytique composé d'oxydes de métaux précieux tels que IrO₂, PtO_x, RuO₂, éventuellement mélangés à des oxydes de métaux valve tels que SnO₂, TiO₂ ou Ta₂O₅. Par métal "valve", on entend un métal qui se recouvre d'une fine couche d'oxyde protecteur lorsqu'il est oxydé (passivation) et qui ne laisse passer le courant que sous un potentiel cathodique.

[0005] Plus particulièrement, les électrodes à chlore utilisées dans les procédés industriels sont constituées d'un substrat de titane recouvert d'un mélange d'oxydes métalliques parmi lesquels RuO₂ qui confère au matériau ses propriétés électrocatalytiques. A l'heure actuelle, l'utilisation de ces électrodes est généralisée à l'échelle industrielle en raison de leurs performances énergétiques et de leur durée de vie satisfaisantes. Les anodes recouvertes de RuO₂ spécifiques pour la production industrielle de chlore ont une mauvaise tenue comme anode pour le dégagement d'oxygène en milieu acide.

[0006] Les anodes destinées au dégagement d'oxygène, en particulier en milieu électrolytique acide, actuellement commercialisées consistent quant à elles en un substrat de titane recouvert d'une couche d'au moins un oxyde métallique, par exemple l'oxyde d'iridium.

[0007] Néanmoins ces anodes ne possèdent pas une durée de vie suffisante pour certaines des conditions d'exploitation rencontrées dans l'industrie, comme ceci ressortira des exemples comparatifs décrits ci-après.

[0008] Dans la fabrication actuelle de ces anodes, le revêtement électrocatalytique est déposé sur la surface du métal "valve" sous la forme d'un précurseur de l'oxyde, par exemple TaCl₅ pour Ta₂O₅, IrCl₃ ou H₂IrCl₆ pour IrO₂. Des mélanges de ces précurseurs sont également utilisés lorsque l'on souhaite déposer des couches d'oxydes catalytiques mixtes. Le précurseur ou le mélange de précurseurs est appliqué sous la forme d'une solution dans un solvant alcoolique, de préférence dans un mélange d'éthanol et d'isopropanol. La solution de précurseur est déposée sur la surface du métal valve, par exemple au pinceau, par pulvérisation, par nébulisation ou par tout autre procédé connu dans la technique. Le solvant est ensuite évaporé par étuvage et l'électrode subit un traitement thermique dans l'air à la température de décomposition du précurseur pour former l'oxyde de métal correspondant.

[0009] Il a été montré dans la littérature que le choix du substrat joue un rôle très important quant à la durée de vie de ces anodes. Les anodes fabriquées sur des substrats présentant des vitesses de corrosion très importantes ont des durées de vie limitées.

[0010] Le brevet américain n° 3 878 083 décrit par exemple une électrode comprenant une base en métal "valve", notamment en titane, sur laquelle est déposé un revêtement constitué d'oxyde de tantale et d'oxyde d'iridium. Ce revêtement est appliqué par décomposition thermique, à une température comprise entre 350° et 600° C, d'un précurseur de l'oxyde de tantale et d'un précurseur de l'oxyde d'iridium, tels que respectivement TaCl₅ et IrCl₃. Cependant, sous polarisation anodique de cette électrode, une couche de TiO₂ se forme sur le substrat de titane qui est protégé par un oxyde électrocatalytique tel qu'un oxyde d'iridium et/ou un oxyde de tantale, conduisant ainsi à une passivation de l'anode. La durée de vie d'une telle anode n'est donc pas satisfaisante.

[0011] L'utilisation d'un substrat de tantale résout ce problème en raison de son excellente résistance à la corrosion chimique et de sa stabilité électrochimique. Cependant, bien que le substrat de tantale ait été déjà décrit, aucun procédé ne permet de réaliser de dépôts électrocatalytiques satisfaisants d'oxyde d'iridium sur du tantale. En effet, les températures de dissociation de IrCl₃ et H₂IrCl₆, qui sont des précurseurs usuels de IrO₂, sont supérieures à la température d'oxydation du tantale. De ce fait, la formation de l'oxyde de tantale sur le substrat de tantale apparaît avant la formation de l'oxyde catalytique IrO₂, ce qui diminue les performances de ces électrodes.

[0012] Compte tenu des problèmes décrits ci-dessus, il était nécessaire de mettre à la disposition des industries électrochimiques des anodes comprenant un substrat de tantale recouvert d'oxyde d'iridium présentant une durée de vie prolongée.

[0013] A l'issue de longues recherches, la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver qu'il était possible de

mettre à la disposition des industries électrochimiques des anodes consistant en un substrat en au moins un composé métallique, présentant une surface externe en tantale, cette surface externe étant recouverte d'un revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium, ces anodes présentent une durée de vie normalisée mesurée par un test A décrit ci-après supérieure à 14 h.m².g⁻¹, de préférence supérieure à 20 h.m².g⁻¹ et plus préférentiellement encore supérieure à 25 h.m².g⁻¹. De telles durées de vie sont au minimum 30 % supérieures aux durées de vie qui peuvent être obtenues en utilisant les anodes de la technique antérieure.

[0014] Le test A, qui est un test accéléré de mesure de la durée de vie des anodes, consiste à réaliser l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique concentrée à l'aide de l'anode à tester, sous une densité de courant supérieure de 25 à 50 fois à la densité de courant appliquée dans les procédés industriels. Les durées de vie des anodes dans ces conditions sont par conséquent plus courtes que les durées de vie dans les conditions normales d'exploitation, ce qui facilite l'étude comparative en vue d'optimiser les conditions de préparation des anodes.

[0015] Ce test A est réalisé de la façon suivante.

[0016] Dans une cellule cylindrique de verre à double enveloppe d'une contenance de 200 ml, on réalise l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à 30 % en masse, dont la température est régulée à 80° C, et qui est agitée de façon continue par un agitateur magnétique. L'électrode testée ou électrode de travail, qui est l'anode conforme à la présente invention est polarisée positivement par rapport à la contre électrode ou cathode qui est constituée d'une tige de zirconium (diamètre = 2mm ; pureté : 97 % m/m) présentant une grande surface (20 cm²) par rapport à l'anode afin d'éviter des fluctuations de son potentiel. L'anode a une forme rectangulaire (100 mm x 10 mm x 1 mm) et est insérée dans de la gaine thermorétractable. Une fois la gaine en place, une petite ouverture circulaire de 0,20 cm² est découpée à l'emporte pièce dans la gaine. Ceci afin de définir d'une manière précise et reproductible l'aire de la surface active de l'anode. La distance entre les deux électrodes est de 3 cm (± 0,2 cm). Les gaz dégagés par l'électrolyse de l'eau sont canalisés séparément vers des tubes réfrigérants pour limiter l'entraînement vésiculaire d'acide sulfurique et éviter les risques d'explosion.

[0017] Le courant appliqué à l'état stationnaire est $I = IA$ et la densité de courant anodique $j_{a,2} = 50 \text{ kA.m}^{-2}$. Cependant, afin d'éviter une trop brutale mise en régime, l'anode est initialement soumise à une rampe de courant de pente : $\Delta j_a / \Delta t = + 5 \text{ kA.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ depuis la valeur initiale $j_{a,1} = 0$ jusqu'à la valeur constante $j_{a,2} = 50 \text{ kA.m}^{-2}$. La densité de courant est ensuite maintenue constante à cette valeur et la différence de potentiel entre l'anode et la cathode est enregistrée.

[0018] La durée de vie de l'anode est définie par le temps au bout duquel la différence de potentiel entre l'anode et la cathode atteint la valeur U_f définie par :

$$U_f(V) = U_o(V) + 2(V),$$

U_o étant la différence de potentiel à l'instant t_o où la densité de courant atteint la valeur de 50 kA.m⁻² (voir Figure 1).

[0019] En pratique, pour comparer valablement les anodes préparées avec des masses surfaciques d'oxyde électrocatalytique différentes, on définit la durée de vie normalisée τ par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{\text{Durée de vie}}{\text{Masse surfacique d'IrO}_2}$$

[0020] La masse surfacique d'IrO₂ est définie comme étant la masse d'oxyde électrocatalytique IrO₂ déposé en revêtement par unité de surface de substrat.

[0021] La durée de vie normalisée τ est ainsi exprimée en h.m².g⁻¹.

[0022] Une représentation graphique de la différence de potentiel U entre l'anode et la cathode mesurée au cours du test décrit ci-dessus en fonction du temps est donnée sur la Figure 1. Sur celle-ci, on voit que la différence de potentiel U augmente progressivement du temps 0 au temps t_o , t_o indiquant le moment où la densité de courant anodique de travail atteint la valeur constante souhaitée de 50 kA.m⁻². La différence de potentiel est alors constante jusqu'au temps t_1 , l'anode connaît ainsi un fonctionnement normal entre t_o et t_1 , puis après le temps t_1 , la différence de potentiel augmente indiquant une détérioration de l'anode. La valeur de la différence de potentiel $U_f = U_o + 2(V)$ est atteinte au temps t_f . La durée de vie de l'anode déduite à partir de cette courbe est donc égale à $t_f - t_o$.

[0023] Les anodes objet de la présente invention ont une durée de vie normalisée telle que mesurée par ce test nettement supérieure à celle des anodes actuellement utilisées, comme ceci ressortira des exemples donnés ci-après.

[0024] La présente invention a pour objet une anode à longévité améliorée caractérisée par le fait qu'elle présente une durée de vie normalisée d'au moins 14 h.m².g⁻¹, de préférence supérieure à 20 h.m².g⁻¹, et plus préférentiellement encore supérieure à 25 h.m².g⁻¹, telle que mesurée par le test A ci-dessus et qu'elle consiste en un substrat en au moins un composé métallique présentant une surface externe en tantale, la surface externe étant recouverte d'un revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium.

[0025] Le substrat utilisé pour l'anode selon l'invention peut être constitué uniquement de tantale. Toutefois, afin de limiter les coûts de fabrication, ce substrat peut consister en au moins un composé métallique autre que le tantale recouvert d'une couche de tantale. Les composés métalliques autres que le tantale couramment utilisés sont choisis

5 **[0026]** Lorsque le substrat n'est pas constitué uniquement de tantale, il comporte une couche externe de tantale. Cette couche de tantale peut être appliquée par tout procédé connu tel que par dépôt sous vide, pulvérisation cathodique, dépôt ionique, dépôt à partir d'une atmosphère réactive, par colaminage ou par voie électrochimique comme décrit dans la demande de brevet français n° 95 07158 non encore publiée au nom de la Société Demanderesse. Cette couche de tantale a une épaisseur comprise entre 10 µm et 500 µm, de préférence entre 20 µm et 200 µm, plus

10 **[0027]** Le substrat utilisé peut se présenter sous la forme d'une plaque, d'un cylindre creux, d'une particule sphérique ou similaire, selon les applications envisagées pour l'anode. Le revêtement d'oxyde d'iridium recouvrant le substrat est tel que la masse surfacique d'oxyde d'iridium est supérieure à 4 g.m⁻², de préférence inférieure à 30 g.m⁻² et plus préférentiellement encore comprise entre 5 et 20 g.m⁻².

15 **[0028]** La présente invention vise également un procédé de fabrication d'une anode telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que le revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium est réalisé en plusieurs couches par la décomposition thermique de tétrachlorure d'iridium IrCl₄ préalablement appliqué en revêtement sur le substrat. La Société Demanderesse a eu le mérite de trouver qu'en utilisant un tel mode de formation du revêtement électrocatalytique, l'anode ne subit pas de désactivation.

20 **[0029]** Cette décomposition thermique est effectuée à une température inférieure à environ 500° C, de préférence inférieure à 475° C, et plus préférentiellement encore comprise entre environ 350 et 450° C.

[0030] Selon un mode de réalisation tout à fait avantageux, afin d'éviter toute formation de l'oxyde thermique de tantale qui est non conducteur, la décomposition thermique est tout d'abord effectuée à une température comprise entre environ 350° C et 400° C, plus préférentiellement d'environ 350° C puis, la température peut être augmentée

25 **[0031]** Ainsi, les premières couches sont obtenues par décomposition thermique d'une solution d'IrCl₄ à une température comprise entre environ 350° C et 400° C, plus préférentiellement d'environ 350° C puis les couches suivantes sont obtenues avec une température de décomposition thermique qui a été augmentée et qui est inférieure à environ 500° C.

30 **[0032]** Le précurseur IrCl₄ est déposé sur le substrat sous la forme d'une solution dans un solvant organique permettant d'abaisser la température de décomposition thermique de IrCl₄ en oxyde IrO₂. De préférence, on choisit comme solvant présentant cette caractéristique un solvant alcoolique, par exemple un alcool aliphatique en C₁-C₄ tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol 1, le butanol 2, l'isobutanol ou le tert.-butanol, ou leur mélange. Selon un mode de réalisation préférentiel, on utilise un mélange d'isopropanol et d'éthanol ou d'isopropanol et de

35 **[0033]** De façon plus détaillée, le procédé de la présente invention comprend les étapes successives de :

- (a) préparation du substrat consistant notamment en un lavage, un sablage et un décapage chimique ;
- (b) dépôt de la couche d'oxyde d'iridium par application sur le substrat de la solution d'IrCl₄ dans un solvant organique, évaporation du solvant et décomposition thermique d'IrCl₄ ;
- (c) traitement thermique final,

l'étape (b) étant répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la masse surfacique d'oxyde d'iridium désirée.

45 **[0034]** Dans l'étape (a) ci-dessus de préparation du substrat, le nettoyage est de préférence réalisé en utilisant un tensioactif. Le sablage permet d'augmenter la surface spécifique du substrat et le décapage chimique permet d'éliminer la couche d'oxyde isolante qui se serait formée sur la surface de tantale de l'électrode.

[0035] L'étape (b) comprenant les opérations successives d'application de la solution d'IrCl₄, d'évaporation du solvant et de décomposition thermique est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la masse surfacique désirée d'oxyde d'iridium. De façon avantageuse, comme indiqué ci-dessus, la masse surfacique d'oxyde d'iridium est préférentiellement de 5 à 20 g/m², bien entendu, elle peut être supérieure, mais ceci est désavantageux d'un point de vue économique. L'étape (b) est répétée au moins 3 fois, de préférence au moins 5 fois.

50 **[0036]** Dans cette étape (b), l'application de la solution de précurseur est effectuée par exemple au pinceau, ou par immersion, ou par tout autre procédé connu dans la technique, notamment par pulvérisation, nébulisation, etc. L'évaporation du solvant peut être réalisée notamment par étuvage à la température d'évaporation du solvant utilisé. La

55 **[0037]** Selon un mode de réalisation tout à fait avantageux, au moins pour les deux premières couches, la décomposition thermique du précurseur est réalisée à une température comprise entre environ 350 et 400° C, plus préférentiellement d'environ 350° C. Puis pour les couches suivantes, de préférence à partir de la troisième couche, la tempé-

rature de décomposition thermique est augmentée, elle est inférieure à environ 500° C, de préférence inférieure à 475° C et plus préférentiellement encore comprise entre environ 350 et 450° C.

[0038] L'étape de traitement thermique finale (c) est conduite à une température inférieure à environ 550° C, de préférence inférieure à 525° C et plus préférentiellement encore comprise entre environ 450 et 500° C.

5 [0039] La présente invention va maintenant être décrite plus en détail à l'aide des exemples et exemples comparatifs suivants dans lesquels les différentes dénominations et abréviations utilisées sont définies ci-dessous :

- ASTM grade 4 (UNS R50700) : titane contenant 500 ppm de fer et 400 ppm d'oxygène ;
- ASTM grade 7 (UNS R52400) : alliage de titane et de palladium de formule $Ti_{0,2}Pd$ % m/m ;
- 10 - NF T40 (UNS R50100) : titane contenant 100 ppm de fer et 100 ppm d'oxygène ;
- NF TD12ZE (UNS R58030) : alliage de titane de formule $Ti_{12}Mo_6Zr_4,5Sn$;
- NF TA6V4 (UNS R56320) : alliage de titane de formule $Ti_{16}Al_4v$;
- AISI 316L (UNS S31603) : acier inoxydable de nuance NF Z2 CND 17-12.

15 **Exemple 1 : Mode opératoire général**

[0040] Une plaque de métal support de 100 mm X 10 mm X 1 mm est utilisée comme substrat pour l'anode. Cette plaque est dégraissée au chloroforme puis soumise à un sablage sous une pression de 5 bar à l'aide de corindon (granulométrie : 125 μ m). La plaque est alors rincée dans une cuve d'eau osmosée sous ultrasons durant 10 minutes, soumise à un décapage chimique à l'aide d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique puis est rincée. Sur cette plaque une solution de précurseur est appliquée par immersion ou au pinceau. La plaque ainsi revêtue est étuvée à 80° C pendant 5 minutes puis calcinée dans l'air dans un four à une température T_1 pendant 5 minutes. Les étapes d'application de la solution de précurseur, d'étuvage et de calcination sont répétées n fois, n étant le nombre de couches de la solution de précurseur qui doivent être appliquées pour obtenir la masse surfacique d'IrO₂ désirée. Finalement, la plaque est calcinée dans l'air durant deux heures à une température T_2 .

25 [0041] Les anodes ainsi préparées sont soumises au test A tel que décrit ci-dessus, ce par quoi leur durée de vie et leur durée de vie normalisée sont déterminées.

30 **Exemple comparatif 1 :**

Fabrication d'anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂ [substrat : ASTM grade 4 (UNS R50700)]

[0042] Des anodes ayant un substrat de titane ASTM grade 4 recouvert d'un oxyde mixte Ta₂O₅-IrO₂, ont été fabriquées conformément au mode opératoire général de l'exemple 1, avec les spécificités suivantes :

- décapage chimique : pendant 30 minutes avec de l'acide chlorhydrique à 32 %, à ébullition ;
- $T_1 = 532^\circ$ C ;
- $T_2 = 550^\circ$ C ;
- solution de précurseur : 250 mg de TaCl₅, 430 mg de H₂IrCl₆.6H₂O dans un mélange formé de 5 ml d'isopropanol et de 5 ml d'éthanol.

[0043] Le nombre n de couches de la solution de précurseur appliqué ainsi que la masse surfacique d'IrO₂ correspondante sont indiqués dans le Tableau I suivant, lequel rapporte également les résultats du test A.

45 **Exemple comparatif 2 :**

Fabrication d'anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂ [substrat : ASTM grade 4 (UNS R50700)]

[0044] On a répété l'exemple comparatif 1, excepté que le substrat utilisé était du titane NTF40 et que l'étape de décapage chimique a été conduite à l'aide d'acide chlorhydrique à 37 % à ébullition.

[0045] Le nombre de couches n, la masse surfacique d'IrO₂ ainsi que les résultats du test accéléré A sont indiqués dans le Tableau I.

55 **Exemples comparatifs 3 et 4 :**

Fabrication d'anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂ [substrat : alliages de titane (UNS R58030 et UNS R56320)]

[0046] On a répété l'exemple comparatif 1 excepté que les substrats utilisés étaient les alliages de titane tels qu'in-

EP 0 925 387 B1

diqués dans le Tableau I suivant. Le décapage chimique a été effectué à l'aide d'acide chlorhydrique de concentration respectivement 37 % et 36 %.

[0047] Le nombre de couches n, la masse surfacique d'IrO₂ ainsi que les résultats du test A sont indiqués dans le Tableau I suivant.

5

TABLEAU 1 :

10

15

20

25

30

35

Anodes de type Ti/Ta₂O₅-IrO₂.					
Exemples	Nature du substrat	Nombre de couches n	Masse surfacique d'IrO₂ (g/m²)	Durée de vie (h)	Durée de vie normalisée (h. m².g_{IrO₂}⁻¹) τ
Exemple 1 comparatif	ASTM grade 4 (UNS R50700)	8	8,46	8,3	1,0
		12	12,69	13,4	1,1
		16	16,92	17,0	1,0
		28	29,60	40,2	1,4
		56	59,21	30,5	0,5
Exemple 2 comparatif	NF T40 (UNS R50100)	10	8,43	62,0	7,4
		15	12,08	48,0	4,1
		20	17,96	127,0	7,1
		25	24,38	105,0	4,3
		28	31,02	103,0	3,3
Exemple 3 comparatif	NF TD12ZE (UNS R58030)	10	7,09	14,5	2,0
		15	10,61	24,2	2,3
		20	14,70	100,0	6,7
Exemple 4 comparatif	NF TA6V4 (UNS R56320)	15	9,60	7,5	2,2
		5	3,41	15,0	1,6
		10	5,98	22,0	3,6
		15	9,56	42,5	3,3
		20	12,87	82,5	6,3

Exemple 5 selon l'invention : Fabrication d'anodes Ta/IrO₂

40

[0048] Des anodes ayant un substrat de tantale recouvert d'IrO₂, ont été fabriquées en utilisant des plaques de tantale de pureté supérieure à 99,9 %, conformément au mode opératoire général de l'exemple 1 avec les spécificités suivantes :

45

- l'étape de décapage chimique a été conduite à l'aide d'acide fluorhydrique à 40 %, à 25° C, pendant une minute ;
- T₁ = 350° C pour les deux premières couches (n = 1 et n = 2) ; puis T = 430° C pour les couches suivantes (n ≥ 3) ;
- T₂ = 450° C ;
- solution de précurseur : 750 mg d'IrCl₄ dans un mélange de 5 ml d'éthanol et de 5 ml d'isopropanol.

50

[0049] Le nombre de couches d'IrO₂, la masse surfacique correspondante ainsi que les résultats du test A sont reportés dans le Tableau II suivant.

Exemple 6 selon l'invention : Fabrication d'anodes Ta/IrO₂ [substrat : AISI 316 L (UNS S31603) recouvert de Ta, précurseur : IrCl₄].

55

[0050] L'exemple 5 est répété, excepté que l'on utilise une plaque d'acier inoxydable (316 L) recouverte d'une couche de tantale dont l'épaisseur est indiquée entre parenthèses dans le Tableau II suivant. Toutes les anodes fabriquées dans cet exemple comprennent 10 couches de solution de précurseur.

EP 0 925 387 B1

[0051] La masse surfacique d'IrO₂ ainsi que les résultats du test A sont reportés dans le Tableau II ci-dessous.

Exemples comparatifs 7 à 10 :

5 **Fabrication d'anodes Ti/IrO₂ (substrat : Ti ou alliages de Ti, précurseur : IrCl₄)**

[0052] En suivant le mode opératoire général de l'exemple 1 et en utilisant la solution de précurseur de l'exemple 5, on a préparé différentes anodes avec le substrat de titane ou d'alliage de titane tel qu'indiqué dans le Tableau II ci-dessous.

10 [0053] Le nombre de couches n, la masse surfacique d'IrO₂ ainsi que les résultats du test A sont reportés dans le Tableau II ci-dessous.

TABLEAU II :

15	Comparaison anodes de type Ta/IrO₂ conformes à l'invention avec anodes de type Ti/IrO₂, IrO₂ étant déposé à partir d'IrCl₄.					
	Exemples	Nature du substrat	Nombre de couches n	Masse surfacique d'IrO₂ (g/m²)	Durée de vie (h)	Durée de vie normalisée τ (h. m².g_{IrO₂}⁻¹)
20	Exemple 5 selon l'invention	Ta massif	5	4,54	115,0	25,31
			10	10,77	274,2	25,46
			10	12,40	343,3	27,68
25			15	13,81	450,0	32,59
			20	20,31	528,0	26,00
			25	24,08	972,0	40,36
			30	31,72	473,3	14,92
30	Exemple 6 selon l'invention	*316L/Ta (23μm)	10	9,39	363,0	38,64
		*316L/Ta (91μm)	10	9,84	345,0	35,05
35		*316L/Ta (93μm)	10	9,07	273,0	30,08
		*316L/Ta (97μm)	10	9,27	250,0	26,98
40		*316L/Ta (98μm)	10	10,03	275,0	27,41
		*316L/Ta (99μm)	10	9,27	253,0	27,30
45	Exemple 7 comparatif	NF T40 (UNS R50100)	10	9,86	93,3	9,47
	Exemple 8 comparatif	NF TA6V4 (UNS R56320)	10	10,0	19,0	1,90
50	Exemple 9 comparatif	NF TD12ZE (UNS R58030)	10	8,54	31,5	3,69
55	Exemple 10 comparatif	ASTM grade 7 (UNS R52400)	10	9,77	75,0	7,68
			10	10,91	35,07	3,27
			10	10,54	69,3	6,58
			10	8,86	46,2	5,21

*AISI 316L (UNS S31603)

[0054] Comme il apparaît dans ce Tableau II, les performances obtenues pour l'oxyde d'iridium déposé sur du tantale à partir de tétrachlorure d'iridium, sont les plus intéressantes avec une durée de vie normalisée τ comprise entre 14,92 et 40,36 h.m².g⁻¹. Elles dépassent largement celles obtenues de la même façon mais avec un substrat de titane ou d'alliage de titane pour lesquelles la durée de vie normalisée τ est comprise entre 1,90 et 9,47 h.m².g⁻¹.

5

Revendications

- 10 1. Anode à longévité améliorée, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un substrat en au moins un composé métallique, présentant une surface externe en tantale, cette surface externe étant recouverte d'un revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium, et en ce qu'elle présente une durée de vie normalisée, mesurée dans un test A tel que défini dans la description, supérieure à 14 h.m².g⁻¹, de préférence supérieure à 20 h.m².g⁻¹ et plus préférentiellement encore supérieure à 25 h.m².g⁻¹.
- 15 2. Anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat est en tantale.
3. Anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé métallique est choisi parmi le cuivre, le nickel, le titane, leurs alliages, l'acier ou l'acier inoxydable.
- 20 4. Anode selon la revendication 3, caractérisée en ce que la couche de tantale a une épaisseur comprise entre 10 μ m et 500 μ m, de préférence entre 20 μ m et 200 μ m, et plus préférentiellement encore entre 20 μ m et 100 μ m.
- 25 5. Anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la masse surfacique d'oxyde d'iridium appliqué en revêtement sur le substrat est supérieure à 4 g.m⁻², de préférence inférieure, à 30 g.m⁻², et plus préférentiellement encore comprise entre 5 et 20 g.m⁻².
- 30 6. Procédé de fabrication d'une anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium est réalisé en plusieurs couches par décomposition thermique de tétrachlorure d'iridium, IrCl₄, préalablement appliqué en revêtement sur le substrat.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la décomposition thermique d'IrCl₄ est effectuée à une température inférieure à environ 500° C, de préférence inférieure à 475° C et plus préférentiellement encore entre environ 350° C et 450° C.
- 40 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la décomposition thermique d'IrCl₄ est effectuée tout d'abord à une température comprise entre environ 350 et 400° C, de préférence d'environ 350° C de façon à former les premières couches d'oxyde d'iridium, et afin d'éviter toute formation de l'oxyde de tantale thermique qui est non conducteur, puis cette température est augmentée jusqu'à une température inférieure à environ 500° C, de préférence inférieure à environ 475° C et plus préférentiellement encore comprise entre environ 350 et 450° C afin de former les couches supérieures d'oxyde d'iridium.
- 45 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 8, caractérisé en ce que le précurseur IrCl₄ est déposé sous la forme d'une solution dans un solvant organique permettant d'abaisser la température de décomposition thermique de IrCl₄ en oxyde IrO₂, de préférence dans un solvant alcoolique, et plus préférentiellement encore dans un mélange d'éthanol et d'isopropanol, ledit solvant étant évaporé avant la décomposition thermique.
- 50 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
 - (a) préparation du substrat consistant notamment en un lavage, un sablage et un décapage chimique ;
 - (b) dépôt de la couche d'oxyde d'iridium par application sur le substrat de la solution d'IrCl₄ dans un solvant organique, évaporation du solvant et décomposition thermique d'IrCl₄ ;
 - (c) traitement thermique final,
- 55 l'étape (b) étant répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la masse surfacique d'oxyde d'iridium désirée.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape (b) est répétée au moins 3 fois, de préférence

au moins 5 fois, et que la température de décomposition thermique est comprise entre environ 350 et 400° C, de préférence d'environ 350° C au moins pour les deux premières fois où l'étape (b) est effectuée, puis l'étape (b) est répétée en augmentant la température de décomposition thermique celle-ci étant alors inférieure à environ 500° C, de préférence inférieure à 475° C et plus préférentiellement encore comprise entre environ 350 et 450° C.

5

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'étape (c) de traitement thermique final est conduite à une température inférieure à environ 550° C, de préférence inférieure à 525° C, et plus préférentiellement encore comprise entre environ 450 et 500° C.

10

Patentansprüche

1. Anode mit verbesserter Lebensdauer, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie aus einem Substrat aus wenigstens einer metallischen Zusammensetzung gebildet wird, die eine äußere Oberfläche aus Tantal aufweist, wobei diese äußere Oberfläche mit einer elektrokatalytischen Beschichtung aus Iridiumoxid überzogen ist und wobei sie eine normale Lebensdauer aufweist, gemessen in einem Versuch A wie in der Beschreibung angegeben, höher als 14 h.m².g⁻¹, vorzugsweise höher als 20 h.m².g⁻¹ und noch mehr bevorzugt höher als 25 h.m².g⁻¹.

15

2. Anode gemäß Patentanspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Substrat aus Tantal ist.

20

3. Anode gemäß Patentanspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die metallische Zusammensetzung aus Kupfer, Nickel, Titan, deren Legierungen, Stahl oder rostfreiem Stahl ausgewählt ist.

4. Anode gemäß Patentanspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Schicht aus Tantal eine Dicke zwischen 10 µm und 500 µm, vorzugsweise zwischen 20 µm und 200 µm, und noch mehr bevorzugt zwischen 20 µm und 100 µm aufweist.

25

5. Anode nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Oberflächenmasse aus Iridiumoxid, die als Beschichtung auf das Substrat aufgetragen ist, größer als 4 g.m⁻² ist, vorzugsweise niedriger als 30 g.m⁻², und noch mehr bevorzugt noch zwischen 5 und 20 g.m⁻² liegt.

30

6. Herstellungsverfahren einer Anode nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die elektrokatalytische Beschichtung aus Iridiumoxid in mehreren Schichten durch thermische Zersetzung von Iridiumtetrachlorid IrCl₄ durchgeführt wird, vorzugsweise angewandt als Beschichtung auf dem Substrat.

35

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die thermische Zersetzung von IrCl₄ bei einer Temperatur ausgeführt wird, die niedriger als ca. 500° C ist, vorzugsweise niedriger als 475° C und noch mehr bevorzugt zwischen ca. 350° C und 450° C liegt.

8. Verfahren gemäß Patentanspruch 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß die thermische Zersetzung von IrCl₄ zuerst bei einer Temperatur zwischen ca. 350 und 400° C durchgeführt wird, vorzugsweise ca. 350° C, um die ersten Schichten von Iridiumoxid zu bilden, und um jegliche Bildung von thermischem Tantaloxid zu vermeiden, das nicht leitfähig ist, diese Temperatur erhöht wird, bis zu einer Temperatur, die geringer als ca. 500° C ist, vorzugsweise geringer als ca. 475° C und noch mehr bevorzugt zwischen ca. 350 und 450° C ist, um die höheren Schichten aus Iridiumoxid zu bilden.

40

45

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 6 und 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Zwischenstoff IrCl₄ in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel abgelagert wird, das erlaubt, die thermische Zersetzungstemperatur von IrCl₄ in Oxid IrO₂ zu senken, vorzugsweise in einem alkoholischen Lösungsmittel, und noch mehr bevorzugt in einem Gemisch aus Ethanol und Isopropanol, wobei das genannte Lösungsmittel vor der thermischen Zersetzung verdunstet wird.

50

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 6 bis 9, dadurch **gekennzeichnet**, daß es die folgenden Schritte umfasst:

55

- (a) Vorbereitung des Substrates, insbesondere bestehend aus Waschen, Sandstrahlen und chemischem Beizen;
- (b) Abscheidung der Iridiumoxid-Schicht durch Einsatz der IrCl₄ Lösung in einem organischen Lösungsmittel

auf dem Substrat, Verdampfen des Lösungsmittels und thermische Zersetzung von IrCl_4 ;
 (c) thermische Endbehandlung, wobei der Verfahrensschritt (b) so oft wie notwendig wiederholt wird, um die gewünschte Oberflächenmasse von Iridiumoxid zu erhalten.

- 5 11. Verfahren gemäß Patentanspruch 10, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Verfahrensschritt (b) mindestens dreimal wiederholt wird, vorzugsweise mindestens fünfmal, und daß die thermische Zersetzungstemperatur zwischen 350 und 400° C liegt, vorzugsweise bei 350° C mindestens für die zwei ersten Male, bei dem der Verfahrensschritt (b) durchgeführt wird, anschließend der Verfahrensschritt (b) wiederholt wird, wobei die thermische Zersetzungstemperatur erhöht wird, wobei diese dann niedriger als ca. 500° C ist, vorzugsweise niedriger als 475° C und noch mehr bevorzugt zwischen 350 und 450° C liegt.
- 10
12. Verfahren gemäß Patentanspruch 10 oder 11, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Verfahrensschritt (c) der thermischen Endbehandlung bei einer Temperatur geringer als ca. 550° C ausgeführt wird, vorzugsweise niedriger als 525° C, und noch mehr bevorzugt zwischen 450 und 500° C.
- 15

Claims

- 20 1. Anode with improved life, characterised in that it comprises a substrate in at least one metallic compound having an external surface in tantalum, this external surface being covered by an electrocatalytic coating of iridium oxide, and in that it has a standardised life duration, measured in a test A such as is defined in the description, above 14 $\text{h.m}^2.\text{g}^{-1}$, preferably above 20 $\text{h.m}^2.\text{g}^{-1}$ and even more preferably above 25 $\text{h.m}^2.\text{g}^{-1}$.
- 25 2. Anode according to Claim 1, characterised in that the substrate is in tantalum
3. Anode according to Claim 1, characterised in that the metallic compound is chosen from among copper, nickel, titanium, their alloys, steel or stainless steel.
- 30 4. Anode according to Claim 3, characterised in that the tantalum layer has a thickness comprised between 10 microns and 500 microns, preferably between 20 microns and 200 microns, and even more preferably between 20 microns and 100 microns.
- 35 5. Anode according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the surface mass of iridium oxide applied as a coating on the substrate is above 4 g.m^{-2} , preferably less than 30 g.m^{-2} , and even more preferably comprised between 5 and 20 g.m^{-2} .
- 40 6. Manufacturing process for an anode according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the electrocatalytic coating of iridium oxide is realised in several layers by thermal decomposition of iridium tetrachloride, IrCl_4 , previously applied as a coating on the substrate.
- 45 7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterised in that the thermal decomposition of IrCl_4 is carried out at a temperature below approximately 500 °C, preferably below 475 °C and even more preferably between approximately 350 °C and 450 °C.
- 50 8. Process according to Claim 7, characterised in that the thermal decomposition of IrCl_4 is first carried out at a temperature comprised between approximately 350 and 400 °C, preferably at approximately 350 °C in such a way as to form the first layers of iridium oxide and in order to avoid any formation of thermal tantalum oxide, which is a non-conductive oxide, this temperature being then raised to a temperature below approximately 500 °C, preferably below approximately 475 °C and even more preferably comprised between approximately 350 and 450 °C, in order to form the top layers of iridium oxide.
- 55 9. Process according to one of Claims 6 and 8, characterised in that the IrCl_4 precursor is deposited in the form of a solution in an organic solvent which permits the thermal decomposition temperature of IrCl_4 into IrO_2 oxide to be lowered, preferably in an alcoholic solvent, and even more preferably into a mixture of ethanol and isopropanol, the said solvent being evaporated before the thermal decomposition.
10. Process according to one of Claims 6 to 9, characterised in that it comprises the following successive stages:

EP 0 925 387 B1

- a) substrate preparation, consisting in particular of washing, sand-blasting and chemical cleaning;
- b) deposition of the layer of iridium oxide by application on the substrate of the solution of IrCl_4 in an organic solvent, evaporation of the solvent and thermal decomposition of IrCl_4 ;
- 5 c) final thermal treatment,

the stage b) being repeated as many times as are necessary in order to obtain the desired surface mass of iridium oxide.

- 10 **11.** Process according to Claim 10, characterised in that the stage b) is repeated at least three times, preferably at least five times, and in that the thermal decomposition temperature is comprised between approximately 350 and 400 °C. preferably approximately 350°C at least for the first two times when the stage b) is carried out, the stage b) being then repeated while the thermal decomposition temperature is raised, the latter temperature being then
- 15 less than approximately 500 °C, preferably less than 475 °C and even more preferably being comprised between approximately 350 and 450 °C.
- 12.** Process according to Claim 10 or 11, characterised in that the final thermal treatment stage c) is carried out at a
- 20 temperature less than approximately 550°C preferably less than 525 °C, and even more preferably comprised between approximately 450 and 500 °C.

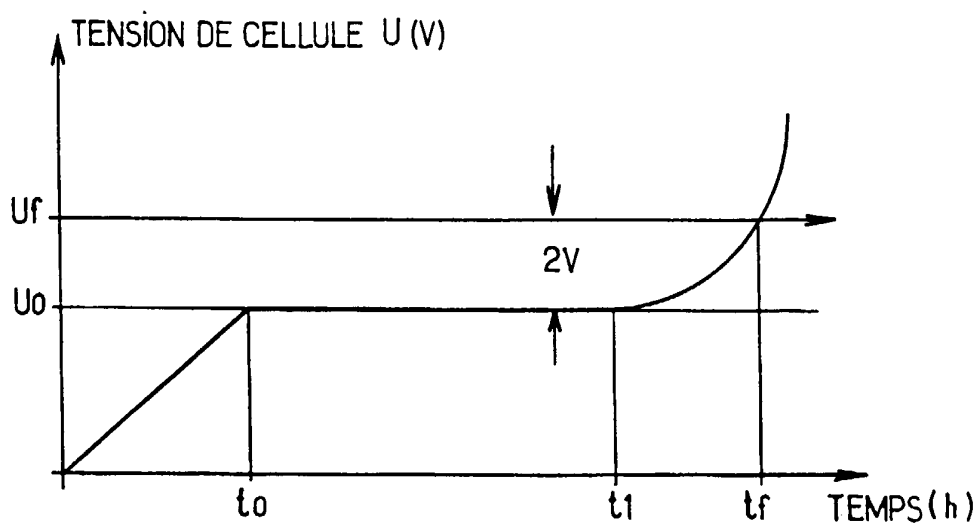


Fig 1