



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C25B 11/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/43465 (43) Date de publication internationale: 20 novembre 1997 (20.11.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00836 (22) Date de dépôt international: 12 mai 1997 (12.05.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/05916 13 mai 1996 (13.05.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELEC- TRICITE DE FRANCE SERVICE NATIONAL [FR/FR]; 2, rue Louis Murat, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): REID, Véronique [FR/FR]; 8, avenue du Général Leclerc, F-77300 Fontainebleau (FR). LECLERC, Olivier [FR/FR]; 4, rue des Petits Chaumes, F-77250 Moret sur Loing (FR). MANOLI, Georgia [FR/FR]; 35, rue Béranger, F-77300 Fontainebleau (FR). CARDARELLI, François [FR/FR]; Appartement 28, 26, rue A. Rambaud, F-31400 Toulouse (FR). SAVALL, André [FR/FR]; 42, boulevard des Pyrénées, F-31170 Toulouse (FR). COMNINELLIS, Christos [CH/CH]; Les Esserts, CH-1031 Mex (CH). TAXIL, Pierre [FR/FR]; 10, rue Paul Codos, F-31400 Toulouse (FR). (74) Mandataires: BOULINGUIEZ, Didier etc.; Cabinet Plasser- aud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ANODE WITH ENHANCED DURABILITY AND METHOD FOR MAKING SAME		
(54) Titre: ANODE A LONGEVITE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION		
(57) Abstract		
<p>An anode with enhanced durability for use in electrochemical processes is disclosed. The anode consists of a substrate made of at least one metal compound and provided with an outer tantalum surface coated with an electrocatalytic iridium oxide coating, and has a standard lifetime, as measured in test A, longer than 14 h.m².g⁻¹, preferably longer than 20 h.m².g⁻¹, and more preferably longer than 25 h.m².g⁻¹.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention a pour objet une anode à longévité améliorée pour une utilisation dans des procédés électrochimiques. 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 elle présente une durée de vie normalisée, mesurée dans un test A, supérieure à 14 h.m².g⁻¹, de préférence supérieure à 20 h.m².g⁻¹, plus préférentiellement encore supérieure à 25 h.m².g⁻¹.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

ANODE A LONGÉVITÉ AMÉLIORÉE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

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.

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

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.

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.

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 RuO_2 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 RuO_2 spécifiques pour la production industrielle de chlore ont une mauvaise tenue comme anode pour le dégagement d'oxygène en milieu acide.

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.

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.

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 TaCl_5 pour Ta_2O_5 , IrCl_3 ou H_2IrCl_6 pour IrO_2 . 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.

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.

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 $TaCl_5$ et $IrCl_3$. Cependant, sous polarisation anodique de cette électrode, une couche de TiO_2 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.

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 $IrCl_3$ et H_2IrCl_6 , qui sont des précurseurs usuels de IrO_2 , 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 IrO_2 , ce qui diminue les performances de ces électrodes.

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.

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 $14 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$, de préférence supérieure à $20 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$ et plus préférentiellement encore supérieure à $25 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$. 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.

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.

Ce test A est réalisé de la façon suivante.

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 cm^2) 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 $0,20 \text{ cm}^2$ 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 ($\pm 0,2$ 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.

Le courant appliqué à l'état stationnaire est $I = 1A$ 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.

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).

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 :

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

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

La durée de vie normalisée τ est ainsi exprimée en $\text{h.m}^2.\text{g}^{-1}$.

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_0 , t_0 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_0 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 $U_f = U_0 + 2(V)$ est atteinte au temps t_f . La durée de vie de l'anode déduite à partir de cette courbe est donc égale à $t_f - t_0$.

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.

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 $14 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$, de préférence supérieure à $20 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$, et plus préférentiellement encore supérieure à $25 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$, 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.

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 parmi le cuivre, le nickel, le titane, leurs alliages, l'acier ou l'acier inoxydable.

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
5 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 préférentiellement entre 20 μm et 100 μm .

10 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
15 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} .

La présente invention vise également un procédé de fabrication d'une anode telle que définie ci-dessus,
20 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 IrCl_4 , préalablement appliqué en revêtement sur le substrat. La Société Demanderesse a eu le mérite de trouver qu'en
25 utilisant un tel mode de formation du revêtement électrocatalytique, l'anode ne subit pas de désactivation.

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

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
35 environ 350° C et 400° C, plus préférentiellement d'environ 350° C puis, la température peut être augmentée jusqu'à

environ 500° C, de préférence jusqu'à 475° C et plus préférentiellement encore entre environ 350° C et 450° C.

Ainsi, les première couches sont obtenues par décomposition thermique d'une solution d'IrCl₄ à une
5 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.

10 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
15 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 butanol-1. Le solvant est évaporé avant d'effectuer le traitement thermique dans l'air.
20

De façon plus détaillée, le procédé de la présente invention comprend les étapes successives de :

- 25 (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 ;
- 30 (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.

Dans l'étape (a) ci-dessus de préparation du substrat,
35 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.

L'étape (b) comprenant les opérations successives
5 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
10 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.

Dans cette étape (b), l'application de la solution
15 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.
20 La décomposition thermique du précurseur est réalisée dans un four, dans l'air.

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

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
35 encore comprise entre environ 450 et 500° C.

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 :

- 5 - 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 ;
- NF T40 (UNS R50100) : titane contenant 100 ppm de fer et 100 ppm d'oxygène ;
- 10 - NF TD12ZE (UNS R58030) : alliage de titane de formule $Ti_{12}Mo_6Zr_{4,5}Sn$;
- NF TA6V4 (UNS R56320) : alliage de titane de formule $Ti_{6}Al_{4}V$;
- AISI 316L (UNS S31603) : acier inoxydable de nuance
- 15 NF Z2 CND 17-12.

Exemple 1 : Mode opératoire général

20 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

25 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

30 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

35 d' IrO_2 désirée. Finalement, la plaque est calcinée dans l'air durant deux heures à une température T_2 .

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.

5 Exemple comparatif 1 :

Fabrication d'anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂

[substrat : ASTM grade 4 (UNS R50700)]

10 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 ;
- 15 - T₁ = 532° C ;
- T₂ = 550° 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.

20 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.

25 Exemple comparatif 2 :

Fabrication d'anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂

[substrat : ASTM grade 4 (UNS R50700)]

30 On a répété l'exemple comparatif 1, excepté que le substrat utilisé était du titane NFT40 et que l'étape de décapage chimique a été conduite à l'aide d'acide chlorhydrique à 37 % à ébullition.

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

Exemples comparatifs 3 et 4 :Fabrication d'anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂[substrat : alliages de titane (UNS R58030 et
UNS R56320)]

5

On a répété l'exemple comparatif 1 excepté que les substrats utilisés étaient les alliages de titane tels qu'indiqués dans le Tableau I suivant. Le décapage chimique a été effectué à l'aide d'acide chlorhydrique de concentration respectivement 37 % et 36 %.

10

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

TABLEAU 1 : Anodes de type Ti/Ta₂O₅-IrO₂.

15

Exemples	Nature du substrat	Nombre de couches n	Masse surfacique d'IrO ₂ (g/m ²)	Durée de vie (h)	Durée de vie normalisée (h.m ² .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

20

25

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

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 :

- 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 T₁ = 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.

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].**

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.

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 :

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

5

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

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.

15

20

25

30

35

TABLEAU II :

Comparaison anodes de type Ta/IrO₂ conformes à l'invention avec anodes de type Ti/IrO₂, IrO₂ étant déposé à partir d'IrCl₄.

5

10

15

20

25

Exemples	Nature du substrat	Nombre de couches n	Masse surfacique d'IrO ₂ (g/m ²)	Durée de vie (h)	Durée de vie normalisée τ (h.m ² .g _{IrO₂} ⁻¹)
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
		15	13,81	450,0	32,59
		20	20,31	528,0	26,00
		25	24,08	972,0	40,36
Exemple 6 selon l'invention	*316L/Ta (23 μ m) *316L/Ta (91 μ m) *316L/Ta (93 μ m) *316L/Ta (97 μ m) *316L/Ta (98 μ m) *316L/Ta (99 μ m)	10	9,39	363,0	38,64
		10	9,84	345,0	35,05
		10	9,07	273,0	30,08
		10	9,27	250,0	26,98
		10	10,03	275,0	27,41
		10	9,27	253,0	27,30
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
Exemple 9 comparatif	NF TD12ZE (UNS R58030)	10	8,54	31,5	3,69
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)

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

30

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.

REVENDICATIONS

1. Anode à longévité améliorée, caractérisée en ce
5 qu'elle est constituée d'un substrat en au moins un com-
posé métallique, présentant une surface externe en tanta-
le, cette surface externe étant recouverte d'un revêtement
électrocatalytique d'oxyde d'iridium, et en ce qu'elle
10 présente une durée de vie normalisée, mesurée dans un test
A, supérieure à $14 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$, de préférence supérieure à
 $20 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$ et plus préférentiellement encore supérieure à
 $25 \text{ h.m}^2.\text{g}^{-1}$.

2. Anode selon la revendication 1, caractérisée en
ce que le substrat est en tantale.

15 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
 $10 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$, de préférence entre $20 \mu\text{m}$ et $200 \mu\text{m}$, et
plus préférentiellement encore entre $20 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$.

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, IrCl_4 , préalablement appliqué
en revêtement sur le substrat.

35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 6, caractérisé en ce que la décomposition ther-

mique 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.

5 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
10 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.

15 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
20 un solvant alcoolique, et plus préférentiellement encore dans un mélange d'éthanol et d'isopropanol, ledit solvant étant évaporé avant la décomposition thermique.

25 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
30 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
35 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
5 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.

10 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.

15

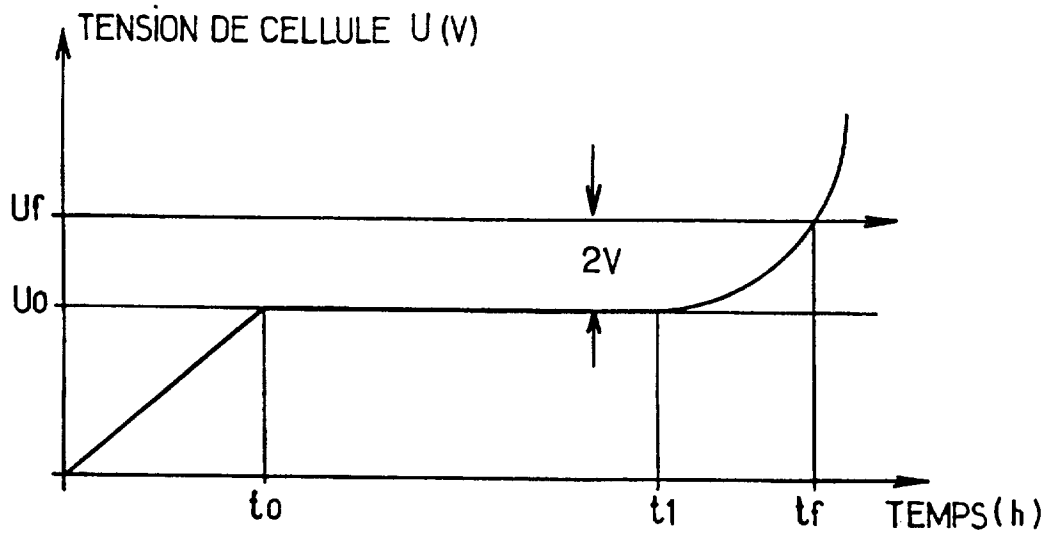


Fig 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/00836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25B11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 383 470 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 22 August 1990 see column 7, line 43 - line 58 see column 8; example 1 see column 11 - column 12; claims 1-7 ---	1-12
Y	EP 0 384 194 A (BAYER AG) 29 August 1990 see column 5 - column 6; example 2 ---	1-12
A	US 4 257 856 A (G. BENI) 24 March 1981 see column 4 - column 5; example 1 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 1997

Date of mailing of the international search report

05.08.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/FR 97/00836

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	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 February 1993 see abstract -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/FR 97/00836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 383470 A	22-08-90	CA 2010025 A	14-08-90
		JP 2263999 A	26-10-90
		US 5019224 A	28-05-91

EP 384194 A	29-08-90	DE 3905082 A	23-08-90
		CA 2010221 A	18-08-90
		DE 59004842 D	14-04-94
		ES 2050287 T	16-05-94
		JP 2247392 A	03-10-90
		KR 9616418 B	11-12-96
		SU 1838450 A	30-08-93
		TR 26579 A	15-03-95
		US 5128000 A	07-07-92

US 4257856 A	24-03-81	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demanda internationale No
PCT/FR 97/00836

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C25B11/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C25B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 383 470 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 22 Août 1990 voir colonne 7, ligne 43 - ligne 58 voir colonne 8; exemple 1 voir colonne 11 - colonne 12; revendications 1-7	1-12
Y	EP 0 384 194 A (BAYER AG) 29 Août 1990 voir colonne 5 - colonne 6; exemple 2	1-12
A	US 4 257 856 A (G. BENI) 24 Mars 1981 voir colonne 4 - colonne 5; exemple 1	1
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 Juillet 1997		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05.08.97
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Groseiller, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 97/00836

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p> 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 voir abrégé ----- </p>	1

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/00836

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 383470 A	22-08-90	CA 2010025 A	14-08-90
		JP 2263999 A	26-10-90
		US 5019224 A	28-05-91
EP 384194 A	29-08-90	DE 3905082 A	23-08-90
		CA 2010221 A	18-08-90
		DE 59004842 D	14-04-94
		ES 2050287 T	16-05-94
		JP 2247392 A	03-10-90
		KR 9616418 B	11-12-96
		SU 1838450 A	30-08-93
		TR 26579 A	15-03-95
		US 5128000 A	07-07-92
US 4257856 A	24-03-81	AUCUN	