

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 735 386**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **95 07158**

⑤1 Int Cl⁶ : B 01 J 19/08, C 25 B 11/04, 11/00, C 23 C 28/00,
C 23 F 17/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 15.06.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.12.96 Bulletin 96/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *CARDARELLI FRANCOIS,
COMMINELLIS CHRISTOS, LECLERC OLIVIER,
SAVALL ANDRE et TAXIL PIERRE.*

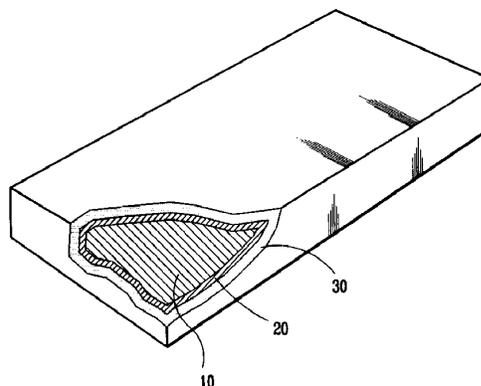
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *CABINET LAVOIX.*

⑤4 **ANODE A LONGEVITE AMELIOREE SUPPORTANT UN POTENTIEL ANODIQUE ELEVE AU COURS D'UN
PROCESSUS ELECTROCHIMIQUE ET PROCEDE POUR SA FABRICATION.**

⑤7 L'anode comprend un substrat (10) fait en un métal qui est choisi parmi notamment le cuivre, le nickel, le titane, un acier s'il y a lieu inoxydable, les composés carbonés conducteurs, une couche (20) intermédiaire en un métal valve qui est choisi parmi notamment le tantale, le niobium, le hafnium, le zirconium, le titane, et un revêtement (30) externe en un matériau électrocatalytique qui est choisi parmi notamment un métal, un oxyde et un mélange d'oxydes métalliques.

Cette anode permet d'opérer sous un potentiel anodique élevé pour la mise en oeuvre d'un procédé électrochimique.



FR 2 735 386 - A1



L'invention concerne les processus électrochimiques et a plus particulièrement pour objet l'élaboration d'une électrode, plus spécifiquement une anode, à longévité améliorée, supportant un potentiel anodique élevé pour la mise en oeuvre d'un procédé électrochimique.

En électrochimie il est courant de mettre 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.

Pour de telles applications, il est courant de faire appel à des anodes qui se caractérisent par une géométrie stable résultant d'une inertie chimique et électrochimique élevée et par un potentiel constant pendant des périodes d'utilisation très longues atteignant voire dépassant 2 à 3 ans.

Des anodes de ce type sont décrites par exemple dans les documents ZA 662 667 et 680 034 auxquels on pourra utilement se reporter.

Une telle anode comprend un substrat en un métal "valve" recouvert d'un matériau électrocatalytique. Un métal valve est 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.

L'expérience montre que de telles électrodes, au cours de leur utilisation en milieu acide avec dégagement d'oxygène, sont soumises à des phénomènes complexes notamment de corrosion-passivation à travers les espaces intergranulaires de catalyseurs en particulier lorsqu'on opère avec des électrolytes agressifs et à des densités de courant anodique élevées. En particulier il n'est pas rare qu'il se forme une pellicule d'oxyde isolante qui réduit

progressivement la surface conductrice électrocatalytique de l'anode et provoque une augmentation de la densité locale de courant anodique et favorise par la suite l'apparition de crevasses et le décollement du dépôt. En général de telles électrodes demandent un investissement en matériaux métalliques coûteux et des techniques d'élaboration délicates et longues pour une durée de vie limitée particulièrement en milieu acide et/ou organique.

Le but de l'invention est de remédier à ce type de difficultés.

L'invention a pour objet une anode à longévité améliorée supportant un fonctionnement sous un potentiel anodique élevé au cours d'un processus électrochimique notamment en milieu acide, qui est constituée d'un substrat interne en métal, recouvrant ce substrat d'une couche intermédiaire en un métal valve, et sur cette couche d'un revêtement externe en un matériau électrocatalytique. Cette anode est remarquable en ce que le métal du substrat est choisi parmi notamment le cuivre, le nickel, le titane, un acier s'il y a lieu inoxydable, les composés conducteurs du carbone, en ce que le métal valve de la couche est choisi parmi notamment le tantale, le niobium, le hafnium, le zirconium, le titane et en ce que le matériau électrocatalytique du revêtement est choisi parmi notamment un métal, un oxyde métallique ou un mélange d'oxydes métalliques.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour la fabrication d'une anode du type indiqué auparavant selon lequel on exécute à titre indicatif la série d'opérations suivantes :

- nettoyage du substrat par lavage avec un détergent tensioactif,
- dégraissage du substrat nettoyé par écoulement à reflux

- de solvants chlorés chauds,
- polissage du substrat nettoyé dégraissé par voie électrochimique,
 - rinçage du substrat poli à l'eau déminéralisée,
 - 5 - séchage du substrat poli-rincé à l'air comprimé,
 - dépôt sur le substrat ainsi préparé d'une couche de métal valve préférentiellement par voie électrochimique dans un bain de sels fondus sous atmosphère inerte,
 - extraction du substrat avec sa couche, du bain,
 - 10 - refroidissement sous atmosphère inerte, puis nettoyage,
 - sablage et décapage à l'acide du substrat avec sa couche ainsi préparés pour en éliminer les impuretés et en augmenter l'aire spécifique,
 - dépôt sur le substrat avec sa couche ainsi préparés
 - 15 d'une solution contenant des précurseurs de revêtement,
 - évaporation du solvant par étuvage,
 - traitement thermique généralement compris entre 200°C et 700°C, de préférence entre 300°C et 600°C et plus particulièrement encore entre 400°C et 550°C environ
 - 20 pendant 5 minutes environ, pour provoquer une décomposition du précurseur, puis une oxydation des éléments formant le catalyseur,
 - répétition une dizaine de fois s'il y a lieu des trois étapes de dépôt, d'évaporation et de traitement qui
 - 25 précèdent,
 - et traitement thermique final généralement compris entre 200°C et 700°C, de préférence entre 300°C et 600°C et plus préférentiellement encore entre 400°C et 550°C durant environ 2 heures.

30 D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la lecture de la description et des revendications qui suivent ainsi que de l'examen du dessin annexé, donné seulement à titre d'exemple, où la figure unique

schématique partielle illustre en perspective et en écorché un mode de réalisation d'une anode selon la technique de l'invention dans le cas d'une géométrie plane. Il y a lieu de noter qu'il est aussi possible de
5 réaliser des anodes tubulaires, sphériques, en métal déployé, etc.

Les processus électrochimiques tels que l'électrolyse, et les électrodes dont les anodes pour les pratiquer, étant bien connus dans la technique on ne
10 décrira dans ce qui suit que ce qui concerne directement ou indirectement l'invention. Pour le surplus l'Homme du Métier du secteur technique considéré puisera dans les solutions classiques courantes à sa disposition pour faire face au problème particulier auquel il est confronté.

15 Dans ce qui suit on utilise toujours un même numéro de référence pour identifier un élément homologue quel que soit le mode de réalisation ou sa variante d'exécution.

Pour la commodité de l'exposé, on décrira successivement chacun des constituants d'une anode selon
20 l'invention avant d'en exposer un processus de fabrication selon l'invention.

Comme on le voit, une anode selon l'invention comprend, essentiellement, un substrat 10 interne en un
25 métal, une couche 20 intermédiaire en un métal valve recouvrant le substrat 10, et un revêtement 30 externe en un matériau électrocatalytique placé sur la couche 20.

Le substrat 10 qui se présente par exemple à la manière d'une plaque, d'un cylindre creux, d'une particule
30 sphérique ou similaire, est fait en un métal qui est choisi parmi notamment le cuivre, le nickel, le titane, un acier s'il y a lieu un acier inoxydable, les composés carbonés conducteurs.

La couche intermédiaire 20 qui a par exemple une épaisseur de l'ordre de 1 à 500 μm environ, est faite en un métal valve qui est choisi parmi notamment le tantale, le niobium, le hafnium, le zirconium, le titane.

5 Le revêtement 30 qui est obtenu soit par traitement thermique de précurseurs soit par voie chimique ou par voie électrochimique en milieu aqueux, organique ou de sels fondus par exemple, est choisi parmi notamment un métal, un oxyde métallique et leurs mélanges.

10 Pour fabriquer une anode selon l'invention dont la structure et la nature sont du type indiqué précédemment, on procède de préférence comme il suit.

La plaque de substrat 10 subit un nettoyage préliminaire par lavage à l'aide d'un détergent tensioactif, puis subit un dégraissage final par reflux de solvants chlorés chauds (trichlorométhane, trichloréthylène, dichlorométhane) dans un appareil approprié par exemple du type de celui dénommé SOXHLET dans le commerce.

20 Le substrat 10 est ensuite poli par voie électrochimique de manière à obtenir un état de surface le plus régulier possible. Les conditions opératoires sont adaptées à la nature du métal du substrat utilisé. Dans le cas particulier d'un acier inoxydable, par exemple de nuance NF Z 6 CN 18-10 (AISI 304) ou NF Z 2 CND 17-12 (316L), on utilise un mélange fait de, en volume : 60% d'acide orthophosphorique $d_4^{20} = 1,70$, 30% d'acide sulfurique $d_4^{20} = 1,835$, 10% d'eau, qui sert d'électrolyte pour conduire une électrolyse à intensité de courant constante; la densité de courant anodique de 3 000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ est appliquée

25

30 à l'électrode à polir pendant 30 minutes.

Le polissage électrolytique achevé, le substrat 10 est rincé à l'eau déminéralisée puis séché à l'air comprimé en vue de son stockage éventuel.

La couche intermédiaire 20 en métal valve est, de préférence, obtenue par voie électrochimique en milieu de sels fondus. Les bains de sels fondus utilisés peuvent être des halogénures (fluorures, chlorures, etc) de métaux
5 alcalins et alcalino-terreux, la cryolithe ou encore des mélanges binaires, ternaires et quaternaires de ses sels. Ce processus peut être conduit en courant continu ou pulsé. Par exemple, on peut utiliser des mélanges de compositions eutectiques suivants : LiF-NaF-KF, LiF-NaF,
10 LiCl-KCl, NaCl-KCl, NaF-NaCl. Les solutés sont représentés par les halogénures des métaux à déposer précédant TaCl₅, TaF₅, NbCl₅, NbF₅, etc, ou encore leurs sels complexes K₂NbF₇, K₂TaF₇, K₂ZrF₆, etc. Les fractions massiques de ces solutés sont comprises entre 1 et 50% (m/m).

15 Le dépôt est effectué par voie électrochimique en mode intensiostatique ou potentiostatique en utilisant des anodes solubles du métal à déposer. Les conditions opératoires sont fonctions de la nature du métal à déposer. La température du bain, qui dépend du point de fusion du
20 mélange de sels utilisés, varie de 400°C à 1200°C. L'électrolyse est conduite avec des densités de courant cathodique moyennes appliquées comprises entre 1 A.m⁻² et 5 kA.m⁻² soit en mode continu soit en mode pulsé. Dans ce dernier cas, les impulsions d'intensité peuvent atteindre
25 100 kA.m⁻².

Pour éviter toute contamination des bains et les risques de corrosion, on opère impérativement sous atmosphère inerte de manière à prévenir tout risque d'oxydation. Avant sa sortie, l'électrode est refroidie sous
30 atmosphère inerte. Ensuite, un nettoyage de l'électrode est effectué, au bain à ultra-sons, de manière à éliminer toute trace de sel solidifié.

Il est clair que la couche intermédiaire 20 peut

être obtenue aussi par dépôt sous vide (Vacuum deposition), par pulvérisation cathodique (Sputtering), par dépôt ionique (Ion Plating), par dépôt à partir d'une atmosphère réactive (CVD = Chemical Vapor Deposition), par co-laminage par exemple.

Avant de procéder au dépôt du revêtement externe en un matériau catalytique on fait subir un prétraitement superficiel ayant pour but d'éliminer les impuretés et d'augmenter l'aire spécifique.

Ce prétraitement se déroule en deux étapes, à savoir un sablage et un décapage à l'acide, de préférence à l'acide fluorhydrique à 40% à 25°C pendant 30 s.

Le traitement superficiel ainsi fait, la solution contenant les précurseurs du matériau électrocatalytique est déposée par exemple au pinceau. Une telle composition de la solution de précurseurs contient par exemple 5 cm³ d'isopropanol, 5 cm³ d'éthanol, 250 mg de pentachlorure de tantale (V), 430 mg de di-hydrogène hexachloroiridate (IV). Le solvant est ensuite évaporé par étuvage à 80°C durant 5 minutes puis on procède à un traitement thermique à l'air à 450°C pendant 5 minutes. S'il y a lieu les opérations qui précèdent de dépôt, d'évaporation et de traitement thermique sont répétées une dizaine de fois. On procède ensuite à un traitement thermique final à l'air à 490°C pendant 2 heures.

Lorsqu'on soumet une anode selon l'invention à un essai accéléré d'évaluation de durée de vie conduit en mode anodique intensiostatique dans l'acide sulfurique à 30% m/m à la température de 80°C avec une densité de courant de 50 kA.m⁻², on considère que l'anode est hors d'usage, après un dépassement de 2 V de la tension électrique aux bornes de la cellule mesurée au début du test et on observe qu'une telle anode a une longévité d'une

dizaine de fois supérieure à celle des anodes classiques telles que celles décrites dans l'art antérieur.

A titre d'illustration, on peut citer différentes applications industrielles de telles électrodes :

- 5 - l'industrie du chlore-soude. Dans ce cas, le dépôt catalytique est constitué préférentiellement de RuO_2 ou du mélange IrO_2 - RuO_2
- le traitement des effluents. Dans ce cas, le dépôt catalytique est constitué préférenciellement de PbO_2 ou
- 10 du SnO_2 .
- l'électrosynthèse organique,
- l'électrométallurgie préparative,
- etc...

15 Ce qui précède met bien en lumière les particularités distinctives de l'invention, l'intérêt qu'elle offre et les avantages qu'elle procure.

REVENDEICATIONS

1. Anode à longévité améliorée apte à opérer sous un potentiel anodique élevé pour la mise en oeuvre d'un procédé électrochimique notamment en milieu acide, qui est constituée d'un substrat (10) interne en un métal, recouvrant ce substrat (10) d'une couche (20) intermédiaire en un métal valve, et sur cette couche (20) d'un revêtement (30) externe en un matériau électrocatalytique, et qui est caractérisée en ce que le métal du substrat (10) est choisi parmi notamment le cuivre, le nickel, le titane, un acier s'il y a lieu inoxydable, en ce que le métal valve de la couche (20) est choisi parmi notamment le tantale, le niobium, le hafnium, le zirconium, le titane, et en ce que le matériau électrocatalytique du revêtement (30) est choisi parmi notamment un métal, un oxyde métallique et leurs mélanges.

2. Anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat (10) est une plaque, un cylindre creux, une particule sphérique ou similaire, la couche (20) a une épaisseur de 1 à 500 μm environ, et le revêtement (30) est obtenu par traitement thermique de précurseurs, par voie chimique ou par voie électrochimique en milieu aqueux, organique, de sels fondus.

3. Procédé pour la fabrication d'une anode selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé par les opérations suivantes :

- nettoyage du substrat (10) par lavage avec un détergent tensioactif,
- dégraissage du substrat (10) nettoyé par écoulement à reflux de solvants chlorés chauds,
- polissage du substrat (10) nettoyé dégraissé par voie électrochimique,
- rinçage du substrat (10) poli à l'eau déminéralisée,

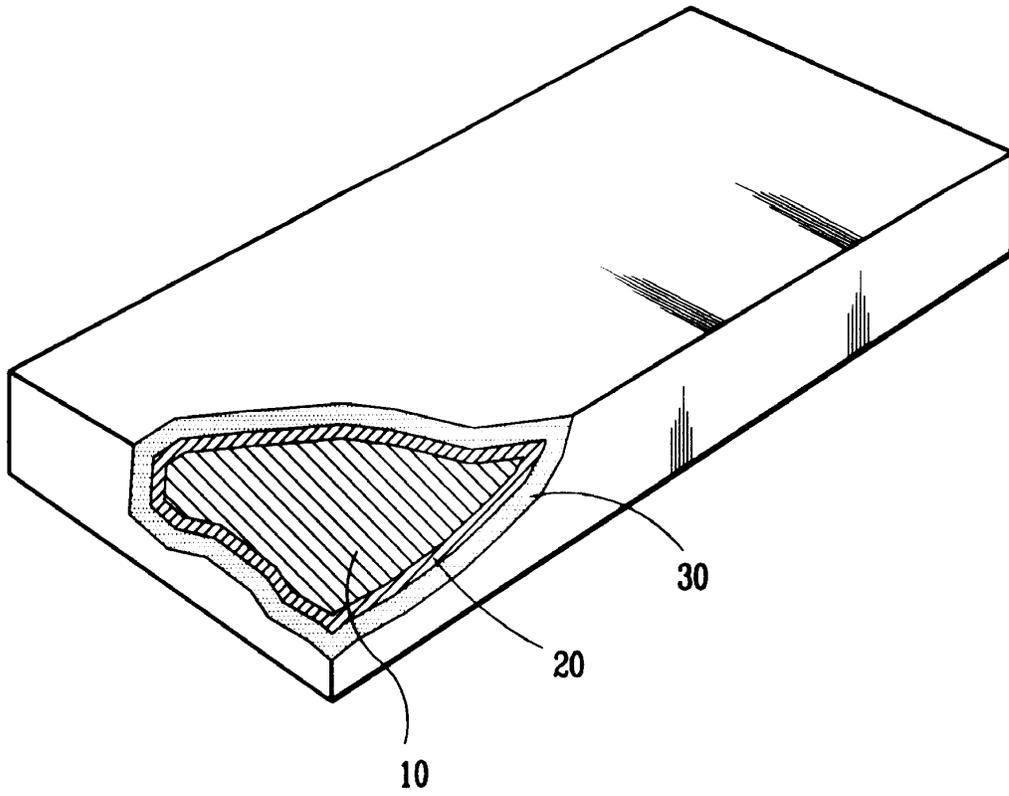
- séchage du substrat (10) poli-rincé à l'air comprimé,
- dépôt sur le substrat (10) ainsi préparé d'une couche (20) de métal valve par voie électrochimique dans un bain de sels fondus sous atmosphère inerte,
- 5 - extraction du substrat (10) avec sa couche (20) du bain, et refroidissement sous atmosphère inerte puis nettoyage,
- sablage et décapage à l'acide du substrat (10) avec sa couche (20) ainsi préparés pour en éliminer les impu-
- 10 retés et en augmenter l'aire spécifique,
- dépôt sur le substrat (10) avec sa couche (20) ainsi préparés d'une solution contenant des précurseurs de revêtement (30),
- évaporation du solvant par étuvage,
- 15 - traitement thermique à 450°C environ pendant 5 minutes environ,
- répétition une dizaine de fois s'il y a lieu les trois opérations de dépôt, d'évaporation et de traitement qui précèdent,
- 20 - et traitement thermique final à 490°C environ pendant 2 heures.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on dépose la couche (20) sur le substrat (10) par voie électrochimique en mode intensiostatique voire en mode potentiostatique, pulsé ou continu, par dépôt sous vide (Vacuum deposition), par dépôt ionique (Ion-plating), par dépôt à partir d'une atmosphère réactive (CVD = Chemical Vapor Deposition), par co-laminage, etc.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on laisse refroidir le substrat (10) avec sa couche (20) sous atmosphère inerte d'argon.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendi-

cations 3 à 5, caractérisé en ce qu'on décape le substrat (10) avec sa couche (20) à l'acide fluorhydrique.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 383 470 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 22 Août 1990 * colonne 5, ligne 12 - colonne 8, ligne 22 * * colonne 8 - colonne 10; exemples 1-6 *	1,2,4
A	---	3
X	EP-A-0 005 674 (ANGER R.) 28 Novembre 1979 * page 3, ligne 14 - ligne 24 * * page 4, ligne 1 - page 6, ligne 22 * * page 1 - page 3; revendications 1-11,2,4,5 *	1
X	FR-A-1 516 524 (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 8 Mars 1968 Voir le document en entier -----	1,2,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C25B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 Février 1996		Groseiller, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04C13)