

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 532 331

②1 N° d'enregistrement national : **83 13665**

⑤1 Int Cl³ : C 25 B 11/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 août 1983.

③0 Priorité JP, 26 août 1982, n° 146939/82.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : PERMELEC ELECTRODE
LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Hiroshi Asano, Takayuki Shimamune, Hi-
deo Nitta et Ryuta Hirayama.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤4 Electrode d'électrolyse ayant une grande durabilité et procédé pour sa production.

⑤7 Electrode d'électrolyse ayant une grande durabilité et
procédé pour sa production; cette électrode qui présente une
grande durabilité lorsqu'on l'emploie dans une électrolyse où il
y a libération d'oxygène comprend : a. Un substrat d'électrode
fait d'un métal conducteur de l'électricité; b. Un revêtement
d'électrode fait d'une substance à activité d'électrode et,
c. Une couche intermédiaire disposée entre le substrat d'élec-
trode et le revêtement d'électrode, ladite couche intermédiaire
comprenant un oxyde mixte constitué de i un oxyde de titane
et/ou d'étain ayant un indice de valence de 4 et ii un oxyde
de tantale et/ou de niobium ayant un indice de valence de 5.

FR 2 532 331 - A1

La présente invention concerne une électrode d'électrolyse ayant une grande durabilité et un procédé pour sa production.

Plus particulièrement, l'invention concerne des électrodes d'électrolyse présentant une grande durabilité, c'est-à-dire une durée d'emploi prolongée, lorsqu'on les utilise par exemple dans l'électrolyse d'une solution aqueuse où il se produit de l'oxygène à l'anode, et un procédé pour leur production.

A ce jour, des électrodes d'électrolyse comprenant un substrat fait de métaux de type valve, par exemple le titane (Ti) ont été employées comme électrodes métalliques de qualité supérieure dans le domaine de l'électrochimie. En particulier, on les a couramment employées comme anode pour la production de chlore dans l'industrie de l'électrolyse du sel (chlorure de sodium). En plus du titane, le tantale (Ta), le niobium (Nb), le zirconium (Zr), l'hafnium (Hf), le vanadium (V), le molybdène (Mo), le tungstène (W), etc. sont connus comme métaux de type valve.

On produit ces électrodes métalliques en revêtant du titane métallique de diverses substances à activité électrochimique telles que les métaux du groupe du platine et leurs oxydes. Des exemples de tels métaux du groupe du platine et de leurs oxydes sont décrits par exemple dans les brevets des EUA n° 3 632 498 et n° 3 711 385. Comme électrodes pour la production de chlore, ces électrodes peuvent assurer une faible surtension due au chlore pendant une période prolongée.

Cependant, lorsqu'on emploie les électrodes métalliques ci-dessus comme anodes dans l'électrolyse pour la production d'oxygène ou une électrolyse dans laquelle il y a production d'oxygène, la surtension de l'anode s'accroît progressivement. Dans les cas extrêmes l'anode est passivée et il devient donc impossible de poursuivre l'électrolyse.

Le phénomène de passivation de l'anode semble être provoqué principalement par la formation d'oxydes de titane non conducteurs de l'électricité qui résulte (1) de l'oxydation du titane constituant la matière de base par l'oxygène de l'oxyde revêtant l'électrode lui-même, (2) de l'oxygène traversant le revêtement de l'électrode par diffusion et pénétration ou (3) d'un électrolyte.

La formation de tels oxydes non conducteurs de l'électricité à l'interface entre la matière de base et le revêtement de l'électrode provoque l'écaillage du revêtement de l'électrode. Ceci pose des problèmes tels que la défaillance de l'électrode.

5 Les procédés d'électrolyse dans lesquels le produit anodique est l'oxygène ou dans lesquels de l'oxygène est produit à l'anode dans une réaction secondaire comprennent (1) l'électrolyse employant un bain d'acide sulfurique, un bain d'acide
10 lytique du chrome (Cr), du cuivre (Cu), du zinc (Zn) ou similaires, (2) la séparation électrolytique du chrome (Cr), du cuivre (Cu), du zinc (Zn) ou similaires, (3) divers types de galvanoplastie, (4) l'électrolyse d'eau salée diluée, d'eau de mer, d'acide chlorhydrique ou similaires et (5)
15 l'électrolyse pour la production de chlorate, etc. Ces procédés ont tous une importance industrielle. Cependant, les problèmes décrits ci-dessus ont limité l'emploi des électrodes métalliques dans ces procédés.

Le brevet des EUA n° 3 775 284 a décrit une technique pour éviter la passivation de l'électrode due à la pénétration de l'oxygène. Dans cette technique, une couche d'arrêt d'alliage de
20 platine (Pt)-iridium (Ir) ou d'oxydes de cobalt (Co), de manganèse (Mn), de plomb (Pb), de palladium (Pd) et de Pt est disposée entre le substrat conducteur de l'électricité et le revêtement de l'électrode.

Les substances constituant la couche d'arrêt intermédiaire peuvent éviter dans une certaine mesure la diffusion et la pénétration de l'oxygène pendant l'électrolyse. Cependant, ces
25 substances ont une très grande activité électrochimique et, par conséquent, elles réagissent avec un électrolyte traversant le revêtement de l'électrode. Ceci forme des produits électrolytiques, par
30 exemple un gaz à la surface de la couche d'arrêt intermédiaire, ce qui pose des problèmes additionnels. Par exemple, l'adhérence du revêtement de l'électrode s'altère en raison des effets physiques et chimiques des produits électrolytiques. Donc, le revêtement de l'électrode risque de s'écailler avant que la limite de vie de la
35 substance constituant le revêtement de l'électrode soit atteinte. Un autre problème est la mauvaise résistance à la corrosion des électrodes obtenues. Donc, le procédé proposé dans le brevet des EUA

n° 3 775 284 ne permet pas de produire des électrodes d'électrolyse ayant une grande durabilité.

Le brevet des EUA n° 3 773 555 décrit une électrode qui est plaquée et revêtue d'une couche d'un oxyde, par exemple de titane, et d'une couche d'un métal du groupe du platine ou d'un oxyde correspondant. Cependant, cette électrode pose un problème car lorsqu'on l'emploie dans une électrolyse dans laquelle il y a production d'oxygène, il se produit une passivation.

L'invention vise à résoudre les problèmes décrits ci-dessus. Plus particulièrement, un des buts de l'invention est de fournir des électrodes d'électrolyse particulièrement appropriées à l'emploi dans une électrolyse où il y a production d'oxygène, c'est-à-dire qui résistent à la passivation et qui ont une grande durabilité.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé pour produire de telles électrodes d'électrolyse.

Les buts précédemment décrits sont atteints par :

(1) Une électrode d'électrolyse comprenant (a) un substrat d'électrode fait d'un métal conducteur de l'électricité, (b) un revêtement d'électrode fait d'une substance à activité d'électrode et (c) une couche intermédiaire disposée entre le substrat d'électrode et le revêtement d'électrode, dans laquelle ladite couche intermédiaire comprend un mélange de (i) un oxyde d'au moins un élément du groupe constitué par le titane (Ti) et l'étain (Sn) ayant chacun un indice de valence de 4 et (ii) un oxyde d'au moins un élément du groupe constitué par le tantale (Ta) et le niobium (Nb) ayant chacun un indice de valence de 5 ; et

(2) un procédé pour produire une électrode d'électrolyse qui comprend (a) le revêtement d'un substrat d'électrode fait d'un métal conducteur de l'électricité, d'un oxyde mixte conducteur de l'électricité constitué d'un mélange d'un oxyde de titane et/ou d'étain et d'un oxyde de tantale et/ou de niobium selon un procédé de décomposition thermique pour former une couche intermédiaire puis (b) le revêtement de la couche intermédiaire d'une substance à activité d'électrode.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée. L'invention repose sur la découverte que la mise en place

d'une couche intermédiaire entre le substrat et le revêtement de l'électrode permet d'obtenir une électrode que l'on peut employer avec une durabilité suffisante comme anode pour une électrolyse dans laquelle il y a production d'oxygène.

5 La couche intermédiaire de l'invention résiste à la corrosion et est inerte du point de vue électrochimique. Un des rôles de la couche intermédiaire est de protéger le substrat de l'électrode, par exemple le titane, de façon à éviter la passivation de l'électrode sans réduire sa conductivité électrique. En même temps, la
10 couche intermédiaire accroît l'adhérence ou l'union entre la matière de base et le revêtement d'électrode.

L'invention fournit donc des électrodes d'électrolyse qui ont une durabilité suffisante lorsqu'on les emploie dans une électrolyse pour la production d'oxygène ou une électrolyse dans
15 laquelle de l'oxygène est produit selon une réaction secondaire. Ces procédés étaient à ce jour considérés comme difficiles à mettre en pratique avec des électrodes classiques.

Pour produire le substrat d'électrode de l'invention, on peut employer des métaux conducteurs de l'électricité résistant
20 à la corrosion tels que le titane, le tantale, le niobium et le zirconium et les alliages qui les contiennent. Des exemples appropriés sont le titane métallique et les alliages à base de titane, par exemple Ti-Ta-Nb et Ti-Pd, que l'on a à ce jour couramment employés. La matière de base de l'électrode peut être sous une forme appropriée
25 quelconque telle qu'une plaque, une plaque perforée, une tige ou un élément réticulé.

La couche intermédiaire est disposée sur le substrat d'électrode décrit ci-dessus et comprend un oxyde mixte constitué
d'un oxyde de titane et/ou d'étain ayant un indice de valence de 4
30 et d'un oxyde de tantale et/ou de niobium ayant un indice de valence de 5.

Une électrode d'électrolyse comprenant un substrat d'électrode fait de titane ou d'un alliage à base de titane et du revêtement d'électrode fait d'un oxyde métallique, dans laquelle
35 une couche intermédiaire mince d'un oxyde conducteur de l'électricité de tantale et/ou de niobium est disposée entre le substrat et le revê-

tement, pour conférer une conductivité électrique aux oxydes de titane qui se forment à la surface du substrat, a déjà été mise au point et fait l'objet de la demande de brevet français n° 82 08823 déposée le 19 mai 1982 par la demanderesse. Cette électrode résiste
 5 à la passivation et a une durabilité supérieure. Cependant, dans cette électrode, les oxydes de titane sont formés en petites quantités sur la surface du substrat de titane et sont rendus conducteurs de l'électricité par la substance de la couche intermédiaire. Il est donc nécessaire de réduire fortement l'épaisseur de la
 10 couche intermédiaire. Donc, la possibilité d'accroître encore la durabilité de l'électrode au moyen d'une couche intermédiaire suffisamment épaisse est limitée.

Selon l'invention, on peut produire une électrode de durabilité accrue sans la limitation décrite ci-dessus, même si la
 15 couche intermédiaire est faite de substances qui, en soi, ont une conductivité suffisante de l'électricité.

La demanderesse a découvert que l'oxyde mixte constitué d'oxyde de titane et/ou d'étain et d'oxyde de tantale et/ou de niobium convient à l'emploi comme substance pour la couche inter-
 20 médiaire et produit d'excellents effets. Ces substances pour la couche intermédiaire ont une résistance supérieure à la corrosion, sont inertes du point de vue électrochimique et ont une conductivité électrique suffisante. Les substances pour la couche intermédiaire employées dans l'invention comprennent également les oxydes métalliques qui sont non stœchiométriques ou présentent des défauts réti-
 25 culaires et sont représentés pour simplifier par TiO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , etc.

Les substances pour la couche intermédiaire de la présente invention sont des combinaisons des oxydes de métaux (titane et étain) ayant un indice de valence de 4 et des oxydes de métaux
 30 (tantale et niobium) ayant un indice de valence de 5. On peut employer dans l'invention l'un quelconque de TiO_2 - Ta_2O_5 , TiO_2 - Nb_2O_5 , SnO_2 - Ta_2O_5 , SnO_2 - Nb_2O_5 , TiO_2 - SnO_2 - Ta_2O_5 , TiO_2 - SnO_2 - Nb_2O_5 , TiO_2 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 , SnO_2 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 et TiO_2 - SnO_2 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 .

35 Le rapport de l'oxyde de titane et/ou d'étain à l'oxyde de tantale et/ou de niobium n'a pas de limitation stricte et

peut être choisi dans une gamme étendue. Pour des raisons liées à la durabilité et à la conductivité électrique de l'électrode, on préfère que le rapport molaire de l'oxyde de titane et/ou d'étain à l'oxyde de tantale et/ou de niobium soit compris entre 95/5 et 10/90.

La couche intermédiaire peut être formée selon une technique désirée quelconque tant qu'on peut obtenir un revêtement uniforme et dense de l'oxyde mixte conducteur de l'électricité. Une technique appropriée est un procédé de décomposition thermique dans lequel on revêt une matière de base d'une solution mixte contenant des sels, par exemple des chlorures de titane et/ou d'étain et de tantale et/ou de niobium et on transforme en l'oxyde mixte correspondant par chauffage dans une atmosphère oxydante.

La quantité de substance de la couche intermédiaire dont on forme un revêtement est de préférence comprise dans la gamme de $0,1 \times 10^{-2}$ à 10×10^{-2} mol/m² (calculée en métal). En dehors de cette gamme, on ne peut pas obtenir des résultats suffisants.

On revêt ensuite la couche intermédiaire ainsi formée d'une substance à activité d'électrode qui a une activité électrochimique pour former le produit désiré. Des exemples appropriés de telles substances à activité d'électrode sont les métaux, les oxydes métalliques ou leurs mélanges ayant des caractéristiques électrochimiques et une durabilité supérieures. Le type de la substance active peut être déterminé de façon appropriée selon la réaction électrolytique dans laquelle on emploie l'électrode. Des substances actives particulièrement appropriées aux procédés d'électrolyse décrits ci-dessus dans lesquels il y a formation d'oxygène comprennent les oxydes des métaux du groupe du platine et les oxydes mixtes constitués d'oxydes de métaux du groupe du platine et d'oxydes de métaux de type valve. Des exemples typiques comprennent : l'oxyde d'iridium, l'oxyde d'iridium-oxyde de ruthénium, l'oxyde d'iridium-oxyde de titane, l'oxyde d'iridium-oxyde de tantale, l'oxyde de ruthénium-oxyde de titane, l'oxyde d'iridium-oxyde de ruthénium-oxyde de tantale et l'oxyde de ruthénium-oxyde d'iridium-oxyde de titane.

Le revêtement d'électrode peut être formé de façon appropriée quelconque, par exemple par décomposition thermique, oxy-

dation électrochimique ou frittage de poudre. Une technique particulièrement appropriée est le procédé de décomposition thermique décrit en détail dans les brevets des EUA n° 3 711 385 et n° 3 632 498.

5 La raison exacte pour laquelle la présence de la couche intermédiaire, constituée de l'oxyde mixte de métaux tétravalents et pentavalents, entre le substrat métallique de l'électrode et le revêtement à activité d'électrode, produit les résultats décrits ci-dessus n'est pas bien élucidée, cependant, cette raison
10 semble être la suivante :

comme la surface métallique du substrat est recouverte d'une couche intermédiaire d'oxyde métallique mixte dense et protégée contre l'oxydation, la passivation du substrat est évitée. Dans la couche intermédiaire, les métaux tétravalents et pentavalents sont
15 présents simultanément sous forme d'oxydes. Donc, selon le principe généralement connu de la valence contrôlée, la couche intermédiaire devient un semi-conducteur de type N ayant une conductivité électrique très élevée. De plus, lorsqu'on emploie par exemple la titane métallique comme substrat, même lorsqu'il se forme des oxydes de
20 titane non conducteurs de l'électricité à la surface du substrat au cours de la production de l'électrode ou pendant l'emploi de l'électrode dans l'électrolyse, le métal pentavalent de la couche intermédiaire diffuse et rend les oxydes de titane semi-conducteurs. Par conséquent, la conductivité électrique de l'électrode est conservée
25 et la passivation est évitée.

De plus, la substance de la couche intermédiaire accroît l'adhérence ou l'union entre le substrat constitué par exemple de titane métallique et le revêtement à activité d'électrode constitué par exemple d'oxydes de métaux du groupe du platine et
30 d'oxydes de métaux de type valve et accroît par conséquent la durabilité de l'électrode.

L'invention est illustrée de façon plus détaillée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

35 On dégraisse à l'acétone une plaque de titane du commerce épaisse de 1,5 mm. On soumet ensuite la plaque à un trai-

tement d'attaque avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20 % maintenue à 105°C. On utilise la plaque de titane ainsi traitée comme substrat d'électrode.

On revêt la plaque de titane d'une solution mixte constituée d'acide chlorhydrique à 10 % contenant du chlorure de tantale (10 g/l de Ta) et du chlorure de titane (10,4 g/l de Ti) et on sèche. Ensuite, on chauffe la plaque pendant 10 min dans un four à moufle maintenu à 450°C. On répète deux fois cette opération pour former une couche intermédiaire de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/m² d'oxyde mixte TiO₂-Ta₂O₅ (rapport molaire de Ti à Ta = 80/20) sur le substrat de titane.

On revêt la couche intermédiaire formée ci-dessus d'une solution de chlorure d'iridium dans le butanol contenant 50 g/l d'Ir et on chauffe pendant 10 min dans un four à moufle maintenu à 500°C. On répète trois fois cette opération pour produire une électrode comportant comme substance à activité d'électrode de l'oxyde d'iridium et contenant 30 g/m² d'Ir.

Avec l'électrode ainsi produite comme anode et une plaque de graphite comme cathode, on effectue un essai d'électrolyse accélérée dans un électrolyte constitué d'acide sulfurique à 150 g/l à 60°C avec une densité de courant de 100 A/dm². Les résultats démontrent que cette électrode peut être utilisée de façon stable pendant 160 h.

A titre comparatif, on prépare une électrode de la même façon que ci-dessus, si ce n'est qu'on ne forme pas la couche intermédiaire. On essaie l'électrode de la même façon que ci-dessus. Les résultats démontrent que cette électrode est passivée en 26 h et ne peut plus être utilisée.

Exemple 2

On prépare une électrode de la même façon que dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on forme une couche intermédiaire d'oxyde mixte TiO₂-Nb₂O₅ (rapport molaire de Ti à Nb = 80/20). On essaie l'électrode ainsi produite de la même façon que dans l'exemple 1. Les résultats démontrent que cette électrode peut être utilisée pendant plus de 76 h.

Exemple 3

On produit trois électrodes comme décrit dans le tableau ci-après de la même façon que dans l'exemple 1. On soumet ces électrodes à un essai d'électrolyse accélérée. On effectue l'essai d'électrolyse accélérée dans une solution aqueuse 12_N d'hydroxyde de sodium à 95°C avec une densité de courant de 250 A/dm². Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Essai n°	Substrat	Couche intermédiaire	Substance à acti- vité d'électrode	Longévité (h)
1	Ti	TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (20/60/20)	RuO ₂ -IrO ₂ (50/50)	14
2	Ti	SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (82/18)	RuO ₂ -IrO ₂ (50/50)	10
3*	Ti	-	RuO ₂ -IrO ₂ (50/50)	3

* Exemple comparatif

Comme le montre le tableau, les électrodes comportant la couche intermédiaire selon l'invention ont une durabilité et par conséquent une durée d'emploi supérieures par rapport à l'électrode comparative ne comportant pas la couche intermédiaire.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDECATIONS

1. Electrode d'électrolyse caractérisée en ce qu'elle comprend (a) un substrat d'électrode fait d'un métal conducteur de l'électricité, (b) un revêtement d'électrode fait d'une substance à activité d'électrode et (c) une couche intermédiaire disposée
5 entre ledit substrat d'électrode et ledit revêtement d'électrode, ladite couche intermédiaire comprenant un oxyde mixte de (i) un oxyde d'au moins un élément du groupe constitué par le titane (Ti) et l'étain (Sn) ayant tous deux un indice valentiel de 4 et (ii) un oxyde d'au moins un élément choisi parmi le groupe constitué par
10 le tantale (Ta) et le niobium (Nb) ayant tous deux un indice de valence de 5.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal conducteur de l'électricité est au moins un constituant du groupe composé par le titane, le tantale, le niobium, le
15 zirconium et leurs alliages.
3. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche intermédiaire comprend un oxyde mixte conducteur de l'électricité de TiO_2 et/ou de SnO_2 et de Ta_2O_5 et/ou de Nb_2O_5 .
4. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en
20 ce que le rapport molaire de l'oxyde de titane et/ou d'étain à l'oxyde de tantale et/ou de niobium est compris entre 95/5 et 10/90.
5. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat d'électrode est revêtu de l'oxyde mixte de la couche intermédiaire à raison de $0,1 \times 10^{-2}$ à 10×10^{-2} mol/m².
- 25 6. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la substance à activité d'électrode est choisie parmi le groupe constitué par un oxyde de métal du groupe du platine et un oxyde mixte d'un oxyde de métal du groupe du platine et d'un oxyde de métal de type valve.
- 30 7. Procédé pour produire une électrode d'électrolyse caractérisé en ce qu'il comprend (a) le revêtement d'un substrat d'électrode fait d'un métal conducteur de l'électricité, d'un oxyde mixte conducteur de l'électricité constitué de (i) un oxyde de titane et/ou d'étain et (ii) d'un oxyde de tantale et/ou de niobium selon

un procédé de décomposition thermique pour former une couche intermédiaire, puis (b) le revêtement de la couche intermédiaire par une substance à activité d'électrode.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on revêt la couche intermédiaire de la substance à activité d'électrode selon un procédé de décomposition thermique.
9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on choisit le métal conducteur de l'électricité parmi au moins un composant du groupe constitué par le titane (Ti), le tantale (Ta), le niobium (Nb), le zirconium (Zr) et leurs alliages.
10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la couche intermédiaire comprend un oxyde mixte conducteur de l'électricité constitué de TiO_2 et/ou SnO_2 et de Ta_2O_5 et/ou Nb_2O_5 .
11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'oxyde de titane et/ou d'étain à l'oxyde de tantale et/ou de niobium est compris entre 95/5 et 10/90.
12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on revêt le substrat d'électrode de l'oxyde mixte de la couche intermédiaire à raison de $0,1 \times 10^{-2}$ à 10×10^{-2} mol/m².
13. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la substance à activité d'électrode est choisie parmi le groupe constitué par un oxyde de métal du groupe du platine et un oxyde mixte constitué d'un oxyde de métal du groupe du platine et d'un oxyde de métal de type valve.