



(11) **EP 1 601 820 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.05.2008 Bulletin 2008/21

(51) Int Cl.:
C25C 3/12 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **04718991.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2004/000563

(22) Date de dépôt: **10.03.2004**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/082355 (30.09.2004 Gazette 2004/40)

(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'UNE ANODE INERTE POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM
PAR ELECTROLYSE IGNEE**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER INERTEN ANODE ZUR HERSTELLUNG VON
ALUMINIUM IN EINER SCHMELZFLUSSELEKTROLYSEZELLE

METHOD FOR THE MANUFACTURE OF AN INERT ANODE FOR THE PRODUCTION OF
ALUMINIUM BY MEANS OF FUSION ELECTROLYSIS

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

• **GABRIEL, Armand**
F-38120 Le Fontanil (FR)

(30) Priorité: **12.03.2003 FR 0303045**

(74) Mandataire: **Marsolais, Richard et al**
Alcan France S.A.S.
Propriété Industrielle
217, cours Lafayette
69451 Lyon Cedex 06 (FR)

(43) Date de publication de la demande:
07.12.2005 Bulletin 2005/49

(73) Titulaire: **ALUMINIUM PECHINEY**
38340 Voreppe (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-01/31090 US-A- 4 871 438
US-A- 6 126 799

(72) Inventeurs:
• **LAURENT, Véronique**
F-38340 Pommiers La Placette (FR)

EP 1 601 820 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**Domaine de l'invention**

- 5 **[0001]** L'invention concerne la production d'aluminium par électrolyse ignée. Elle concerne plus particulièrement les anodes utilisées pour cette production et les procédés de fabrication qui permettent de les obtenir.

Etat de la technique

- 10 **[0002]** L'aluminium métal est produit industriellement par électrolyse ignée, à savoir par électrolyse de l'alumine en solution dans un bain à base de cryolithe fondue, appelé bain d'électrolyte, notamment selon le procédé bien connu de Hall-Héroult. Le bain d'électrolyte est contenu dans des cuves, dites « cuves d'électrolyse », comprenant un caisson en acier, qui est revêtu intérieurement de matériaux réfractaires et/ou isolants, et un ensemble cathodique situé au fond de la cuve. Des anodes sont partiellement immergées dans le bain d'électrolyte. L'expression « cellule d'électrolyse »
15 désigne normalement l'ensemble comprenant une cuve d'électrolyse et une ou plusieurs anodes.

- [0003]** Le courant d'électrolyse, qui circule dans le bain d'électrolyte et la nappe d'aluminium liquides par l'intermédiaire des anodes et des éléments cathodiques, opère les réactions de réduction de l'aluminium et permet également de maintenir le bain d'électrolyte à une température typiquement de l'ordre de 950 °C par effet Joule. La cellule d'électrolyse est régulièrement alimentée en alumine de manière à compenser la consommation en alumine produite par les réactions
20 d'électrolyse.

[0004] Dans la technologie standard, les anodes sont en matériau carboné et sont consommées par les réactions de réduction de l'aluminium. La durée de vie typique d'une anode en matériau carboné est de 2 à 3 semaines.

- [0005]** Les contraintes environnementales et les coûts associés à la fabrication et à l'utilisation des anodes en matériau carboné ont, depuis de nombreuses décennies, conduit les producteurs d'aluminium à rechercher des anodes en ma-
25 tériaux non-consommables, dites « anodes inertes ». Plusieurs matériaux ont été proposés, parmi lesquels figurent notamment les matériaux composites contenant une phase dite "céramique" et une phase métallique. Ces matériaux composites sont connus sous la dénomination « cermet ».

- [0006]** Certains matériaux cermet ont fait l'objet de nombreuses études, tels que les matériaux cermet dont la phase céramique contient un oxyde mixte de fer et de nickel. Ces études ont particulièrement porté sur les matériaux cermet dont la phase céramique contient une phase mixte d'oxyde de nickel (NiO) et de ferrite de nickel (NiFe₂O₄) et dont la phase métallique contient, par exemple, du fer, du nickel ou du cuivre. Par la suite, ces cermets sont dénommés « cermets
30 NiO-NiFe₂O₄-M », où M désigne la phase métallique.

- [0007]** Tel que décrit, par exemple, dans les brevets américains US 4 455 211, US 4 454 015 et US 4 582 585, les cermets NiO-NiFe₂O₄-M sont typiquement obtenus par un procédé comprenant la préparation d'un mélange de poudres
35 de métal et de poudres d'un ou plusieurs oxydes de fer et de nickel, une compression du mélange de manière à former un corps cru de forme déterminée et le frittage du corps cru à une température comprise entre 900 et 1500 °C. Les poudres d'oxyde de fer et de nickel initiales sont typiquement un mélange précalciné d'oxyde nickel (NiO) et d'oxyde de fer (typiquement Fe₂O₃ ou Fe₃O₄).

- [0008]** Le brevet américain US 4 871 438, au nom de Battelle Memorial Institute, décrit un procédé de fabrication dans lequel la poudre d'oxyde initiale est une poudre de NiO-NiFe₂O₄ et la poudre de métal initiale est constituée d'un mélange de 10 à 30 % en poids de poudre de cuivre et de 2 à 4 % en poids de nickel. Le rapport massique entre le NiO et le NiFe₂O₄ est compris entre 2 : 3 (≈ 0,67) et 3 : 2 (≈ 1,5). Le cuivre et le nickel forment, lors du frittage, un alliage dont la température de fusion est supérieure à la température de frittage, ce qui permet d'éviter l'exsudation de la phase métallique (« bleed out » en anglais) et d'obtenir ainsi une quantité finale de phase métallique supérieure à 17 % en poids. Le mélange initial ne comprend pas de liant organique. Le frittage est effectué dans une atmosphère d'argon ou
45 d'azote contenant de 100 à 500 ppm d'oxygène.

- [0009]** Plus récemment, le brevet américain US 5 794 112, au nom d'Aluminum Company of America, décrit un procédé de fabrication d'un cermet dans lequel le mélange initial contient une poudre de métal constituée de cuivre et/ou d'argent et entre 2 et 10 parties en poids d'un liant organique et dans lequel le frittage est effectué sous atmosphère contrôlée
50 d'argon contenant entre 5 et 3000 ppm d'oxygène.

- [0010]** Les procédés de fabrication connus présentent toutefois des problèmes pour la production de pièces en cermet NiO-NiFe₂O₄-M dont la phase métallique M contient du cuivre et du nickel, notamment pour la production de pièces de grande dimension (c'est-à-dire de pièces dont la plus petite dimension - typiquement le diamètre - est supérieure ou égale à environ 20 cm). La demanderesse a trouvé difficile de piloter et de contrôler de manière satisfaisante la composition et proportion relative de l'ensemble des phases du cermet. Or, lesdites composition et proportion affectent les propriétés d'usage du cermet. En outre, l'élimination des produits d'évaporation et de décomposition du liant lors du frittage dépend fortement de la nature de celui-ci, ce qui rend le procédé très sensible au choix du liant lorsque sa proportion dans le mélange initial est importante (comme dans le procédé décrit dans le brevet US 5 794 112). De

surcroît, la combinaison d'une faible conductivité thermique et d'une grande dimension de la pièce crue conduit à une interruption de l'évacuation des gaz d'évaporation et de décomposition provoquée par la fermeture des pores en surface. Les pièces peuvent également se fissurer. Ces dernières difficultés peuvent être partiellement résolues par un allongement de la phase de déliantage, mais cette solution réduit sensiblement la productivité du procédé.

[0011] La demanderesse a donc recherché des solutions aux inconvénients des procédés de fabrication connus.

Description de l'invention

[0012] L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une anode inerte en cermet tel que décrit dans la revendication 1, ledit cermet étant désigné par la formule « NiO-NiFe₂O₄-M » et comportant une phase métallique M incluant du cuivre et du nickel, et une phase céramique C, dite mixte, comprenant au moins deux phases distinctes, à savoir une phase N dite "monoxyde de nickel" et une phase S dite "spinelles de nickel".

[0013] La phase monoxyde de nickel N correspond typiquement à la formule NiO, qui peut être non stoechiométrique et qui peut éventuellement comprendre des éléments autres que le nickel, tel que le fer. La phase spinelle de nickel S correspond typiquement à la formule NiFe₂O₄ qui peut être non stoechiométrique et qui peut éventuellement comprendre des éléments autres que le nickel et le fer.

[0014] Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une anode inerte en cermet de type NiO-NiFe₂O₄-M comprenant au moins une phase monoxyde de nickel N, une phase spinelle de nickel S, contenant du fer et du nickel, et une phase métallique M, contenant du cuivre et du nickel, est caractérisé en ce qu'il comprend :

- la préparation d'un mélange initial comprenant au moins un précurseur des phases monoxyde N et spinelle S, un précurseur de la phase métallique M et un liant organique, la proportion de liant organique dans le mélange initial étant faible, à savoir moins de 2,0 % en poids, et le précurseur de la phase métallique comprenant une poudre métallique contenant du cuivre et du nickel,
- une opération de mise en forme du mélange, typiquement par pressage ou compression isostatique, de manière à former une anode crue de forme déterminée,
- une opération de frittage de l'anode crue, à une température typiquement supérieure à 900°C et dans une atmosphère contrôlée contenant une faible quantité d'oxygène, à savoir typiquement moins de 200 ppm d'O₂.

[0015] La demanderesse a eu l'idée de dissocier les fonctions physico-chimiques remplies par le liant et le précurseur de la phase métallique. Dans ce contexte, elle a noté qu'il était généralement suffisant d'utiliser une faible quantité de liant organique pour assurer la tenue de la pièce au début du frittage (c'est-à-dire pour réduire sensiblement, voire éviter, sa déformation) et que le rôle de réducteur chimique dudit liant pouvait être assuré par l'ajout de nickel métallique dans le précurseur de la phase métallique, qui est de préférence formé de poudres métalliques.

[0016] Le fait de dissocier les deux fonctions - tenue mécanique de la pièce et contrôle de la composition de la phase métallique - permet de réduire la quantité de liant et par conséquent, de réduire les émissions de matières volatiles toxiques sous faible apport d'oxygène, de réduire la durée du déliantage et de limiter les risques de fissuration et production de porosité associés à l'élimination du liant en phase gazeuse et des produits volatiles de décomposition du liant dans les pièces de dimensions importantes. Le fait d'ajuster la composition de la phase métallique du matériau fritté par l'ajout de nickel permet non seulement d'éviter l'exsudation de la phase métallique durant le frittage, mais aussi de mieux contrôler la chimie locale des phases céramique et métallique. L'ajustement de la composition de la phase métallique selon l'invention permet également d'assurer une plus grande homogénéité de la microstructure du cermet des pièces de grandes dimensions.

[0017] L'utilisation d'une faible quantité de liant organique permet de rendre le procédé plus fiable dans le cadre d'une production industrielle d'anodes (et plus généralement de pièces destinées à former des anodes). En particulier, elle permet de rendre le procédé moins sensible à la taille des pièces frittées.

[0018] Le frittage provoque la migration d'une partie des éléments métalliques entre les différentes phases. Ainsi, typiquement, l'oxyde de nickel s'enrichit en fer, le ferrite de nickel devient non stoechiométrique et la phase métallique s'enrichit en nickel et éventuellement en fer, généralement en moindres proportions. Par conséquent, le cermet issu du frittage peut être plus précisément décrit par la formule Ni_{1-x}Fe_xO_{1±δ}-Ni_yFe_{3-y}O_{4±δ}-M', où M' est un alliage incluant le métal M initial, du fer et du nickel (MFeNi). Toutefois, afin de simplifier la terminologie, les phases NiO (et plus généralement Ni_{1-x}Fe_xO) et NiFe₂O₄ (et plus généralement Ni_yFe_{3-y}O₄) seront, par la suite, simplement dénommées respectivement par les expressions « phase monoxyde » et « phase spinelle ». En outre, le cermet sera simplement désigné par la formule « NiO-NiFe₂O₄-M », où NiO désigne la phase monoxyde (N), NiFe₂O₄ désigne la phase spinelle (S), et M la phase métallique.

[0019] Les anodes inertes selon l'invention sont destinées à la production d'aluminium par électrolyse ignée. Elles peuvent éventuellement être assemblées pour former des assemblages d'anodes comprenant plusieurs anodes individuelles, tels que des grappes.

[0020] L'invention sera mieux comprise à l'aide des figures annexées et de la description détaillée qui suit.

[0021] La figure 1 représente un mode de réalisation préféré du procédé de fabrication de l'invention.

[0022] La figure 2A est une micrographie d'un cermet typique obtenu par le procédé de fabrication de l'invention.

[0023] La figure 2B est une reproduction schématisée de la micrographie de la figure 2A.

5 [0024] La figure 3 est un diagramme ternaire NiO / NiFe₂O₄ / M montrant les domaines de préférence de la composition initiale dans un mode de réalisation préféré de l'invention.

[0025] La figure 4 est un diagramme ternaire Ni / Cu / Oxydes tronqué montrant les domaines de préférence de la composition initiale dans un mode de réalisation préféré de l'invention.

10 [0026] La poudre métallique contenant du cuivre et du nickel est typiquement un mélange d'une poudre de cuivre métallique et d'une poudre de nickel métallique. Il est également possible selon l'invention d'utiliser une poudre métallique comprenant, en tout ou partie, un alliage de cuivre et de nickel. De préférence, au moins 95 % en poids des grains de ladite poudre métallique ont une taille comprise entre 3 et 10 µm.

15 [0027] La proportion de poudre métallique dans le mélange initial est de préférence supérieure à 15 % en poids, et de préférence encore supérieure à 20 % en poids. Cette proportion est de préférence inférieure à 35 % en poids. Elle est typiquement comprise entre 15 % et 30 % en poids, et plus typiquement entre 20 % et 25 % en poids. Ces proportions préférentielles sont représentées dans le diagramme ternaire de la figure 3 dans le cas où le précurseur desdites phases monoxyde N et spinelle S est constitué d'oxyde de nickel NiO et de ferrite de nickel NiFe₂O₄.

20 [0028] La proportion de nickel dans la poudre métallique du précurseur de la phase métallique (c'est-à-dire dans la quantité de poudre métallique) est de préférence supérieure ou égale à 3 % en poids, de préférence encore comprise entre 3 et 30 % en poids, et typiquement entre 5 et 25 % en poids. Ces proportions préférentielles sont représentées dans le diagramme ternaire de la figure 4 dans le cas où le précurseur de la phase métallique est constitué de nickel et de cuivre. Les domaines préférentiels des proportions de Ni et Cu sont exprimés en terme de rapport Ni/Cu (par exemple, le rapport 3/97 correspond à 3 % pds Ni dans la poudre métallique). L'expression "Oxydes" désigne l'ensemble des constituants du précurseur des phases monoxyde N et spinelle S; les proportions de M donnés dans ce diagramme

25 correspondent à la différence à 100 % par rapport à la proportion totales des oxydes.
[0029] Le mélange initial peut éventuellement comprendre en outre au moins un élément apte à limiter l'oxydation de la phase métallique du cermet, tel que de l'argent. Cet élément anti-oxydation est typiquement ajouté sous forme de poudre. Il peut éventuellement être ajouté à la poudre métallique initiale. Ledit élément anti-oxydation peut optionnellement se trouver sous une forme oxydée, tel que dans un oxyde (par exemple Ag₂O), qui sera réduite lors du frittage.
30 Les éléments anti-oxydation, sous forme métallique ou oxydée, peuvent être ajoutés à toute étape de la préparation du mélange initial.

[0030] La proportion de liant organique dans le mélange initial est de préférence comprise entre 0,5 et 1,5 % en poids. Ledit liant est de préférence apte à assurer une tenue à cru de la pièce mise en forme. Il n'est pas nécessaire, selon l'invention; d'utiliser un liant organique possédant des propriétés de réducteur chimique car la fonction de réduction des phases oxydées est essentiellement assurée par la poudre métallique (ou le mélange de poudres métalliques) utilisée dans le mélange initial. Ledit liant est typiquement de l'APV (alcool polyvinylique), mais peut être tout liant organique ou organométallique connu, tel que les polymères acryliques, les polyglycols (tels que le polyéthylène de glycol ou PEG), les acétates de polyvinyle, les polyisobutylènes, les polycarbonates, les polystyrènes, les polyacrylates ou les stéarates (tels que l'acide stéarique ou le stéarate de zinc).

40 [0031] Le précurseur des phases monoxyde et spinelle est typiquement un mélange d'oxydes ou de composés organométalliques aptes à former lesdites phases lors du frittage. Ces oxydes ou composés peuvent éventuellement être ajoutés séparément au mélange initial, mais il est avantageux de les mélanger ensemble avant de les ajouter au mélange initial.

45 [0032] Les oxydes et/ou composés du mélange initial, notamment le précurseur des phases monoxyde et spinelle, se présentent de préférence sous la forme de poudres. De préférence encore, au moins 95 % en poids des grains de ces poudres ont une taille comprise entre 5 et 10 µm.

[0033] Le précurseur des phases monoxyde et spinelle comprend typiquement un mélange d'oxydes comprenant un oxyde de nickel (typiquement NiO) et un ferrite de nickel (typiquement NiFe₂O₄). Ce mélange d'oxydes peut être obtenu de différentes façons. Par exemple, il peut être formé par mélange d'une poudre d'oxyde de nickel (NiO) et d'une poudre de ferrite de nickel (NiFe₂O₄). Il peut également être obtenu par calcination d'un mélange d'une poudre d'oxyde nickel et d'une poudre d'un oxyde de fer (tel que Fe₂O₃ ou Fe₃O₄).

50 [0034] Ledit mélange d'oxydes est avantageusement obtenu par pyrolyse de composés de fer et de nickel, ce qui permet d'obtenir un mélange intime des oxydes initiaux et d'éviter les impuretés qui se trouvent fréquemment dans les oxydes de fer et de nickel industriels. Un tel procédé (connu sous l'appellation « spray pyrolysis ») comprend typiquement la co-précipitation de sels en solution aqueuse, une pulvérisation à haute température des sels, un broyage et une calcination ou chamottage à une température suffisante, typiquement supérieure à 900 °C.

55 [0035] La proportion de ferrite de nickel (NiFe₂O₄) dans le mélange initial est typiquement comprise entre 50 et 85 % en poids, et de préférence encore entre 60 et 85 % en poids. Afin d'obtenir une densification satisfaisante du cermet,

la proportion d'oxyde de nickel du mélange initial est typiquement comprise entre 0,1 % en poids et 25 % en poids. Le rapport entre la proportion massique d'oxyde de nickel et la proportion massique de ferrite de nickel (typiquement $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$) est compris entre 0,2/99,8 et 30/70, et de préférence 0,2/99,8 et 20/80.

[0036] La demanderesse a constaté qu'il était important d'ajuster précisément les différentes proportions pour obtenir un produit final ayant les propriétés souhaitées pour l'utilisation en tant qu'anode pour la production d'aluminium par électrolyse. En particulier, elle a noté l'importance de l'ajustement initial des proportions relatives du fer total et du nickel total (c'est-à-dire toutes phases confondues) et des proportions relatives de l'oxyde de nickel et du ferrite de nickel pour l'obtention d'un cermet final ayant les propriétés souhaitées. En particulier, les proportions des précurseurs des phases monoxyde, spinelle et métallique (par exemple, les proportions d'oxyde de nickel, de ferrite de nickel et de métal) dans le mélange initial, la température de frittage et la teneur en oxygène de l'atmosphère de frittage sont avantageusement ajustées de manière à obtenir le rapport atomique souhaité entre le fer et le nickel (Fe/Ni) dans la phase spinelle du cermet. Ce rapport est de préférence supérieur ou égal à 2,4, et de préférence encore supérieur ou égal à 2,8.

[0037] Le mélange initial, c'est-à-dire le mélange destiné à être mis en forme et fritté de manière à obtenir une pièce en cermet, comprend typiquement de l'eau et un dispersant afin de faciliter le mélange des constituants et la mise en forme des pièces crues.

[0038] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange initial est préparé suivant un procédé comprenant :

- la préparation d'une barbotine contenant de l'eau (typiquement 40 % en poids), un dispersant apte à éviter l'agglomération des poudres (de préférence moins de 1 % en poids) et la poudre d'oxyde(s) initiale ;
- une opération de désagglomération de la barbotine, typiquement par brassage, de manière à obtenir une viscosité déterminée (typiquement comprise entre 0,1 et 0,2 Pa.sec);
- l'ajout de la poudre de précurseur de la phase métallique et du liant organique.

[0039] Le dispersant est de préférence apte à ne pas réagir chimiquement avec le cuivre du précurseur de la phase métallique.

[0040] Le mélange initial est de préférence séché avant l'opération de mise en forme afin d'éliminer l'eau qu'il contient. Ce séchage est typiquement réalisé par atomisation (« spray drying »).

[0041] L'opération de mise en forme de la pièce crue est typiquement effectuée par pressage isostatique à froid, c'est-à-dire par pressage à une température apte à éviter l'évaporation excessive ou la décomposition du liant organique. La température de pressage à froid est typiquement inférieure à 200 °C. Les pressions de pressage sont typiquement comprises entre 100 et 200 MPa.

[0042] L'opération de frittage de la pièce crue (c'est-à-dire de l'anode crue ou de l'élément d'anode cru) est typiquement effectuée dans une atmosphère contrôlée contenant au moins un gaz inerte et de l'oxygène. Le gaz inerte de l'atmosphère contrôlée utilisée lors du frittage est typiquement de l'argon. Ladite atmosphère contrôlée comprend de préférence entre 10 et 200 ppm d'oxygène. Une teneur en oxygène minimale est préférable afin d'éviter la réduction des oxydes du mélange. Une teneur maximale est avantageuse car elle permet d'éviter l'oxydation de la ou des poudres métalliques.

[0043] La température de frittage est de préférence comprise entre 1150 et 1400°C et de préférence encore comprise entre 1300 et 1400°C. Elle est typiquement de 1350°C. Le temps de maintien à la température de frittage n'est pas critique dans le procédé de l'invention. Ce temps de maintien est typiquement de deux heures environ afin d'assurer l'homogénéité du frittage. Après une étape de maintien à la température de frittage, le procédé comprend avantageusement une étape de refroidissement lent, à une vitesse de refroidissement typiquement comprise entre -10° et -100°/heure, entre la température de frittage et une température intermédiaire comprise entre environ 900 et environ 1000 °C; un refroidissement lent, au début de l'étape de refroidissement, permet d'augmenter la conductivité électrique de l'anode.

[0044] La proportion de la phase métallique du cermet final est de préférence supérieure à 15 % en poids, de préférence encore entre 15 et 30 % en poids, et typiquement entre 15 et 25 % en poids. La proportion de nickel dans la phase métallique est de préférence supérieure ou égale à 3 % en poids, de préférence entre 3 et 30 % en poids, et de préférence encore entre 5 et 25 % en poids, de manière à augmenter la résistance à l'oxydation de phase métallique lors de l'utilisation du cermet dans un procédé d'électrolyse en sel fondu.

[0045] La proportion de phase spinelle dans le cermet final est de préférence comprise entre 30 et 90 % en poids, et typiquement comprise entre 40 et 90 % en poids. La phase spinelle est de préférence non stoechiométrique afin d'en augmenter la conductivité électrique. Dans ce but, le rapport atomique entre le fer et le nickel (Fe/Ni) dans la phase spinelle est de préférence supérieur ou égal à 2,4, et de préférence encore supérieur ou égal à 2,8.

[0046] La phase spinelle peut éventuellement comprendre au moins un élément de substitution apte à augmenter sa conductivité électrique, tel qu'un élément tétravalent (Ti, Zr,...).

[0047] La proportion de phase monoxyde dans le cermet final est de préférence inférieure à 40 % en poids, afin d'obtenir une résistance suffisante du cermet à la corrosion électrochimique.

[0048] La demanderesse a constaté que, comme le montre les figures 2A et 2B, le cermet obtenu par le procédé de

l'invention comprend une phase spinelle (S) développée qui entoure les îlots de phase métallique (M) et forme un réseau de percolation. La phase monoxyde (N) est discontinue. La demanderesse émet l'hypothèse que la conductivité élevée du cermet provient en grande partie du réseau de percolation de la phase spinelle en contact étroit avec la phase métallique. Elle émet également l'hypothèse que le caractère percolant de la phase spinelle ne peut être obtenu que

pour des teneurs de Ni dans la phase métallique suffisantes, soit typiquement supérieures à 5 % en poids.
[0049] La porosité du cermet final est typiquement inférieure ou égale à 5%. Sa conductivité électrique à une température comprise entre 900°C et 1050°C est de préférence supérieure à $50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, et de préférence encore supérieure à $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

[0050] Le procédé selon l'invention est avantageusement utilisé pour la fabrication d'anodes inertes destinées à la production d'aluminium par électrolyse ignée.

[0051] L'invention a également pour objet l'utilisation d'anodes inertes ou d'assemblages d'anodes inertes obtenues par le procédé de fabrication selon l'invention pour la production d'aluminium par électrolyse ignée. En d'autres termes, l'invention a également pour objet un procédé de production d'aluminium par électrolyse ignée comportant l'utilisation d'au moins une anode inerte produite par le procédé de fabrication selon l'invention.

[0052] L'invention a encore pour objet une cellule d'électrolyse destinée à la production d'aluminium par électrolyse ignée comportant au moins une anode inerte produite par le procédé de fabrication selon l'invention.

Essais comparatifs

Lot 1

[0053] Plusieurs anodes en cermet ont été élaborées selon l'art antérieur à partir de mélanges de poudres de Cu, de NiFe_2O_4 et de NiO ayant les proportions suivantes (en poids) : 17 % Cu, 61 % NiFe_2O_4 , 22 % NiO. Le mélange a été lié par 5 % en poids d'APV en solution aqueuse et mis en forme par pressage isostatique à froid. Les anodes crues ont été frittées à la température maximale de 1350°C sous atmosphère contrôlée (teneur résiduelle en oxygène entre 10 et 100 ppm). La densité des anodes frittées était de 6,10 g/cm³, soit une porosité résiduelle de 2,84 %. Le matériau fritté était constitué de 28 % en poids de phase métallique contenant 32 % en poids de Ni, les proportions de phase spinelle et de phase monoxyde étant respectivement de 45,2 % et de 26,7 % en poids. La conductivité électrique de ces anodes à 1000 °C était de $77 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ environ.

Lot 2

[0054] Plusieurs anodes en cermet ont été élaborées selon l'invention à partir de mélanges de poudres de Cu, de Ni, de NiFe_2O_4 et de NiO ayant les proportions suivantes (en poids) : 16 % Cu, 5 % Ni, 57 % NiFe_2O_4 et 22 % NiO. Le mélange a été lié par 1 % en poids d'APV en solution aqueuse et mis en forme par pressage isostatique à froid. Les anodes crues ont été frittées à la température maximale de 1350°C sous atmosphère contrôlée (teneur résiduelle en oxygène comprise entre 10 et 100 ppm). La densité des anodes frittées était égale à 6,14, soit une porosité résiduelle de 2 %. Le matériau fritté était constitué de 24 % en poids de phase métallique contenant 28,5 % en poids de Ni, les proportions de ferriite de phase spinelle et de phase monoxyde étant respectivement de 40 % et de 36 % en poids. La conductivité électrique de ces anodes à 1000 °C était de $48 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ environ.

Lot 3

[0055] Plusieurs anodes en cermet ont été élaborées selon l'invention à partir de mélanges de poudres de Cu, de Ni, de NiFe_2O_4 et de NiO ayant les proportions suivantes (en poids) : 19 % Cu, 6,4 % Ni, 60 % NiFe_2O_4 et 14,6 % NiO. Le mélange a été lié par 1 % en poids d'APV en solution aqueuse et mis en forme par pressage isostatique à froid. Les anodes crues ont été frittées à la température maximale de 1350°C sous atmosphère contrôlée (teneur résiduelle en oxygène comprise entre 10 et 100 ppm). La densité des anodes frittées était de 6,17, soit une porosité résiduelle de 1,95 %. Le matériau fritté était constitué de 30,7 % en poids de phase métallique contenant 32 % en poids de Ni, les proportions de phase spinelle et de phase monoxyde étant respectivement de 41,6 % et de 27,7 % en poids. La conductivité électrique de ces anodes à 1000 °C était de $103 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ environ.

Lot 4

[0056] Plusieurs anodes en cermet ont été élaborées à partir de mélanges de poudres de Cu, de Ni, de NiFe_2O_4 et de NiO ayant les proportions suivantes (en poids) : 21 % Cu, 4 % Ni, 30 % NiFe_2O_4 , 45 % NiO. Le mélange a été lié par 1 % en poids d'APV en solution aqueuse. Les anodes crues ont été frittées à la température maximale de 1200 °C sous atmosphère contrôlée (teneur résiduelle en oxygène comprise entre 10 et 100 ppm). La densité des anodes frittées

EP 1 601 820 B1

était de 6,49, soit une porosité résiduelle de 3,57 %. Le matériau fritté était constitué de 27,3 % en poids de phase métallique contenant 24,8 % en poids de Ni, les proportions de phase spinelle et de phase monoxyde étant respectivement de 21,7 % et de 51 % en poids. La conductivité électrique de ces anodes à 1000 °C était de $139 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ environ.

[0057] Les anodes élaborées dans les lots 1, 3 et 4 ont été mises à l'essai dans une cellule d'électrolyse d'essai dans les conditions suivantes :

- durée de l'électrolyse : 10 heures;
- température d'électrolyse : 960 °C;
- composition du bain : bain de cryolithe de ratio molaire NaF/AlF₃ égal à 2,2 (soit avec un excès d'AlF₃ de 11 % en poids) saturée en alumine;
- densité du courant d'électrolyse : 1,5 A/cm².

[0058] Les vitesses de corrosion mesurées sont données au tableau I. La colonne "nombre d'essais" correspond aux nombres d'anodes testées, une anode étant testée à chaque essai. La colonne "rapport Fe/Ni" correspond au rapport atomique Fe/Ni dans la phase spinelle S mesuré par rayons X (lots 1, 3 et 4) ou par microsonde (lot 2).

[0059] La comparaison des résultats sur les lots 1 et 3 montre que les anodes peuvent être fabriquées selon l'invention avec de faibles quantités de liant organique tout en maintenant une faible vitesse de corrosion et tout en obtenant une valeur élevée pour la conductivité électrique à chaud. La comparaison des résultats des lots 3 et 4 montre qu'une teneur excessive de phase NiO dans le cermet fritté conduit à une mauvaise tenue à la corrosion électrochimique.

Tableau I

Lot	Nombre d'essais	Conductivité électrique à 1000°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Vitesse de corrosion (cm/an)	Rapport Fe/Ni
1	4	77	$6,4 \pm 1$	3,039
2	-	48	-	2,88
3	2	103	$7,2 \pm 1,5$	3,087
4	2	139	$12,8 \pm 1,5$	2,73

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une anode inerte en cermet de type NiO-NiFe₂O₄-M comprenant au moins une phase monoxyde de nickel N, une phase spinelle de nickel S, contenant du fer et du nickel, et une phase métallique M, contenant du cuivre et du nickel, ledit procédé étant **caractérisé en ce qu'il** comprend :

- la préparation d'un mélange initial incluant au moins un précurseur desdites phases monoxyde N et spinelle S, un précurseur de la phase métallique M et un liant organique, la proportion de liant organique dans le mélange initial étant inférieure à 2,0 % en poids, le précurseur de la phase métallique comprenant une poudre métallique contenant du cuivre et du nickel, le précurseur des phases monoxyde et spinelle-comprenant un mélange d'oxydes comprenant un oxyde de nickel et un ferrite de nickel, le rapport entre la proportion massique d'oxyde de nickel et la proportion massique de ferrite de nickel étant compris entre 0,2/99,8 et 30/70,

- une opération de mise en forme du mélange, de manière à former une anode crue de forme déterminée,

- une opération de frittage de l'anode crue à une température supérieure à 900°C dans une atmosphère contrôlée contenant au moins un gaz inerte et de l'oxygène, et **en ce que** la proportion de phase monoxyde dans le cermet est inférieure à 40 % en poids.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite poudre métallique est un mélange d'une poudre de cuivre métallique et d'une poudre de nickel métallique.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite poudre métallique comprend, en tout ou partie, un alliage de cuivre et de nickel.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**au moins 95 % en poids des grains de ladite poudre métallique ont une taille comprise entre 3 et 10 μm .

EP 1 601 820 B1

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la proportion de poudre métallique dans le mélange initial est supérieure à 15 % en poids, et de préférence supérieure à 20 % en poids.
- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la proportion de nickel dans la poudre métallique du précurseur de la phase métallique est supérieure ou égale à 3 % en poids, et de préférence comprise entre 3 et 30 % en poids.
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la proportion de liant organique dans le mélange initial est comprise entre 0,5 et 1,5 % en poids.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le précurseur des phases monoxyde et spinelle est une poudre dont au moins 95 % en poids des grains ont une taille comprise entre 5 et 10 μm .
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la proportion de ferrite de nickel dans le mélange initial est comprise entre 50 et 85 % en poids.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la proportion de ferrite de nickel dans le mélange initial est comprise entre 60 et 85 % en poids.
- 20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la proportion d'oxyde de nickel du mélange initial est comprise entre 0,1 % en poids et 25 % en poids.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le rapport entre la proportion massique d'oxyde de nickel et la proportion massique de ferrite de nickel est compris entre 0,2/99,8 et 20/80.
- 25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les proportions des précurseurs des phases monoxyde, spinelle et métallique dans le mélange initial et la température de frittage sont ajustées de manière à obtenir le rapport atomique entre le fer et le nickel (Fe/Ni) dans la phase spinelle S du cermet supérieur ou égal à 2,4, et de préférence supérieur ou égal à 2,8.
- 30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'opération de mise en forme de la pièce crue est effectuée par pressage isostatique à froid.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** ladite atmosphère contrôlée comprend entre 10 et 200 ppm d'oxygène.
- 35 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** la température de frittage est comprise entre 1150 et 1400°C et de préférence comprise entre 1300 et 1400°C.
- 40 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'il** comprend, après une étape de maintien à la température de frittage, une étape de refroidissement lent à une vitesse comprise entre -10° et -100°/heure, entre la température de frittage et une température intermédiaire comprise entre 900 et 1000 °C.
- 45 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** mélange initial comprend en outre au moins un élément apte à limiter l'oxydation de la phase métallique du cermet, tel que de l'argent.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** la phase spinelle comprend en outre au moins un élément de substitution apte à augmenter sa conductivité électrique.
- 50 20. Procédé selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** ledit élément de substitution est un élément tétravalent.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** la conductivité électrique du cermet à une température comprise entre 900°C et 1050°C est supérieure à 50 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, et de préférence supérieure à 100 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- 55 22. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour la fabrication d'anodes inertes destinées à la production d'aluminium par électrolyse ignée.

23. Utilisation d'une anode inerte ou d'un assemblage d'anodes inertes, obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour la production d'aluminium par électrolyse ignée.

24. Cellule d'électrolyse destinée à la production d'aluminium par électrolyse ignée comportant au moins une anode inerte produite par le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

Claims

1. Process for manufacturing an inert cermet anode of the $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4\text{-M}$ type comprising at least a nickel monoxide phase N, a nickel spinel phase S containing iron and nickel, and a metallic phase M, containing copper and nickel, the said process being **characterised in that** it comprises:

- preparation of an initial mixture including at least one precursor of the said monoxide phase N and the spinel phase S, a precursor of the metallic phase M and an organic binder, the proportion of the organic binder in the initial mixture being less than 2.0% by weight, the precursor of the metallic phase comprising a metallic powder containing copper and nickel, the precursor of the monoxide and spinel phases comprising a mixture of oxides comprising a nickel oxide and a nickel ferrite, the ratio between the proportion by mass of nickel oxide and the proportion by mass of nickel ferrite being between 0.2/99.8 and 30/70,

- a mixture shaping operation, so as to form a green anode with a determined shape,

- a green anode sintering operation, at a temperature higher than 900°C in a controlled atmosphere containing at least an inert gas and oxygen, and **in that** the proportion of the monoxide phase in the cermet is less than 40% by weight.

2. Process according to claim 1, **characterised in that** the said metallic powder is a mixture of a metallic copper powder and a metallic nickel powder.

3. Process according to claim 1, **characterised in that** the said metallic powder consists partly or entirely of a copper and nickel alloy.

4. Process according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the size of at least 95% by weight of the grains of the said metallic powder is between 3 and 10 μm .

5. Process according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the proportion of metallic powder in the initial mixture is more than 15% by weight, and preferably more than 20% by weight.

6. Process according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the proportion of nickel in the metallic powder of the precursor for the metallic phase is more than or equal to 3% by weight, and preferably between 3 and 30% by weight.

7. Process according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the proportion of the organic binder in the initial mixture is between 0.5 and 1.5% by weight.

8. Process according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the precursor of the monoxide and spinel phases is a powder for which the size of at least 95% by weight of the grains is between 5 and 10 μm .

9. Process according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the proportion of nickel ferrite in the initial mixture is between 50 and 85% by weight.

10. Process according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the proportion of nickel ferrite in the initial mixture is between 60 and 85% by weight.

11. Process according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** the proportion of nickel oxide in the initial mixture is between 0.1% by weight and 25% by weight.

12. Process according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the ratio between the proportion by mass of nickel oxide and the proportion by mass of nickel ferrite is between 0.2/99.8 and 20/80.

13. Process according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** the proportions of the precursors of the monoxide, spinel and metallic phases in the initial mixture and the sintering temperature are adjusted so as to obtain the atomic ratio between iron and nickel (Fe/Ni) in the spinel phase S of the cermet greater than or equal to 2.4, and preferably greater than or equal to 2.8.
14. Process according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** the shaping operation of the green part is done by cold isostatic pressing.
15. Process according to any one of claims 1 to 14, **characterised in that** the said controlled atmosphere comprises between 10 and 200 ppm of oxygen.
16. Process according to any one of claims 1 to 15, **characterised in that** the sintering temperature is between 1150 and 1400°C and preferably between 1300 and 1400°C.
17. Process according to any one of claims 1 to 16, **characterised in that** it includes a slow cooling step at a rate of between -10° and -100°/hour, between the sintering temperature and an intermediate temperature between 900 and 1000°C, after a step in which the sintering temperature is maintained.
18. Process according to any one of claims 1 to 17, **characterised in that** the initial mixture also comprises at least one element for limiting oxidation of the metallic phase of the cermet, such as silver.
19. Process according to any one of claims 1 to 18, **characterised in that** the spinel phase also comprises at least one substitution element capable of increasing its electrical conductivity.
20. Process according to claim 19, **characterised in that** the said substitution element is a tetravalent element.
21. Process according to any one of claims 1 to 20, **characterised in that** the electrical conductivity of the cermet at a temperature of between 900°C and 1050°C is higher than $50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, and is preferably higher than $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
22. Use of the process according to any one of claims 1 to 21, for the fabrication of inert anodes to be used for the production of aluminium by fused bath electrolysis.
23. Use of an inert anode or an assembly of inert anodes, obtained by the process according to any one of claims 1 to 21, for the production of aluminium by fused bath electrolysis.
24. Electrolytic cell intended for the production of aluminium by fused bath electrolysis comprising at least one inert anode produced by the manufacturing process according to any one of claims 1 to 21.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer inerten Anode aus Cermet vom Typ NiO-NiFe₂O₄-M mit mindestens einer Nickelmonoxidphase N, einer Eisen und Nickel enthaltenden Nickel-Spinellphase S und einer Kupfer und Nickel enthaltenden Metallphase M, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es umfasst:
 - das Herstellen einer Ausgangsmischung, welche mindestens einen Zwischenstoff der Monoxidphase N und der Spinellphase S, einen Zwischenstoff der Metallphase M und ein organisches Bindemittel enthält, wobei der Anteil an organischem Bindemittel in der Ausgangsmischung weniger als 2,0 Gew.-% beträgt, wobei der Zwischenstoff der Metallphase aus einem Kupfer und Nickel enthaltenden Metallpulver besteht, der Zwischenstoff der Monoxid- und Spinellphase aus einem ein Nickeloxid und ein Nickelferrit enthaltenden Oxidgemisch besteht, wobei das Verhältnis zwischen dem Massenanteil an Nickeloxid und dem Massenanteil an Nickelferrit im Bereich zwischen 0,2/99,8 und 30/70 liegt,
 - ein Formgeben des Gemischs zur Ausbilden einer Rohanode bestimmter Form,
 - ein Sintern der Rohanode bei einer Temperatur oberhalb 900 °C in einer Atmosphäre, die mindestens ein Inertgas und Sauerstoff enthält, und dass der Anteil an Monoxidphase im Cermet weniger als 40 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallpulver ein Gemisch aus einem Kupfermetallpulver und einem Nickelmetallpulver ist.

EP 1 601 820 B1

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallpulver ganz oder teilweise aus einer Kupfer-Nickel-Legierung besteht.
- 5 4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 95 Gew.-% der Körner des Metallpulvers eine Größe zwischen 3 und 10 μm haben.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Metallpulver im Ausgangsgemisch mehr als 15 Gew.-% und vorzugsweise mehr als 20 Gew.-% beträgt.
- 10 6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Nickel im Metallpulver des Zwischenstoffs der Metallphase größer oder gleich 3 Gew.-% ist und vorzugsweise im Bereich zwischen 3 und 30 Gew.-% liegt.
- 15 7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an organischem Bindemittel im Ausgangsgemisch im Bereich zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-% liegt.
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zwischenstoff der Monoxid- und Spinellphase ein Pulver ist, bei dem mindestens 95 Gew.-% der Körner eine Größe zwischen 5 und 10 μm haben.
- 20 9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Nickelferrit im Ausgangsgemisch im Bereich zwischen 50 und 85 Gew.-% liegt.
- 25 10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Nickelferrit im Ausgangsgemisch im Bereich zwischen 60 und 85 Gew.-% liegt.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Nickeloxid-Anteil des Ausgangsgemischs im Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 25 Gew.-% liegt.
- 30 12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis zwischen dem Massenanteil an Nickeloxid und dem Massenanteil an Nickelferrit im Bereich zwischen 0,2/99,8 und 20/80 liegt.
- 35 13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anteile an Zwischenstoffen der Monoxid-, Spinell- und Metallphase im Ausgangsgemisch und die Sintertemperatur so eingestellt werden, dass das Atomverhältnis zwischen Eisen und Nickel (Fe/Ni) in der Spinellphase S des Cermets größer oder gleich 2,4 und vorzugsweise größer oder gleich 2,8 ist.
- 40 14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Formgeben des Rohteils durch isostatisches Kaltpressen erfolgt.
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kontrollierte Atmosphäre 10 bis 200 ppm Sauerstoff enthält.
- 45 16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sintertemperatur im Bereich zwischen 1150 und 1400 °C und vorzugsweise zwischen 1300 und 1400 °C liegt.
- 50 17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach einem Schritt des Haltens bei Sintertemperatur einen Schritt des langsamen Abkühlens mit einer Geschwindigkeit von -10° bis -100°/Stunde zwischen der Sintertemperatur und einer Zwischentemperatur im Bereich zwischen 900 und 1000 °C umfasst.
- 55 18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ausgangsgemisch zusätzlich mindestens ein Element enthält, das die Oxidation der Metallphase des Cermets zu begrenzen vermag, wie Silber.
19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinellphase zusätzlich mindestens ein Substitutionselement enthält, das ihre elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen vermag.
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substitutionselement ein vierwertiges Element

ist.

5 **21.** Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrische Leitfähigkeit des Cermets bei einer Temperatur zwischen 900 °C und 1050 °C größer als $50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und vorzugsweise größer als $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ist.

22. Verwendung des Verfahrens nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 21 für die Herstellung inerter Anoden zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse.

10 **23.** Verwendung einer inerten Anode oder einer Anordnung aus inerten Anoden, hergestellt mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, für die Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse.

24. Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, enthaltend mindestens eine inerte Anode, die mit dem Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21 hergestellt wurde.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

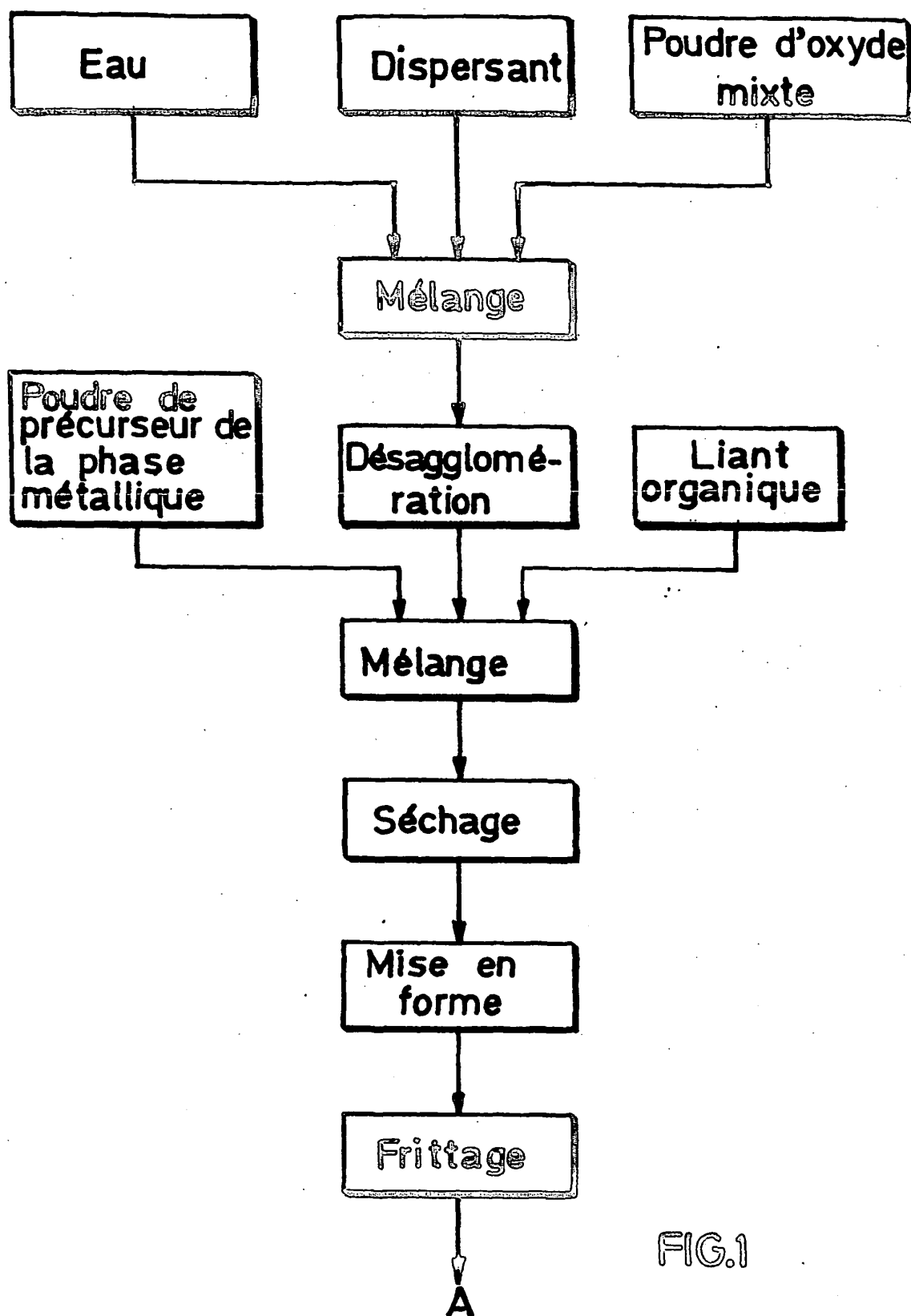
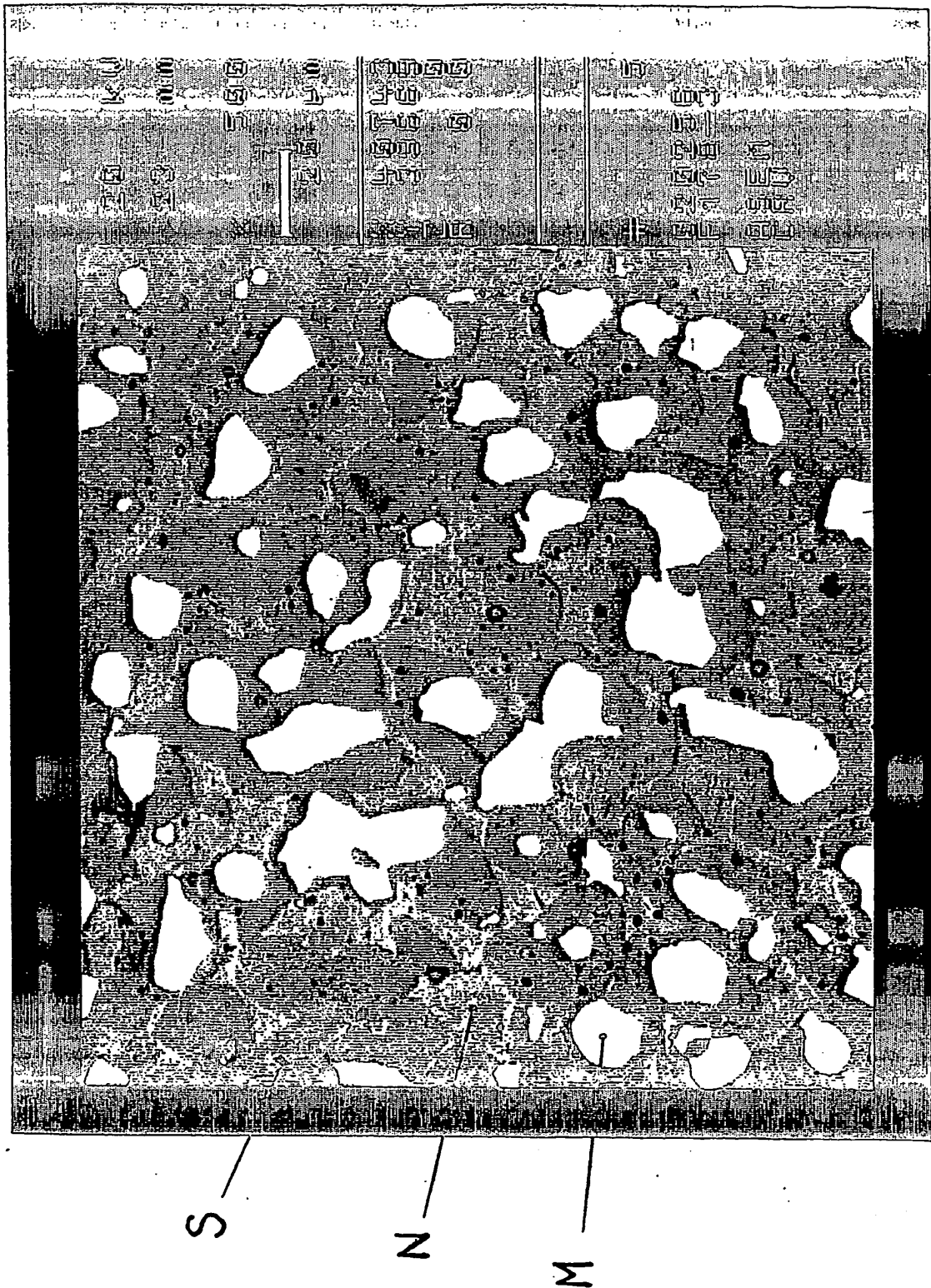


FIG.1

FIG. 2A



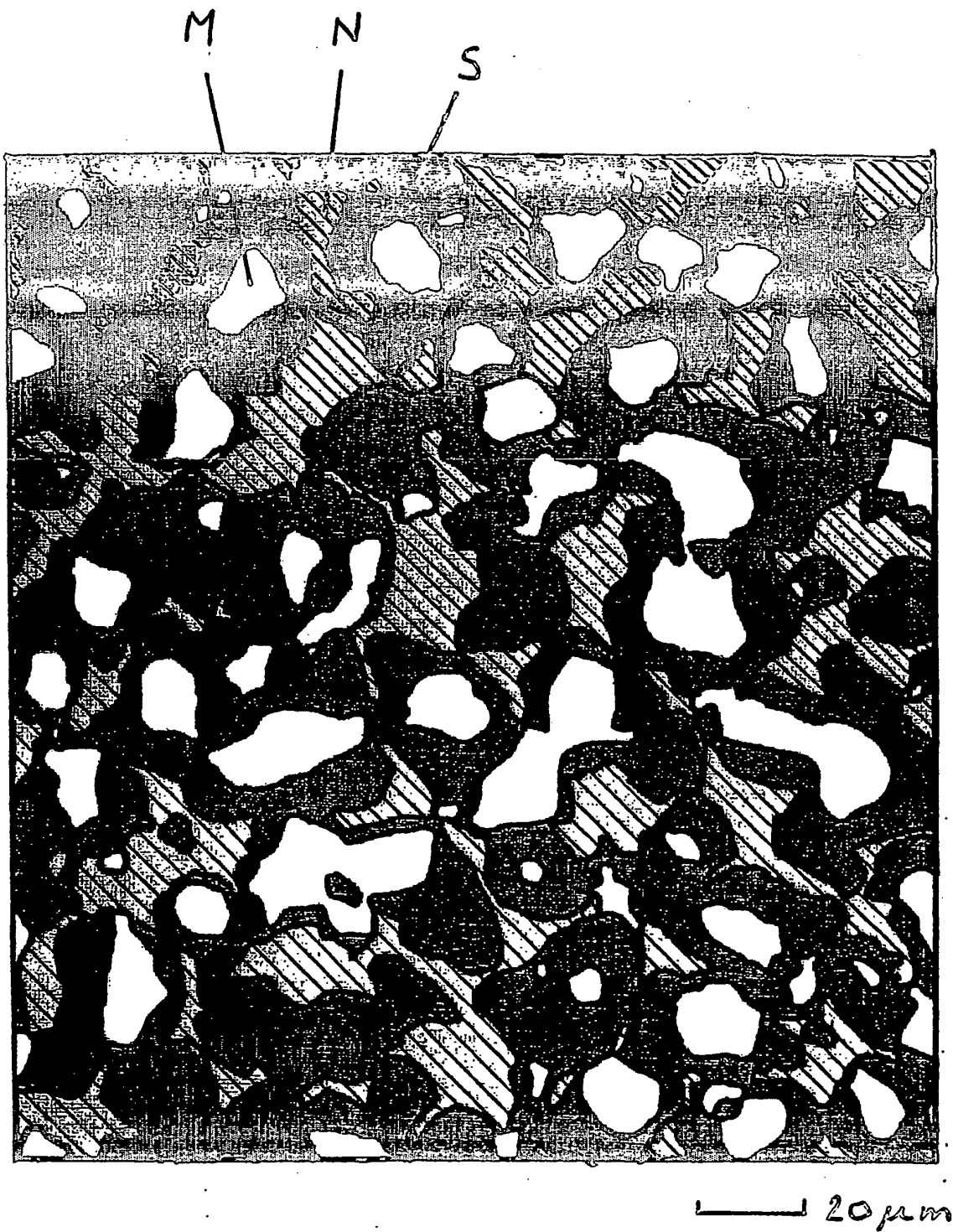


FIG. 2B

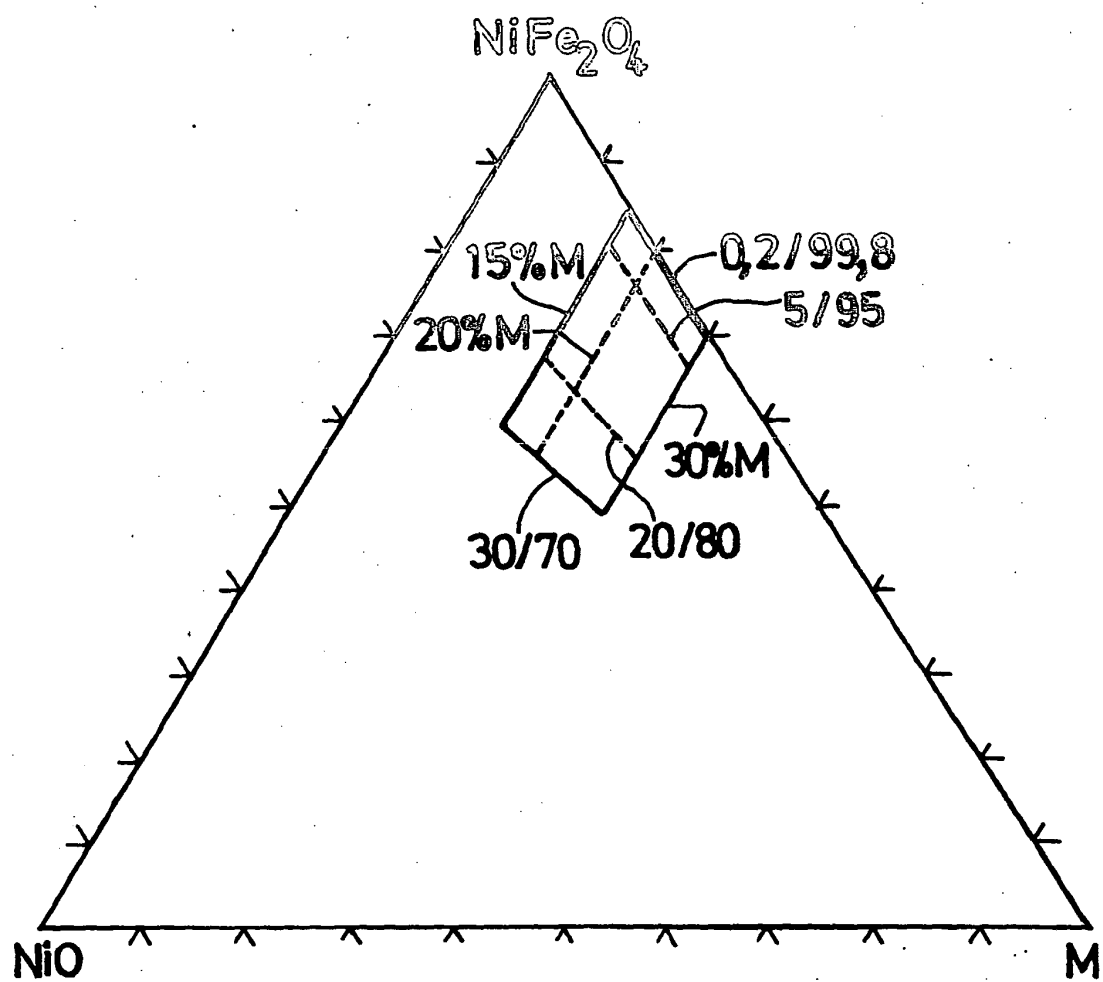


FIG.3

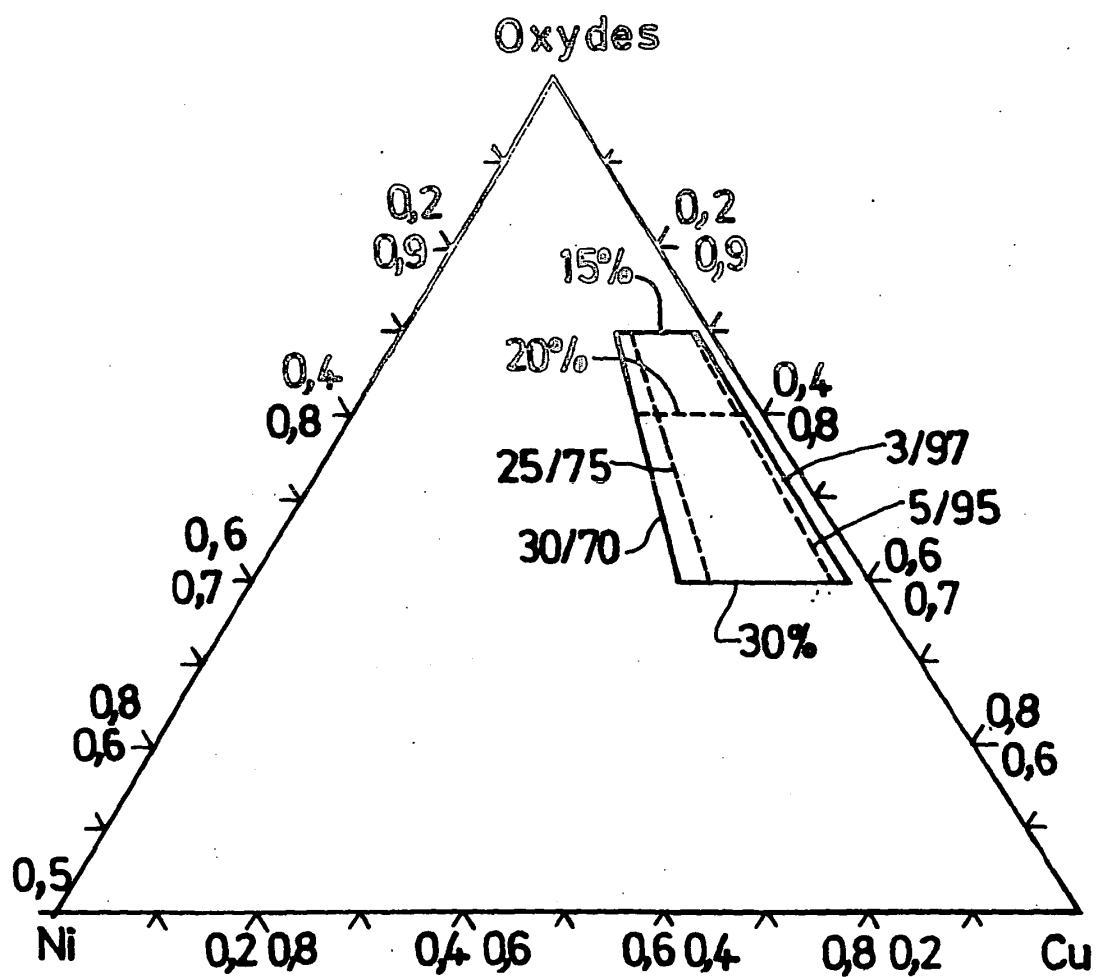


FIG.4

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4455211 A [0007]
- US 4454015 A [0007]
- US 4582585 A [0007]
- US 4871438 A [0008]
- US 5794112 A [0009] [0010]