

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **79400313.7**

51 Int. Cl.²: **C 25 B 11/10**
C 25 D 3/66

22 Date de dépôt: **18.05.79**

30 Priorité: **19.05.78 FR 7814920**

43 Date de publication de la demande:
28.11.79 Bulletin 79 24

84 Etats Contractants Désignés:
CH DE GB IT NL SE

71 Demandeur: **Anger, Roger**
8 Rue Brémontier
F-75017 Paris(FR)

72 Inventeur: **Anger, Roger**
8 Rue Brémontier
F-75017 Paris(FR)

74 Mandataire: **Thevenet, Jean-Bruno et al,**
Cabinet BEAU DE LOMENIE 55 rue d'Amsterdam
F-75008 Paris(FR)

54 **Electrode anodique stable en dimensions et procédé de fabrication.**

57 Procédé de fabrication d'une électrode anodique stable en dimensions du type comprenant une âme en matière électroconductrice et un revêtement conducteur électrocatalytique, caractérisé en ce que l'on réalise d'abord une âme électroconductrice en un métal commun fondant à haute température, tel que du fer, un alliage de fer, de l'aluminium, un alliage d'aluminium, du cuivre, un alliage de cuivre, en ce que l'on introduit ensuite ladite âme dans un premier bain électrolytique fondu à haute température constitué d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux d'arrêt, et en ce que l'on introduit ensuite ladite âme munie de son premier revêtement dans un second bain électrolytique comprenant des métaux nobles pour former un second revêtement conducteur électrocatalytique sur l'âme munie de son premier revêtement conducteur.

Application aux cellules électrolytiques de solutions de sels fondus.

EP 0 005 674 A2

Electrode anodique stable en dimensions et procédé de fabrication.

La présente invention se rapporte, d'une manière générale, aux cellules d'électrolyse et concerne plus particulièrement une électrode anodique stable en dimensions, du type comprenant une âme en matière électrocon-
5 ductrice et un revêtement conducteur électrocatalytique. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle électrode.

On connaît, à côté de cellules électrolytiques classiques mettant en oeuvre des anodes en graphite, des
10 cellules électrolytiques dans lesquelles l'anode est constituée par une âme en un métal dit métal d'arrêt, du type utilisé pour les redresseurs à couche d'arrêt. De tels métaux d'arrêt, qui comprennent notamment le titane, le tantale, le columbium, le zirconium, le molybdène et
15 le tungstène, sont d'un prix élevé et nécessitent un usage difficile et coûteux. L'âme de l'anode peut encore être réalisée à partir d'oxydes de métaux d'arrêt.

Il est également connu de revêtir une anode du type précité à l'aide d'une couche conductrice électrocatalytique constituée par exemple par un mélange
20 d'oxydes métalliques de métaux nobles ou de métaux d'arrêt.

Les électrodes anodiques du type précité, constituées pratiquement intégralement de métaux d'arrêt,
25 métaux nobles ou oxydes de ces métaux, sont particulière-

ment stables en dimensions au cours du temps. Toutefois, outre le coût élevé du matériau de base constituant de telles anodes, un inconvénient résulte de la difficulté de traitement, notamment de traitement mécanique, de tels matériaux. Or, pour que les anodes résistent, au cours du fonctionnement de l'électrolyse, aux tensions notamment thermiques et mécaniques, il est essentiel que la configuration géométrique des anodes soit déterminée avec précision. Les anodes du type connu ne permettent pas de réaliser facilement des configurations géométriques complexes.

Un des buts de la présente invention consiste précisément à permettre la réalisation d'anodes à un coût réduit et de façon simplifiée, tout en offrant la possibilité d'améliorer la forme des anodes construites, sans affecter sensiblement leurs propriétés électriques.

Ces buts sont atteints grâce à un procédé de fabrication d'une électrode anodique stable en dimensions, du type comprenant une âme en matière électroconductrice et un revêtement conducteur électrocatalytique, caractérisé en ce que l'on réalise d'abord une âme électroconductrice, par moulage à partir d'un métal commun fondant à haute température, tel que du fer, un alliage de fer, de l'aluminium, du cuivre, en ce que l'on introduit ensuite ladite âme dans un premier bain électrolytique fondu à haute température, constitué d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux d'arrêt, pour former un premier revêtement conducteur sur l'âme, et en ce que l'on introduit ensuite ladite âme munie de son premier revêtement dans un second bain électrolytique comprenant des métaux nobles pour former un second revêtement conducteur électrocatalytique sur l'âme munie de son premier revêtement conducteur.

Le second bain électrolytique peut avantageusement être constitué par un bain électrolytique fondu à haute température, constitué d'un mélange d'halogénures

alcalins et d'halogénures de métaux nobles ou d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux nobles et de métaux d'arrêt.

Le second bain électrolytique peut encore
5 éventuellement être constitué par une solution aqueuse de métal noble, tel que le platine, le ruthénium, l'iridium, le palladium.

Ainsi, contrairement aux anodes stabilisées en dimensions de type classique, on utilise, pour le coeur
10 de l'anode, un métal ou un alliage de métaux peu coûteux et facilement travaillable par moulage. Le coût de fabrication est ainsi très réduit, tandis que la souplesse de fabrication est grandement améliorée.

De façon surprenante, si l'on réalise sur l'âme
15 me en fer ou alliage ferreux, en aluminium ou alliage d'aluminium, en cuivre ou alliage de cuivre, un revêtement de métaux d'arrêt ou d'oxydes de métaux d'arrêt, puis un second revêtement de métaux nobles tels que du platine ou des oxydes de ces métaux nobles ou de métaux
20 nobles associés à des métaux d'arrêt tels que le titane, les qualités mécaniques et électriques de l'anode restent excellentes par rapport aux électrodes anodiques dont le coeur est réalisé entièrement en métal d'arrêt tel que le titane ou le tantale.

25 La formation de l'âme moulée à base de fer ou d'alliage ferreux par un moulage de métaux fondus constitue une caractéristique avantageuse.

Le second revêtement conducteur électrocatalytique peut être réalisé à partir d'un mélange d'halogénures alcalins et soit d'halogénures d'un métal noble ou
30 de plusieurs métaux nobles, soit d'halogénures de métaux nobles et de métaux d'arrêt.

Par métal d'arrêt, il faut comprendre un métal du type utilisé pour des redresseurs à couche d'arrêt.
35 Le titane, le tantale, le columbium, le zirconium, le molybdène et le tungstène appartiennent à cette famille.

Selon une caractéristique de l'invention, les opérations de revêtement de l'âme électroconductrice sont réalisées dans une atmosphère inerte telle qu'une atmosphère d'argon ou d'hélium. La température des bains électrolytiques fondus est comprise entre 300 et 1000°C
5 cette température dépendant naturellement du type d'âme et des métaux à traiter. On soumet ensuite l'électrode munie de ses deux revêtements à un traitement thermique d'oxydation.

10 Un exemple particulier de réalisation non limitatif sera décrit ci-dessous pour mieux expliciter l'invention.

On réalise d'abord une âme d'anode par fusion et moulage de métaux communs peu coûteux, tels que le fer
15 ou un alliage de fer, l'aluminium, le cuivre ou des alliages de ces métaux. L'âme pourrait être également réalisée à partir d'un métal tel que le fer, par exemple semi-travaillé. Toutefois, la technique du moulage permet de réaliser plus facilement des anodes de géométries très
20 diverses.

L'âme de l'anode reçoit alors un dépôt électrolytique cathodique d'un métal d'arrêt, tel que le titane, le tantale ou le tungstène.

Ce dépôt permet de revêtir l'âme de l'anode
25 d'une couche de métal d'arrêt dont l'épaisseur peut être très réduite, par exemple inférieure à 3mm.

Les quantités de métal d'arrêt utilisées sont ainsi très réduites, bien que l'électrode soit revêtue sur toute sa surface et présente donc des qualités élec-
30 triques et mécaniques intéressantes.

Le bain électrolytique fondu permettant le dépôt d'un métal d'arrêt est un bain à haute température comprenant un mélange de chlorures alcalins, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de lithium, ou de fluorures alcalins, tels que le
35 fluorure de sodium et le fluorure de potassium ou des

fluorures et chlorures de métaux d'arrêt ou de composés de métaux d'arrêt, tels que des composés du tungstène.

Il peut ainsi intervenir une corrosion anodique du métal d'arrêt et du mélange de chlorures fondus avec intervention de tétrachlorure du métal d'arrêt et intervention de composés fluorés du métal d'arrêt.

L'opération de revêtement de l'âme à base de fer est réalisée dans une ambiance inerte de gaz rares tels que l'argon ou l'hélium.

10 La température de fusion du bain électrolytique peut être comprise entre environ 300 et 1000°C.

La densité des courants anodiques peut atteindre 10kA/m² en utilisant pour le dépôt cathodique de métal d'arrêt une anode soluble ayant la même composition que celle du métal d'arrêt à déposer.

15 Le dépôt s'obtient à potentiels anodiques et cathodiques contrôlés et à densité de courant anodique et cathodique toujours contrôlée avec des tensions de cellule comprises entre 0 et 7 volts. Les densités de courant peuvent être, par exemple, de 100 à 700 A/m² à la cathode et de 10 à 90 A/m² à l'anode.

L'anode à base d'un métal bon marché, tel que du fer, de l'aluminium, du cuivre, munie de son premier revêtement de métal d'arrêt, reçoit ensuite un second revêtement électrocatalytique constitué de métaux nobles ou d'un mélange de métaux nobles et de métaux d'arrêt, ou de composés intermétalliques de métaux nobles et de métaux d'arrêt ou encore de composés de métaux d'arrêt tels que le carbure de tungstène. Le deuxième revêtement peut être effectué à l'aide de la même technique que pour le premier revêtement, c'est à dire à l'aide d'un bain électrolytique fondu à haute température, d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux nobles, auxquels peuvent être éventuellement associés des halogénures de métaux d'arrêt.

35 Le métal noble peut encore être déposé par des

bains aqueux, c'est à dire galvaniques.

On notera également que, selon une variante de réalisation, après le dépôt par électrolyse, au moyen d'un bain fondu d'un premier revêtement conducteur électrocathodique ou électroanodique en métal d'arrêt, tel que le titane, sur une base en métal commun, tel que de l'acier, il est possible de réaliser par électrolyse selon la même technique, un second revêtement conducteur en métal d'arrêt, tel que du tungstène, puis de réaliser à haute température une carburation de ce dernier revêtement, auquel cas il n'est pas alors nécessaire de déposer de métal noble.

La présente invention se prête bien à la fabrication d'anodes de formes très diverses, notamment d'anodes munies de plusieurs branchements d'électrode couplés à la barrière anodique, puisque notamment la technique du moulage permet de former des âmes aux formes les plus variées.

Une anode réalisée selon la présente invention présente une excellente résistance mécanique et chimique, notamment à la corrosion, y compris pour des températures supérieures à la normale.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une électrode anodique stable en dimensions du type comprenant une âme en matière électroconductrice et un revêtement conducteur électrocatalytique, caractérisé en ce que l'on
5 réalise d'abord une âme électroconductrice par moulage à partir d'un métal commun fondant à haute température, tel que du fer, un alliage de fer, de l'aluminium, un alliage d'aluminium, du cuivre, un alliage de cuivre, en ce que l'on introduit ensuite ladite âme moulée dans
10 un premier bain électrolytique fondu à haute température, constitué d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux d'arrêt, pour former un premier revêtement conducteur sur l'âme et en ce que l'on introduit ensuite ladite âme moulée munie de son premier revê-
15 tement dans un second bain électrolytique comprenant des métaux nobles pour former un second revêtement conducteur électrocatalytique sur l'âme munie de son premier revêtement conducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le second bain électrolytique est constitué par un bain électrolytique fondu à haute température, constitué d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures d'un métal noble ou de plusieurs métaux nobles.

25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le second bain électrolytique est constitué par un bain électrolytique fondu à haute température, constitué d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux nobles et de métaux d'arrêt.

30 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le second bain électrolytique est constitué par une solution aqueuse d'un métal noble.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les opérations de
35 revêtement de l'âme électroconductrice sont réalisées dans une atmosphère inerte telle qu'une atmosphère .

d'argon ou d'hélium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température des bains électrolytiques fondus est comprise entre
5 300 et 1000°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet l'électrode munie de ses deux revêtements à un traitement thermique d'oxydation.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, lors de la formation d'un revêtement conducteur sur l'âme de l'électrode à fabriquer, le dépôt de métal s'obtient à potentiels anodique et cathodique contrôlés et à densité
15 de courant anodique et cathodique toujours contrôlée, avec des tensions de cellule comprises entre 0 et 7 volts.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, lors de la formation d'un revêtement conducteur sur l'âme de l'électrode à fabriquer, les
20 densités de courant sont comprises entre 100 et 700 A/m² à la cathode et 10 et 90 A/m² à l'anode.

10. Procédé de fabrication d'une électrode anodique stable en dimensions du type comprenant une âme en matière électroconductrice et un revêtement conducteur électrocatalytique, caractérisé en ce que l'on réalise d'abord une âme électroconductrice par moulage à partir d'un métal commun fondant à haute température, tel que du fer, un alliage de fer, de l'aluminium, un alliage d'aluminium, du cuivre, un alliage de cuivre,
25 en ce que l'on introduit ensuite ladite âme dans un premier bain électrolytique fondu à haute température, constitué d'un mélange d'halogénures alcalins et d'halogénures de métaux d'arrêt, pour former un premier revêtement conducteur sur l'âme et en ce que l'on introduit
30 ensuite ladite âme munie de son premier revêtement dans un second bain électrolytique fondu à haute température