

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 707 095 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
31.03.1999 Bulletin 1999/13

(51) Int Cl.⁶: **C25B 11/04**

(21) Numéro de dépôt: **95202666.4**

(22) Date de dépôt: **04.10.1995**

(54) **Electrode pour procédé électrochimique et utilisation de ladite électrode**

Elektrode für elektrochemisches Verfahren und deren Verwendung

Electrode for electrochemical processes and use thereof

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

(30) Priorité: **11.10.1994 IT MI942070**

(43) Date de publication de la demande:
17.04.1996 Bulletin 1996/16

(73) Titulaire: **SOLVAY (Société Anonyme)**
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:
• **Pastacaldi, Alessandra**
I-57013 Rosignano-Solvay, Livorno (IT)
• **Posar, Francesco**
I-57013 Rosignano-Solvay, Livorno (IT)

(74) Mandataire: **Anthoine, Paul et al**
SOLVAY S.A.,
Département de la Propriété Industrielle,
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles (BE)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 475 914

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8617 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 86-110049 & JP-A-61 052 385 (TDK CORP) , 15 Mars 1986**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 87-338698 & JP-A-62 243 790 (OSAKA SODA KK) , 24 Octobre 1987**

EP 0 707 095 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne les procédés électrochimiques, en particulier les procédés d'électrolyse.

[0002] Elle concerne plus particulièrement une électrode utilisable dans de tels procédés.

[0003] Des paramètres importants des procédés d'électrolyse industriels sont, d'une part, les potentiels des réactions électrochimiques aux électrodes et, d'autre part, le rendement de courant aux électrodes.

[0004] La difficulté de réaliser des rendements de courant acceptables est particulièrement présente dans les procédés d'électrolyse des sels des métaux alcalins en solution aqueuse, la réaction à l'anode s'accompagnant habituellement d'une formation parasite d'oxygène. Cette difficulté est particulièrement présente dans les procédés de fabrication de chlore par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de métal alcalin (en particulier de sodium).

[0005] Le moyen utilisé pour réduire la production parasite d'oxygène dans les procédés d'électrolyse consiste à faire usage d'anodes présentant une surtension élevée à l'oxydation des anions d'oxygène. A cet effet, dans la demande de brevet européen EP-A-0153586, on propose des anodes comprenant, sur un substrat électroconducteur, un revêtement d'oxyde de ruthénium et d'oxyde d'étain, associés à du platine, de l'oxyde de platine ou de l'oxyde d'iridium. On cite par ailleurs une anode dont le revêtement consiste en un mélange de 14 % molaire de platine, de 6 % molaire d'iridium et de 80 % molaire d'étain. Dans ce revêtement connu, l'iridium et l'étain sont à l'état d'oxydes.

[0006] En ce qui concerne le revêtement connu précité de platine, d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain, on a maintenant trouvé qu'en modifiant de manière appropriée ses teneurs relatives en platine, oxyde d'iridium et oxyde d'étain, il était possible d'augmenter de manière sensible et inattendue la surtension à l'oxydation des anions d'oxygène et, par voie de conséquence, d'améliorer le rendement de courant anodique dans les procédés d'électrolyse des sels de métaux alcalins en solution aqueuse.

[0007] L'invention concerne dès lors une électrode pour procédé électrochimique, comprenant, sur un substrat électroconducteur, un revêtement comprenant de 12 à 17 % en poids de platine, de 30 à 40 % en poids d'oxyde d'iridium et de 43 à 58 % en poids d'oxyde d'étain.

[0008] Dans l'électrode selon l'invention, le substrat doit être en un matériau électroconducteur, inerte dans les conditions d'électrolyse auxquelles l'électrode est destinée. Nonobstant cette condition, le substrat de l'électrode selon l'invention n'est pas critique et sa constitution ne constitue pas l'objet de l'invention. A titre d'exemple, le substrat peut avantageusement être en un métal sélectionné parmi le titane, le tantale, le zirconium, le vanadium, le niobium et le tungstène ou en un alliage de ces métaux.

[0009] Le profil du substrat n'est pas critique et ne constitue pas l'objet de l'invention, le profil le plus adéquat dépendant de la destination de l'électrode et devant dès lors être déterminé dans chaque cas particulier. A titre d'exemple, le substrat de l'électrode selon l'invention peut être une plaque pleine ou ajourée, rigide ou flexible, un fil, un treillis de fils entrelacés ou un empilage de billes.

[0010] Le revêtement doit être présent sur le substrat en une quantité suffisante pour couvrir une partie substantielle du substrat et catalyser la réaction électrochimique à laquelle l'électrode est destinée. La quantité optimum de revêtement va dès lors dépendre de la réaction électrochimique à laquelle on destine l'électrode et elle peut être déterminée dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire. En pratique, il est souhaitable que le revêtement soit présent sur le substrat en une quantité au moins égale à 1 g (de préférence à 5 g) par m² de la surface du substrat sur laquelle il est appliqué. Bien qu'il n'existe pas, en principe, de limite supérieure à l'épaisseur du revêtement sur le substrat, en pratique il n'y a pas intérêt à ce qu'il excède 20 g par m² de la surface précitée du substrat, les épaisseurs de 8 à 12 g/m² étant spécialement recommandées.

[0011] Dans l'électrode selon l'invention, le platine, l'oxyde d'iridium et l'oxyde d'étain sont de préférence répartis de manière homogène dans le revêtement. On entend par cette expression, que les concentrations relatives de platine, d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain sont sensiblement identiques en tous points de revêtement ou qu'elles ne divergent pas de plus de 5 % (de préférence 1 %) entre deux points quelconque du revêtement.

[0012] Tous moyens appropriés peuvent être utilisés pour appliquer le revêtement sur le substrat. Un moyen recommandé consiste à appliquer sur le substrat un enduit de composés thermodécomposables du platine, de l'iridium et de l'étain et à soumettre ensuite l'enduit à un traitement thermique en atmosphère oxydante, de manière à décomposer les composés thermodécomposables et à former le revêtement. Les composés thermodécomposables peuvent être tous composés qui, chauffés en atmosphère oxydante, libèrent du platine ou de l'oxyde de platine, du dioxyde d'iridium et du dioxyde d'étain. Ils peuvent par exemple être sélectionnés parmi les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures et les sels d'acides carboxyliques. Pour constituer l'enduit, les composés thermodécomposables précités peuvent être mis en oeuvre à l'état solide, par exemple à l'état d'une poudre, ou à l'état liquide, par exemple sous la forme de sels fondus, de suspensions ou de solutions. Le traitement thermique consiste, par définition, en un chauffage de l'enduit à une température suffisante en atmosphère oxydante contrôlée pour décomposer les composés thermodécomposables et coprécipiter du platine ou de l'oxyde de platine, de l'oxyde d'iridium et de l'oxyde d'étain. L'atmosphère oxydante peut consis-

ter en de l'air atmosphérique, de l'air enrichi ou de l'oxygène pur. On préfère utiliser l'air atmosphérique. Le choix des composés thermodécomposables et la température du traitement thermique sont interdépendants. Le choix des composés thermodécomposables est notamment influencé par la température admissible pour le traitement thermique, de manière à éviter que celui-ci endommage le substrat. Dans une forme d'exécution avantageuse de l'invention, les composés thermodécomposables sont sélectionnés parmi les halogénures et ceux-ci sont mis en oeuvre à l'état dissous dans un solvant organique. Les chlorures sont préférés, en particulier le tétrachlorure d'iridium, le tétrachlorure d'étain et l'acide hexachloroplatinique, et le solvant organique est avantageusement sélectionné parmi les alcools, de préférence les alcools aliphatiques tels que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol, par exemple. Pour l'exécution du traitement thermique, les températures de 100 à 1 000 °C conviennent dans la majorité des cas, celles de 200 à 750 °C étant spécialement recommandées. Dans la mise en oeuvre de cette forme d'exécution de l'invention, il est généralement recommandé d'appliquer plusieurs couches successives de la solution organique des composés thermodécomposables sur le substrat et de soumettre chaque couche individuellement au traitement thermique défini plus haut.

[0013] La sélection d'une teneur en oxyde d'iridium supérieure à 8 % (de préférence au moins égale à 25 %) du poids du revêtement permet d'augmenter de manière substantielle la surtension de décharge des anions oxygène, lorsque l'électrode est utilisée comme anode dans un procédé d'électrolyse d'une solution aqueuse d'un sel de métal alcalin, en particulier de chlorure de sodium.

[0014] Dans une forme de réalisation particulière de l'électrode la teneur en platine du revêtement est d'au moins 10 % (de préférence d'au moins 12 %) en poids. Cette forme de réalisation de l'électrode possède l'avantage supplémentaire de présenter une plus faible surtension à la décharge électrochimique des anions chlorure et elle est de ce fait spécialement adaptée à servir d'anode dans les procédés de fabrication électrolytique de chlore.

[0015] Le revêtement de l'électrode peut être constitué exclusivement de platine, d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain, ou bien il peut comprendre un ou plusieurs composés additionnels, différents du platine, de l'oxyde d'iridium et de l'oxyde d'étain. En général on préfère que le revêtement de l'électrode selon l'invention soit essentiellement constitué de platine, d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain.

[0016] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le revêtement de l'électrode est essentiellement constitué de 12 à 17 % en poids de platine, de 30 à 40 % en poids d'oxyde d'iridium et de 43 à 58 % en poids d'oxyde d'étain. L'électrode conforme à cette forme de réalisation de l'invention convient spécialement bien comme anode pour la production de chlore par

électrolyse des solutions aqueuses de chlorure des métaux alcalins.

[0017] L'invention concerne dès lors également l'utilisation de l'électrode selon l'invention comme anode dans les procédés d'électrolyse des sels des métaux alcalins en solution aqueuse, spécialement pour la production de chlore par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure des métaux alcalins. Elle concerne tout spécialement l'utilisation de l'électrode selon l'invention comme anode pour la production de chlore par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

[0018] L'intérêt de l'invention va ressortir de la description des exemples suivants, en référence à la figure unique du dessin annexé qui est un diagramme fournissant les performances comparées d'une électrode selon l'invention et d'une électrode antérieure à l'invention.

[0019] Dans les exemples dont la description suit, on a préparé des électrodes comprenant un substrat en titane et un revêtement de platine, d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain sur le substrat. Le substrat a consisté en un treillis ayant la forme d'un disque d'environ 100 cm² de superficie et le revêtement a été appliqué sur la totalité de la superficie du disque. Pour former le revêtement, on a d'abord préparé trois solutions organiques distinctes, à savoir une solution d'acide hexachloroplatinique dans de l'isopropanol (30 g d'acide hexachloroplatinique par litre de solution), une solution de tétrachlorure d'iridium dans de l'isopropanol (20 g de tétrachlorure d'iridium par litre de solution) et une solution de tétrachlorure d'étain dans de l'isopropanol (23 g de tétrachlorure d'étain par litre de solution). Les trois solutions ont ensuite été mélangées en proportions adéquates pour constituer l'enduit et celui-ci a ensuite été appliqué sur le disque en dix couches successives. A l'issue de chaque couche d'enduit, le disque et l'enduit ont été chauffés dans l'air atmosphérique, à la température de 450 °C pendant une heure.

[0020] Les électrodes obtenues de la manière exposée ci-dessus ont été utilisées comme anodes dans une cellule d'électrolyse de laboratoire, dont la cathode a consisté en un disque en nickel de 100 cm², séparé de l'anode par une membrane de marque NAFION® (DU PONT), sélectivement perméable aux cations. La distance entre l'anode et la cathode a été fixée à 1 mm. Pour évaluer les performances de l'anode, on a procédé à l'électrolyse d'une solution aqueuse sensiblement saturée de chlorure de sodium à 85 °C, sous une densité de courant anodique de 3,5 kA/m². A cet effet, pendant l'électrolyse, on a alimenté la chambre anodique de la cellule en permanence avec la solution de chlorure de sodium, de manière à produire, dans la chambre cathodique, une solution aqueuse de 32 % en poids environ d'hydroxyde de sodium. On a de la sorte produit du chlore à l'anode et de l'hydrogène à la cathode. Pour évaluer les performances de l'anode, on a mesuré la teneur en oxygène dans le gaz recueilli à l'anode. Les résultats des mesures ont été portés sur le diagramme du dessin annexé. Sur ce diagramme, l'échelle des abscisses re-

présente le temps, exprimé en jours, et l'échelle des ordonnées représente la teneur en oxygène dans le gaz produit à l'anode (exprimée en % en poids de gaz).

Exemple 1 (de référence)

[0021] Dans cet exemple, les solutions d'acide hexachloroplatinique, de tétrachlorure d'iridium et de tétrachlorure d'étain ont été mélangées en proportions adéquates pour qu'à l'issue du traitement thermique, le revêtement présente la composition pondérale suivante, qui est celle de l'électrode utilisée à l'exemple 13 de la demande de brevet EP-A-0153586 citée plus haut :

platine : 17 %,
dioxyde d'iridium : 8 %,
dioxyde d'étain : 75 %.

[0022] L'évolution au cours du temps de la teneur en oxygène dans le gaz recueilli à l'anode est représentée par les symboles ■ au diagramme du dessin.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

[0023] Dans cet exemple, les solutions d'acide hexachloroplatinique, de tétrachlorure d'iridium et de tétrachlorure d'étain ont été mélangées en proportions adéquates pour qu'à l'issue du traitement thermique, le revêtement présente la composition pondérale suivante, conforme à l'invention :

platine : 15 %,
dioxyde d'iridium : 35 %,
dioxyde d'étain : 50 %.

[0024] L'évolution au cours du temps de la teneur en oxygène dans le gaz recueilli à l'anode est représentée par les symboles + au diagramme du dessin.

[0025] Une comparaison des résultats des exemples 1 et 2 au diagramme du dessin fait immédiatement apparaître le progrès apporté par l'invention.

Revendications

1. Electrode pour procédé électrochimique, comprenant, sur un substrat électroconducteur, un revêtement comprenant de 12 à 17 % en poids de platine, de 30 à 40 % en poids d'oxyde d'iridium et de 43 à 58 % en poids d'oxyde d'étain.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le revêtement est essentiellement constitué de platine, d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain.
3. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le substrat est en un métal sélectionné parmi le titane, le tantale,

le zirconium, le vanadium, le niobium et le tungstène ou en un alliage de ces métaux.

4. Utilisation de l'électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comme anode dans un procédé d'électrolyse d'un sel de métal alcalin en solution aqueuse.
5. Utilisation selon la revendication 4, pour la production de chlore, le sel de métal alcalin étant un chlorure.
6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle le métal alcalin est le sodium.

Patentansprüche

1. Elektrode für elektrochemisches Verfahren, die auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine Beschichtung umfaßt, die 12 bis 17 Gew.-% Platin, 30 bis 40 Gew.-% Iridiumoxid und 43 bis 58 Gew.-% Zinnoxid umfaßt.
2. Elektrode gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung im wesentlichen aus Platin, Iridiumoxid und Zinnoxid besteht.
3. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus einem Metall, das unter Titan, Tantal; Zirkonium, Vanadium, Niob und Wolfram ausgewählt ist, oder aus einer Legierung dieser Metalle besteht.
4. Verwendung der Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als Anode in einem Verfahren zur Elektrolyse eines Alkalimetallsalzes in wäßriger Lösung.
5. Verwendung gemäß Anspruch 4 für die Herstellung von Chlor, wobei das Alkalimetallsalz ein Chlorid ist.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, bei der das Alkalimetall Natrium ist.

Claims

1. Electrode for an electrochemical process, comprising, on an electrically conductive substrate, a coating comprising from 12 to 17% by weight of platinum, from 30 to 40% by weight of iridium oxide and from 43 to 58% by weight of tin oxide.
2. Electrode according to Claim 1, characterized in that the coating consists essentially of platinum, iridium oxide and tin oxide.

3. Electrode according to any one of Claims 1 or 2, characterized in that the substrate is made of a metal selected from titanium, tantalum, zirconium vanadium, niobium and tungsten, or made of an alloy of these metals.

5

4. Use of the electrode according to any one of Claims 1 to 3 as the anode in a process for electrolyzing an alkali metal salt in aqueous solution.

10

5. Use according to Claim 4, for producing chlorine, the alkali metal salt being a chloride.

6. Use according to Claim 5, in which the alkali metal is sodium.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

