

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 170 399 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
09.01.2002 Bulletin 2002/02

(51) Int Cl.⁷: **C25B 11/04**

(21) Numéro de dépôt: **01401629.9**

(22) Date de dépôt: **20.06.2001**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **07.07.2000 FR 0008899**

(71) Demandeur: **ELECTRICITE DE FRANCE
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Reid, Véronique
77300 Fontainebleau (FR)**

• **Bulteau, Olivier**

77710 Lorrez le Bocage Preux (FR)

• **Hita, Alain**

77300 Fontainebleau (FR)

• **Savall, André**

31170 Tournefeuille (FR)

• **Taxill, Pierre**

31400 Toulouse (FR)

• **Palau, Patrice**

11000 Cacassonne (FR)

(74) Mandataire: **Touati, Catherine**

Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam

75440 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Procédé de préparation de matériaux métalliques pour leur utilisation comme électrodes**

(57) L'invention concerne un procédé pour la fabrication de matériaux d'électrodes comprenant au moins un composé métallique et un substrat en tantale, caractérisé par le fait que l'on réalise directement le dépôt d'une couche de substrat de tantale de rugosité contrôlée sur le composé métallique, par électrochimie en milieu de sel fondu et sous atmosphère inerte.

EP 1 170 399 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de matériaux métalliques pour leur utilisation comme électrodes.

5 [0002] La préparation de matériaux d'électrodes aux performances améliorées est une préoccupation constante de l'industrie. Cette préoccupation répond à un besoin toujours plus grand en matériau résistant aux contraintes des nouvelles applications qui découlent des avancées technologiques.

10 [0003] En particulier, l'industrie électrochimique, qui met en oeuvre des processus d'électrolyse, utilise des électrodes plongées dans un électrolyte souvent acide et dont l'anode dégage, lors de la réaction électrochimique, un gaz corrosif tel que l'oxygène ou le chlore. Ces conditions corrosives auxquelles s'ajoutent des paramètres de fonctionnement sévères (hautes densités de courant) réduisent considérablement la durée de vie des matériaux utilisés. Il a donc fallu s'orienter vers des matériaux permettant de résister à de telles contraintes d'utilisation afin d'en prolonger la durée de vie.

15 [0004] En général, les électrodes couramment utilisées pour de telles applications se caractérisent par une géométrie stable résultant d'une inertie chimique et électrochimique élevée et par un potentiel constant pendant des périodes d'utilisations très longues atteignant, voire dépassant, deux à trois ans. Ces électrodes connues sous le nom de DSA® (Dimensionally Stable Anodes) ont déjà montré leurs bonnes performances électrochimiques comme anode pour le dégagement d'oxygène.

20 [0005] Dans la fabrication actuelle de ces anodes on utilise un composé métallique tel que Ti, Ta, Nb, Zr, Sn et leurs alliages, recouvert d'une couche d'un matériau électrocatalytique composé d'oxydes de métaux précieux tels que IrO_2 , PtO_x , RuO_2 , éventuellement mélangés à des oxydes de métaux valves tels que SnO_2 , TiO_2 ou Ta_2O_5 .

25 [0006] Le tantalum est particulièrement adapté à la fabrication d'électrodes en raison de son excellente résistance à la corrosion et de sa stabilité électrochimique. Le tantalum possède aussi l'avantage d'être particulièrement biocompatible dans les applications biomédicales d'électrodes. On utilise ainsi de plus en plus le tantalum pour la fabrication de stimulateurs à influx électriques, notamment pour " pacemakers ". En raison du coût et de la densité du tantalum, on évite de fabriquer des anodes en tantalum massif et on préfère utiliser un composé métallique de moindre valeur qu'on recouvre d'un substrat en tantalum. On traite ensuite le tantalum pour recevoir une couche électrocatalytique composée d'oxydes de métaux précieux.

30 [0007] Le brevet FR 2 748 495 dont la Demandante est titulaire décrit un procédé pour la préparation de matériaux métalliques du type M/Ta/ IrO_2 par décomposition thermique de tétrachlorure d'iridium IrCl_4 sur un substrat en tantalum où M représente un métal quelconque. Dans ce procédé, on dépose tout d'abord une couche de substrat en tantalum sur un composé métallique quelconque puis un revêtement d' IrO_2 sur ce substrat en tantalum après des opérations de sablage et de décapage du substrat en tantalum.

35 [0008] Le sablage et le décapage sont considérés comme des étapes essentielles pour permettre d'augmenter la surface d'accueil du substrat métallique. Le sablage a également pour but de donner une certaine rugosité à la surface du substrat métallique, afin de permettre que le dépôt ultérieur des couches électrocatalytiques d'oxydes de métaux précieux y adhèrent parfaitement.

40 [0009] Ces étapes de sablage et de décapage chimique sont donc largement utilisées par l'industrie. Celles-ci sont notamment décrites dans les brevets FR 2 735 386 et FR 2 748 495 dont la Demandante est titulaire.

[0010] Le brevet FR 2 748 495 préconise par exemple un sablage au corindon et un décapage à l'acide chlorhydrique ou fluorhydrique.

[0011] Cette technique de préparation présente cependant de nombreux désavantages.

45 [0012] Lors de l'étape de sablage, on réalise en fait une abrasion de la couche de substrat en tantalum. Or le dépôt de couches de substrat en tantalum ne serait ce que de quelques μm sur un composé métallique est une opération difficile à réaliser, que ce soit par électrochimie, par dépôt sous vide (Vacuum Déposition), par pulvérisation cathodique (Sputtering), par dépôt ionique(Ion Plating) ou encore par dépôt à partir d'une atmosphère réactive (CVD : Chemical Vapor Déposition). Il est donc particulièrement dommage de devoir réaliser l'abrasion de ces couches de tantalum qui sont obtenues aussi difficilement.

50 [0013] Par ailleurs, le sablage ne permet pas d'envisager toutes les formes d'électrodes. En effet, pour que l'opération de sablage soit efficace, il faut que toute la surface de tantalum soit accessible au matériau abrasif. L'opération de sablage n'est par exemple pas réellement adaptée à la préparation d'électrodes en forme de grille, bien que cette forme soit très utilisée par l'industrie.

55 [0014] Enfin l'étape de sablage nécessite un nettoyage ultérieur au bain à ultra-sons de manière à éliminer les traces de matériau abrasif. Il subsiste toujours un risque de persistance de tels matériaux qui peuvent être véritablement incrustés dans le substrat tantalum.

[0015] Lors de l'étape de décapage, l'utilisation d'acide fluorhydrique représente toujours un risque important en raison de sa grande toxicité.

[0016] Il est également nécessaire d'effectuer un nettoyage de manière à éliminer toute trace de composés chimiques

pouvant interagir avec le milieu de réaction lors de la mise en service des électrodes. Mais il semble évident qu'un nettoyage chimique n'est pas véritablement adapté lorsque ces électrodes sont destinées à être utilisées dans le corps humain comme stimulateur cardiaque par exemple. Les risques de permanence de résidus fluorés ou chlorés sur ces électrodes, de même que les risques de persistance de matériaux abrasifs (incrustation possible lors de l'étape de sablage), sont des inconvénients majeurs à l'implantation *in vivo* de ces électrodes.

[0017] Les inventeurs, au prix de nombreux efforts, ont résolu bon nombre de ces inconvénients majeurs en proposant un nouveau procédé de préparation de matériau d'électrodes de type M/Ta/IrO₂ où M représente un composé métallique quelconque.

[0018] L'invention a ainsi pour but de proposer un nouveau procédé de préparation de matériau d'anodes de type M/Ta/IrO₂ qui ne comprend pas les étapes de sablage et de décapage considérés comme incontournables par l'art antérieur. Un autre but poursuivi par l'invention est l'amélioration de la durée de vie de ces électrodes.

[0019] Les inventeurs ont découvert de façon surprenante que le tantale pouvait être directement déposé en une couche de rugosité contrôlée par électrochimie dans un milieu contenant des sels fondus.

[0020] Le procédé selon l'invention a donc trait à la fabrication de matériaux d'électrodes comprenant au moins un composé métallique et un substrat en tantale, et est caractérisé par le fait que l'on réalise directement le dépôt d'une couche de substrat de tantale de rugosité contrôlée sur le composé métallique, par électrochimie dans un milieu contenant des sels fondus et sous atmosphère inerte.

[0021] Par composé métallique, on entend tout métal couramment utilisé dans ce type d'applications. Ce métal peut notamment être choisi dans le groupe comprenant le cuivre, le nickel, le titane, le tantale, leurs alliages, l'acier ou l'acier inoxydable.

[0022] Le substrat en tantale est ici une couche de tantale que l'on dépose par voie électrochimique dans un milieu contenant des sels fondus.

[0023] La densité de courant cathodique de la réaction électrochimique de dépôt de substrat en tantale est comprise entre 50 et 150 mA.cm⁻², de préférence est comprise entre 50 et 100 mA.cm⁻².

[0024] En raison de la suppression des étapes de sablage et de décapage utilisée par l'art antérieur dans le procédé mis au point par les inventeurs, il est désormais possible de ne déposer qu'une fine couche de tantale sur le composé métallique. En effet, les procédés de l'art antérieur devaient prévoir une couche plus importante de tantale en sachant qu'une partie de l'épaisseur de cette couche serait diminuée par l'abrasion. Ainsi, la couche de substrat en tantale de rugosité contrôlée a une épaisseur supérieure ou égale à environ 2 µm, de préférence a une épaisseur comprise entre 20 et 50 µm.

[0025] La rugosité moyenne ou écart moyen de la rugosité Ra de la couche de tantale déposée dans le procédé selon l'invention est quant à elle comprise entre environ 0,5 et 1,5 µm et de préférence est égale à 1 µm.

[0026] La mesure de la rugosité est effectuée au moyen d'un profilomètre informatisé de marque TENCOR. Cet appareil est capable de mesurer des longueurs de l'ordre du µm qui caractérisent la forme du profil de la couche rugueuse de tantale. L'acquisition des données se fait de façon mécanique par le déplacement horizontal d'une pointe sur une partie de l'échantillon qui va reproduire ainsi le profil du dépôt de tantale. Cette acquisition de données est illustrée sur la Figure 1 sur laquelle, Rt représente l'écart maximal entre les pics de la rugosité, Ra représente l'écart moyen de la rugosité, L représente la distance totale sur laquelle la mesure est effectuée et h_i sont autant de mesures d'écart à la moyenne nécessaires pour caractériser le profil rugueux. L'écart moyen de la rugosité Ra est calculé selon la formule suivante :

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |h_i| dx = \frac{|h_1| + |h_2| + \dots + |h_n|}{n}$$

où Ra est exprimé en µm, L représente la distance totale sur laquelle la mesure est effectuée, h_i, représente l'écart à la moyenne pour la mesure i et n le nombre de mesures effectuées.

[0027] Pour que les résultats puissent être considérés comme reproductibles, il faut d'une part choisir une longueur L assez importante par rapport à la dimension de l'échantillon et d'autre part régler la vitesse de déplacement de la pointe sur le dépôt en fonction du profil étudié. L est généralement fixé à 2mm et la vitesse de déplacement de la pointe sur le dépôt est de 20µm.s⁻¹.

[0028] Les valeurs de rugosité moyenne Ra présentées sont une moyenne de cinq mesures effectuées sur différentes sections de la surface rugueuse du même dépôt de tantale.

[0029] L'électrolyte de sel fondu utilisable dans le procédé selon l'invention est à une température comprise entre 700 et 800°C sous atmosphère inerte et contient le mélange LiF-NaF-K₂TaF₇ où K₂TaF₇ représente de 10% à 30% en masse de la composition, de préférence représente 20% en masse de la composition. Comme atmosphère inerte, on peut notamment utiliser l'argon ou l'azote.

[0030] Le procédé conforme à l'invention procure de nombreux avantages par rapport aux procédés de l'art antérieur.

[0031] Outre le fait de supprimer deux étapes dans le procédé de fabrication des électrodes, le procédé conforme à l'invention permet de se libérer des contraintes de forme qu'imposait la méthode de sablage.

[0032] Par ailleurs, les électrodes réalisées dans le procédé selon l'invention ne nécessitent pas de décapage au HF ou au HCl. L'étape supplémentaire de nettoyage chimique postérieur à l'étape de décapage pour éliminer les résidus d'acides est aussi éliminée. Le risque toxicologique dû à la persistance de résidus d'acides ou de produits nettoyants chimiques ou encore d'incrustation de matériaux abrasifs sur les électrodes est ainsi écarté. Ceci représente alors un avantage majeur pour leur utilisation comme matériau biocompatible.

[0033] Les inventeurs ont naturellement aussi cherché à améliorer la durée de vie des électrodes conformes à l'invention. Ils ont donc eu le mérite de mettre en évidence des conditions de réalisation du revêtement électrocatalytique d'Oxyde d'iridium pour que la durée de vie normalisée des électrodes soit augmentée.

[0034] En pratique, afin de mesurer la durée de vie des électrodes, on réalise un test accéléré de mesure de la durée de vie des anodes. Celui-ci consiste à réaliser l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique concentré à l'aide de l'anode à tester, sous une densité de courant supérieure de 25 à 50 fois à la densité de courant appliquée dans les procédés industriels. Les durées de vie des anodes dans ces conditions sont par conséquent plus courtes que les durées de vie dans les conditions normales d'exploitation, ce qui facilite l'étude comparative en vue d'optimiser les conditions de préparation des anodes.

[0035] En pratique, pour comparer valablement les anodes préparées avec des masses surfaciques d'oxyde électrocatalytique différentes, on définit la durée de vie normalisée t par l'équation suivante :

$$t = \frac{\text{durée de vie}}{\text{masse surfacique d'IrO}_2}$$

[0036] La masse surfacique d'IrO₂ est définie comme étant la masse d'oxyde électrocatalytique IrO₂ déposé en revêtement par unité de surface de substrat.

[0037] La durée de vie normalisée t est ainsi exprimée en h.m².g⁻¹.

[0038] Le dépôt du substrat en tantale rugueux selon le procédé de l'invention est suivi d'un enrobage par un revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium par décomposition thermique sur le substrat en tantale, de tétrachlorure d'iridium IrCl₄ sous atmosphère oxydante contrôlée, le tétrachlorure d'iridium étant en solution dans un solvant organique et étant préalablement appliqué sur le substrat en tantale.

[0039] Concrètement, une fois le dépôt du substrat en tantale de rugosité contrôlé réalisé, le tétrachlorure d'iridium IrCl₄, en solution dans un solvant organique, est appliqué, par exemple au pinceau, sur la surface rugueuse de substrat en tantale. Le solvant organique utilisable peut être choisi parmi les solvants alcooliques notamment parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'octanol ou leurs mélanges, de préférence le solvant alcoolique est un mélange d'éthanol/isopropanol et plus préférentiellement encore le solvant alcoolique est l'octanol.

[0040] L'octanol est particulièrement adapté à la décomposition de tétrachlorure d'iridium car son utilisation permet d'abaisser la température de cette décomposition jusqu'à un point où le tantale n'est pas oxydé. En fait, ce type de traitement thermique affecte aussi la couche de substrat en tantale. Le substrat en tantale risque alors une oxydation lorsque les températures de la décomposition thermique sont trop élevées. Or la couche d'oxyde d'iridium que l'on applique doit justement prévenir une telle passivation du substrat en tantale. Ainsi, une température de décomposition de tétrachlorure d'iridium trop élevée, oxyderait le substrat en tantale, ce qui reviendrait à diminuer la durée de vie normalisée des électrodes.

[0041] Le choix d'une atmosphère oxydante contrôlée permet aussi de favoriser le dépôt d'oxyde d'iridium, ce qui contribue à l'augmentation de la durée de vie normalisée des électrodes. Dans le procédé selon l'invention, la décomposition thermique d'IrCl₄ est effectuée sous une atmosphère contrôlée comprenant de 70% à 100% de dioxygène, de préférence comprenant 100% de dioxygène.

[0042] Le procédé selon l'invention est donc aussi applicable à la réalisation d'un revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium par décomposition thermique de tétrachlorure d'iridium IrCl₄ sur un substrat en tantale, caractérisé par le fait que le tétrachlorure d'iridium est préalablement appliqué en solution dans l'octanol sur le substrat en tantale et que ladite décomposition thermique est effectuée sous atmosphère oxydante contrôlée.

[0043] La décomposition thermique est ainsi effectuée dans un four à une température comprise entre 200 et 540 °C, de préférence comprise entre 310 et 450°C, et plus préférentiellement encore à une température égale à 400°C.

[0044] Le revêtement électrocatalytique d'IrO₂ peut par exemple être réalisé selon les étapes suivantes :

- 55 (a) dépôt, sur le substrat rugueux en tantale, d'une solution contenant des précurseurs de revêtement IrCl₄,
- (b) étuvage pour évaporer en partie le solvant,
- (c) traitement thermique à une température T₁ comprise entre 200 et 400°C,

- (d) reprise des trois dernières étapes (a), (b) et (c), aussi souvent que nécessaire pour réaliser le nombre de premières couches désirées de revêtement catalytique,
 (e) dépôt, sur le substrat métallique, d'une solution contenant le précurseur IrCl_4 ,
 (f) étuvage pour évaporer complètement le solvant,
 5 (g) traitement thermique à une température T_2 comprise entre 320 et 540 °C,
 (h) reprise de ces trois dernières opérations (e), (f) et (g) jusqu'à obtention de la masse surfacique d'oxyde d'iridium désirée,

[0045] De façon plus détaillée, le procédé selon l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

- 10 (i) Dépôt direct d'un substrat rugueux en tantale sur un composé métallique par électrochimie dans un bain contenant des sels fondus, sous atmosphère inerte,
 (j) dépôt, sur le substrat rugueux en tantale, d'une solution organique contenant le précurseur de revêtement IrCl_4 ,
 15 (k) étuvage pour évaporer en partie le solvant pendant environ 2 à 5 minutes,
 (l) traitement thermique à une température T_1 comprise entre 200 et 400°C, pendant environ 5 minutes,
 (m) reprise des trois dernières étapes (j), (k) et (l), aussi souvent que nécessaire pour réaliser le nombre de premières couches désirées de revêtement catalytique,
 (n) dépôt, sur le substrat métallique, d'une solution contenant le précurseur IrCl_4 ,
 20 (o) étuvage pour évaporer complètement le solvant pendant environ 10 minutes,
 (p) traitement thermique à une température T_2 comprise entre 320 et 540 °C pendant environ 10 minutes,
 (q) reprise de ces trois dernières opérations (n), (o) et (p) jusqu'à l'obtention de la masse surfacique d'oxyde d'iridium désirée,
 (r) calcination finale à une température T_3 comprise entre 320 et 540 °C pendant environ 90 minutes.

25 **[0046]** La présente invention va maintenant être décrite plus en détail à l'aide des exemples comparatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

[0047] On effectue le dépôt d'un substrat de tantale par électrolyse en milieu de fluorures fondus selon le procédé de l'invention. L'électrolyte est un mélange $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TaF}_7$, de composition 20% massique en K_2TaF_7 . La température est comprise entre 700 et 800°C. L'électrolyse est conduite sous atmosphère d'argon. L'anode est en tantale et l'électrode est constituée par le support métallique.

[0048] On étudie l'influence de la densité de courant sur la rugosité de la couche de tantale déposée. On réalise ainsi le dépôt d'un substrat en tantale à une densité de courant que l'on fait varier de 0 à 300 mA.cm^{-2} . Les résultats sont représentés sur la Figure 2.

[0049] La Figure 2 illustre l'influence de la densité de courant sur la rugosité moyenne de la couche de tantale déposée sur le composé métallique. L'axe des abscisses représente la densité de courant en mA.cm^{-2} , l'axe des ordonnées représente la rugosité moyenne du tantale en μm .

EXEMPLE 2

[0050] On réalise, dans les mêmes conditions et conformément au procédé de l'invention, quatre dépôts de revêtements électrocatalytiques d'oxyde d'iridium IrO_2 , sur quatre substrats en tantale en utilisant quatre solvants différents pour les précurseurs IrCl_4 de manière à en étudier l'influence sur la durée de vie normalisée des électrodes.

[0051] Pour le premier dépôt, on utilise le méthanol comme solvant de précurseur de revêtement IrCl_4 .

[0052] Pour le deuxième dépôt, on se sert de l'éthanol comme solvant de précurseur de revêtement IrCl_4 .

[0053] Pour le troisième dépôt, on choisit le butanol et enfin pour la quatrième électrode, on prend de l'octanol comme solvant pour le précurseur de revêtement IrCl_4 .

[0054] Les températures de décomposition sont T1 : 400°C, T2 : 430°C, la température de calcination finale est T3 : 450°C. L'atmosphère du four dans laquelle a lieu la décomposition thermique est l'air.

[0055] Le Tableau 1 et la Figure 3 présentent les résultats de cette étude.

[0056] $\Delta\text{m/S}$ représente la masse surfacique (en g.m^{-2}) sur l'électrode du dépôt de revêtement électrocatalytique d' IrO_2 .

[0057] Sur la Figure 3, l'axe des abscisses représente le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule de solvant alcoolique utilisé. L'axe des ordonnées représente la durée de vie normalisée des anodes réalisées avec les différents alcools.

Tableau 1

| Alcool | T1 (°C) | T2 (°C) | T3 (°C) | $\Delta m/S$ (g.m ⁻²) | Durée de vie normalisée (h.m ² .g ⁻¹) |
|----------|---------|---------|---------|-----------------------------------|--|
| Méthanol | 400 | 430 | 450 | 12,03 | 8,13 ± 0,4 |
| Ethanol | 400 | 430 | 450 | 11,81 | 8,65 ± 0,4 |
| Butanol | 400 | 430 | 450 | 11,66 | 10,9 ± 0,6 |
| Octanol | 400 | 430 | 450 | 11,82 | 11,5 ± 0,6 |

[0058] Il ressort de cet essai que la durée de vie normalisée est optimale lorsque le précurseur IrCl_4 est appliqué en solution dans l'octanol.

EXEMPLE 3

[0059] On réalise la décomposition thermique d' IrCl_4 sur huit échantillons de substrat en tantale, conformément au procédé selon l'invention et à une température T1 fixe, égale à 380°C et à des températures T2 et T3 identiques qui varient pour ces différents échantillons de manière à optimiser la température de décomposition.

[0060] Le solvant choisi pour le précurseur de revêtement IrCl_4 est le mélange éthanol/iso-propanol. L'atmosphère du four est l'air.

[0061] Le tableau 2 et la Figure 4 présentent les résultats de cette étude.

[0062] Sur la Figure 4, l'axe des abscisses représente la température T2 (ou T3) utilisée pour la décomposition thermique (en °C) de IrCl_4 sur le substrat en tantale des électrodes. L'axe des ordonnées représente la durée de vie normalisé (en h.m².g⁻¹) des électrodes ainsi traitées.

Tableau 2

| N° Echantillon | T1(°C) | T2(°C) | T3(°C) | $\Delta m/S$ (g.m ⁻²) | Durée de vie normalisée (h.m ² .g ⁻¹) |
|----------------|--------|--------|--------|-----------------------------------|--|
| 1 | 380 | 340 | 340 | 9,8 | 0,3 |
| 2 | 380 | 380 | 380 | 10 | 0,4 |
| 3 | 380 | 420 | 420 | 10,4 | 3,9 ± 0,1 |
| 4 | 380 | 440 | 440 | 10,3 | 5,8 ± 0,5 |
| 5 | 380 | 460 | 460 | 10,6 | 16,7 ± 1,7 |
| 6 | 380 | 480 | 480 | 10,9 | 11,4 ± 1,0 |
| 7 | 380 | 500 | 500 | 11,8 | 9,8 ± 1,0 |
| 8 | 380 | 540 | 540 | 25,6 | 0,1 |

[0063] Il ressort de cette étude que la plage de température de décomposition préférentielle dans le mélange éthanol/iso-propanol pour obtenir une durée de vie normalisée optimisée est de 440 à 500°C et qu'une température de décomposition thermique trop élevée diminue la durée de vie normalisée.

EXEMPLE 4

[0064] On effectue la même étude que celle réalisée dans l'exemple 3. Le solvant utilisé est ici l'octanol.

[0065] Les résultats de cette étude sont reportés dans le tableau 3 et sur la Figure 5.

[0066] Sur la Figure 5, l'axe des abscisses représente la température de décomposition thermique d' IrCl_4 . L'axe des ordonnées représente la durée de vie normalisé (en h.m².g⁻¹) des électrodes ainsi traitées.

Tableau 3

| N° Echantillon | T1(°C) | T2(°C) | T3(°C) | $\Delta m/S$ (g.m ⁻²) | Durée de vie normalisée (h.m ² .g ⁻¹) |
|----------------|--------|--------|--------|-----------------------------------|--|
| 1 | 200 | 320 | 320 | 11,5 | 0,4 |
| 2 | 200 | 360 | 360 | 11,71 | 1,7 |

Tableau 3 (suite)

| N° Echantillon | T1(°C) | T2(°C) | T3(°C) | Δm/S (g.m ⁻²) | Durée de vie normalisée (h.m ² .g ⁻¹) |
|----------------|--------|--------|--------|---------------------------|--|
| 3 | 200 | 380 | 380 | 11,71 | 11,4 ± 1,2 |
| 4 | 200 | 400 | 400 | 11,08 | 27,9 ± 2,9 |
| 5 | 200 | 420 | 420 | 11,66 | 18,4 ± 2 |
| 6 | 200 | 440 | 440 | 11,64 | 14,9 ± 1,6 |
| 7 | 200 | 460 | 460 | 12,16 | 14,4 ± 1,6 |
| 8 | 200 | 500 | 500 | 13 | 0,2 |

[0067] Il ressort de cette étude que la plage de température de décomposition préférentielle dans l'octanol pour obtenir une durée de vie normalisée optimisée est de 380 à 460°C et qu'une température de décomposition thermique trop élevée diminue la durée de vie normalisée.

EXEMPLE 5

[0068] On réalise la décomposition thermique d'IrCl₄ sur six échantillons de substrat en tantale, conformément au procédé selon l'invention et sous des atmosphères contenant 0, 10, 20, 40, 70 et 100% de dioxygène pour ces différents échantillons de manière à étudier l'influence de la composition gazeuse sur la décomposition et de manière à améliorer la durée de vie normalisée des électrodes.

[0069] Le solvant choisi pour le précurseur de revêtement IrCl₄ est le mélange éthanol/iso-propanol. Les températures de décomposition sont T1 = 400°C et T2 = 430°C. La température de calcination finale est T3 = 450°C.

[0070] Les résultats de cette étude sont reportés dans le tableau 4 et sur la courbe de la Figure 6.

[0071] Sur la Figure 6, le pourcentage de dioxygène est représenté par l'axe des abscisses et la durée de vie normalisée en h.m².g⁻¹ est représentée par l'axe des ordonnées.

Tableau 4

| % O ₂ | T1(°C) | T2(°C) | T3(°C) | Δm/S (g.m ⁻²) | Durée de vie normalisée (h.m ² .g ⁻¹) |
|------------------|--------|--------|--------|---------------------------|--|
| 0 | 400 | 430 | 450 | 11,92 | 0 |
| 10 | 400 | 430 | 450 | 12,25 | 8,4 |
| 20 | 400 | 430 | 450 | 11,17 | 7,7 |
| 40 | 400 | 430 | 450 | 11 | 8,6 |
| 70 | 400 | 430 | 450 | 12,42 | 12,24 |
| 100 | 400 | 430 | 450 | 11,33 | 17,4 |

[0072] Cette étude montre que la durée de vie normalisée des électrodes est optimisée lorsque la décomposition thermique du précurseur IrCl₄ dans le mélange éthanol/isopropanol a lieu sous une atmosphère composée à 100% de dioxygène.

EXEMPLE 6

[0073] On réalise des analyses thermogravimétriques de quatre solutions de précurseur IrCl₄ dans le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'octanol à 20°C/min.

[0074] Les résultats de cette analyse sont reportés sur la Figure 7.

[0075] Sur la Figure 7, l'axe des abscisses représente la température (en °C). Et l'axe des ordonnées représente la perte de masse en pourcentage des solutions alcooliques. Cette Figure montre aussi les températures de décomposition d'IrCl₄ d'abord en IrO₂ puis en Ir. La courbe référencée par les triangles représente l'analyse thermogravimétrique de la solution de précurseur IrCl₄ dans le méthanol. La courbe référencée par les ronds est celle de l'analyse thermogravimétrique de la solution de précurseur IrCl₄ dans l'éthanol. La courbe référencée par les carrés est celle de l'analyse thermogravimétrique de la solution de précurseur IrCl₄ dans le butanol. Enfin, la courbe référencée par les losanges est celle de l'analyse thermogravimétrique de la solution de précurseur IrCl₄ dans l'octanol. Ces températures sont reprises dans le tableau 5.

Tableau 5

| Solvant de la solution de précurseur | Température de décomposition (°C) |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Méthanol | 790 |
| Ethanol | 600 |
| Butanol | 410 |
| Octanol | 310 |

[0076] Cette étude montre que la température de décomposition thermique d' IrCl_4 est inférieure lorsque IrCl_4 est en solution dans l'octanol, par rapport à la décomposition thermique dans d'autres solvants dont la longueur de la chaîne carbonée est inférieure.

Revendications

- Procédé pour la fabrication de matériaux d'électrodes comprenant au moins un composé métallique et un substrat en tantale, **caractérisé par le fait que** l'on réalise directement le dépôt d'une couche de substrat de tantale de rugosité contrôlée, avec un écart type de la rugosité moyenne du substrat en tantale compris entre environ 0,5 et 1,5 μm , sur le composé métallique, par électrochimie dans un milieu contenant des sels fondus et sous atmosphère inerte.
- Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** le composé métallique est notamment choisi parmi le cuivre, le nickel, le titane, le tantale, leurs alliages, l'acier ou l'acier inoxydable.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** la densité de courant cathodique de la réaction électrochimique du dépôt de substrat en tantale est comprise entre 50 et 150 mA.cm^{-2} , de préférence est comprise entre 50 et 100 mA.cm^{-2} .
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé par le fait que** le substrat en tantale de rugosité contrôlée a une épaisseur supérieure ou égale à environ 2 μm , de préférence a une épaisseur comprise entre 20 et 50 μm .
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 **caractérisé par le fait que** l'écart de la rugosité moyenne du substrat en tantale est égal à 1 μm .
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** l'électrolyte de sel fondu est à une température comprise entre 700 et 800 °C sous atmosphère inerte et contient le mélange $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TaF}_7$ où K_2TaF_7 représente de 10% à 30% en masse de la composition, de préférence représente 20% en masse de la composition.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait que** l'atmosphère inerte est l'argon ou l'azote.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait qu'on réalise** un revêtement électrocatalytique d'oxyde d'iridium par décomposition thermique sur le substrat en tantale, sous atmosphère oxydante contrôlée, de tétrachlorure d'iridium IrCl_4 dans une solution organique, préalablement appliquée sur le substrat en tantale.
- Procédé selon la revendication 8, **caractérisé par le fait que** le précurseur IrCl_4 est déposé sur le substrat en tantale sous la forme de solution dans l'octanol.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisé par le fait que** la décomposition thermique est effectuée à une température comprise entre 200 et 540 °C, de préférence comprise entre 310 et 450 °C, et plus préférentiellement encore à une température égale à 400 °C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé par le fait que** la décomposition thermique d'IrCl₄ est effectuée sous une atmosphère contrôlée comprenant de 70% à 100% de dioxygène, de préférence comprenant 100% de dioxygène.

5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **caractérisé par le fait que** l'on réalise le revêtement électrocatalytique d'IrO₂ selon les étapes suivantes :

- (a) dépôt, sur le composé métallique et sur le substrat rugueux en tantale, d'une solution contenant le précurseur de revêtement IrCl₄,
- 10 (b) étuvage pour évaporer en partie le solvant,
- (c) traitement thermique à une température T₁ comprise entre 200 et 400°C,
- (d) reprise des trois dernières étapes (a), (b) et (c), aussi souvent que nécessaire pour réaliser le nombre de premières couches désirées de revêtement catalytique,
- 15 (e) dépôt d'une solution contenant le précurseur IrCl₄ sur le substrat en tantale,
- (f) étuvage pour évaporer complètement le solvant,
- (g) traitement thermique à une température T₂ comprise entre 320 et 540 °C,
- (h) reprise de ces trois dernières opérations (e), (f) et (g) jusqu'à l'obtention de la masse surfacique d'oxyde d'iridium désirée.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé par le fait qu'il** comprend les étapes suivantes :

- (i) dépôt direct d'un substrat rugueux en tantale sur un composé métallique par électrochimie dans un bain contenant des sels fondus, sous atmosphère inerte,
- 25 (j) dépôt, sur le composé métallique et sur le substrat rugueux en tantale, d'une solution organique contenant des précurseurs de revêtement IrCl₄,
- (k) étuvage pour évaporer en partie le solvant pendant environ 2 à 5 minutes,
- (l) traitement thermique à une température T₁ comprise entre 200 et 400°C, pendant environ 5 minutes,
- 30 (m) reprise des trois dernières étapes (j), (k) et (l), aussi souvent que nécessaire pour réaliser le nombre de premières couches désirées de revêtement catalytique,
- (n) dépôt d'une solution contenant le précurseur IrCl₄ sur le substrat rugueux en tantale,
- (o) étuvage pour évaporer complètement le solvant pendant environ 10 minutes,
- (p) traitement thermique à une température T₂ comprise entre 320 et 540 °C,
- 35 (q) reprise de ces trois dernières étapes (n), (o) et (p) jusqu'à l'obtention de la masse surfacique d'oxyde d'iridium désirée,
- (r) calcination finale à une température T₃ comprise entre 320 et 540 °C.

40

45

50

55

Figure 1

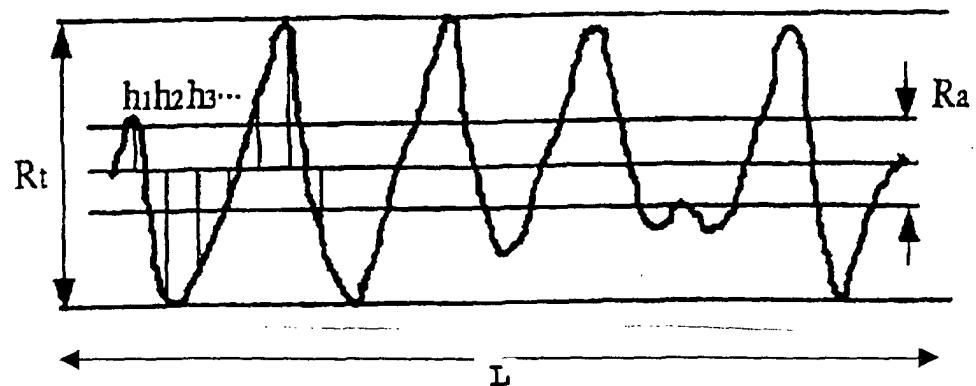


Figure 2

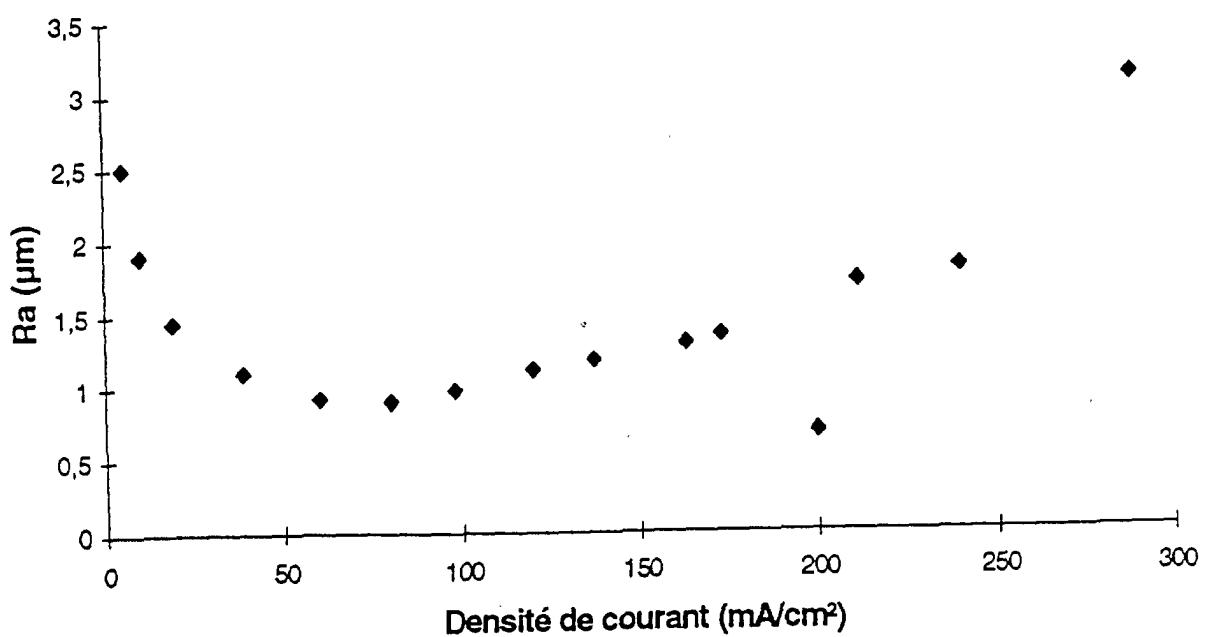


Figure 3

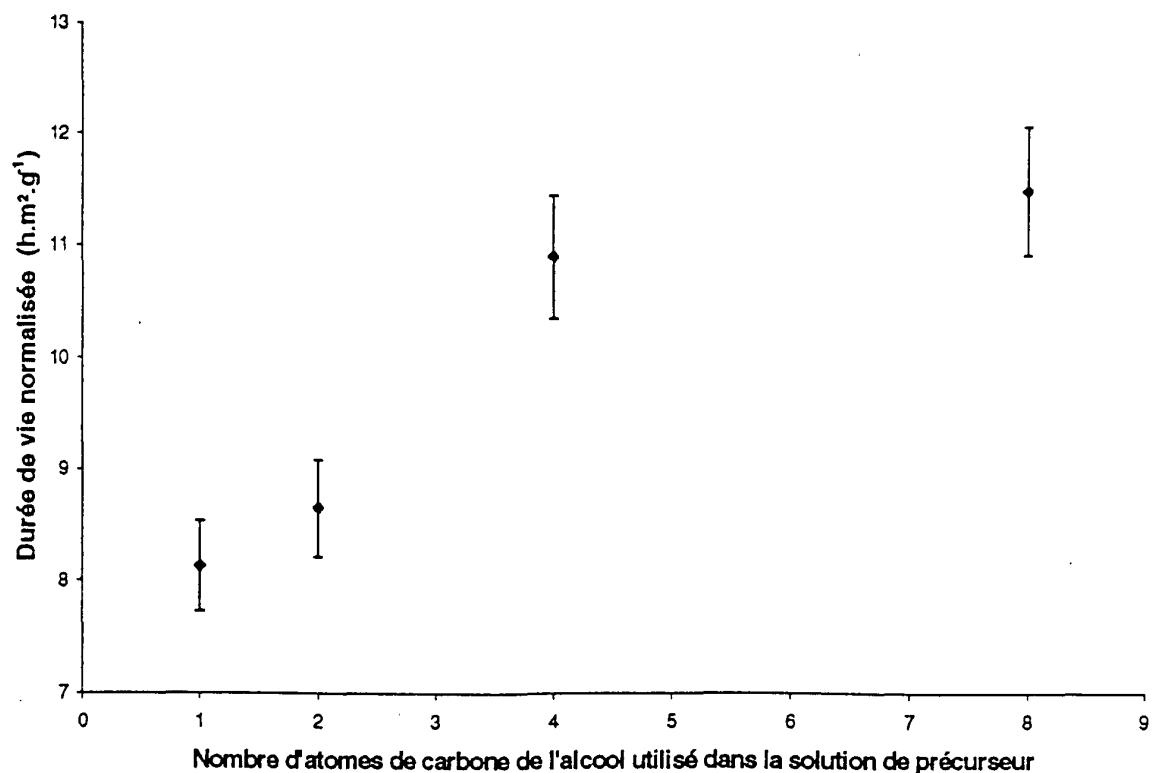


Figure 4

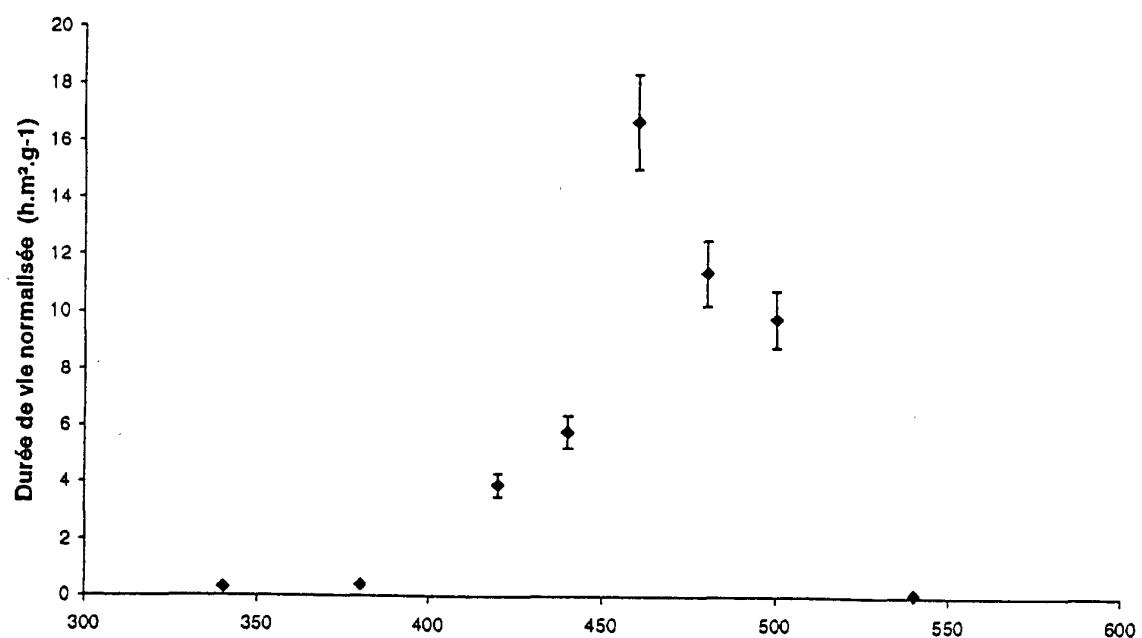


Figure 5

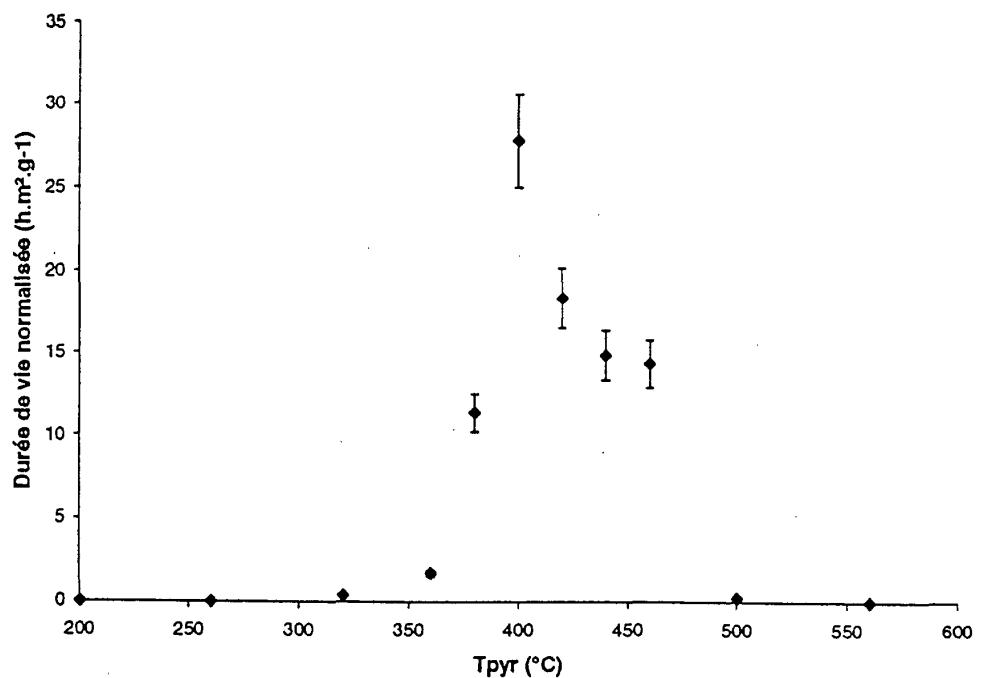


Figure 6

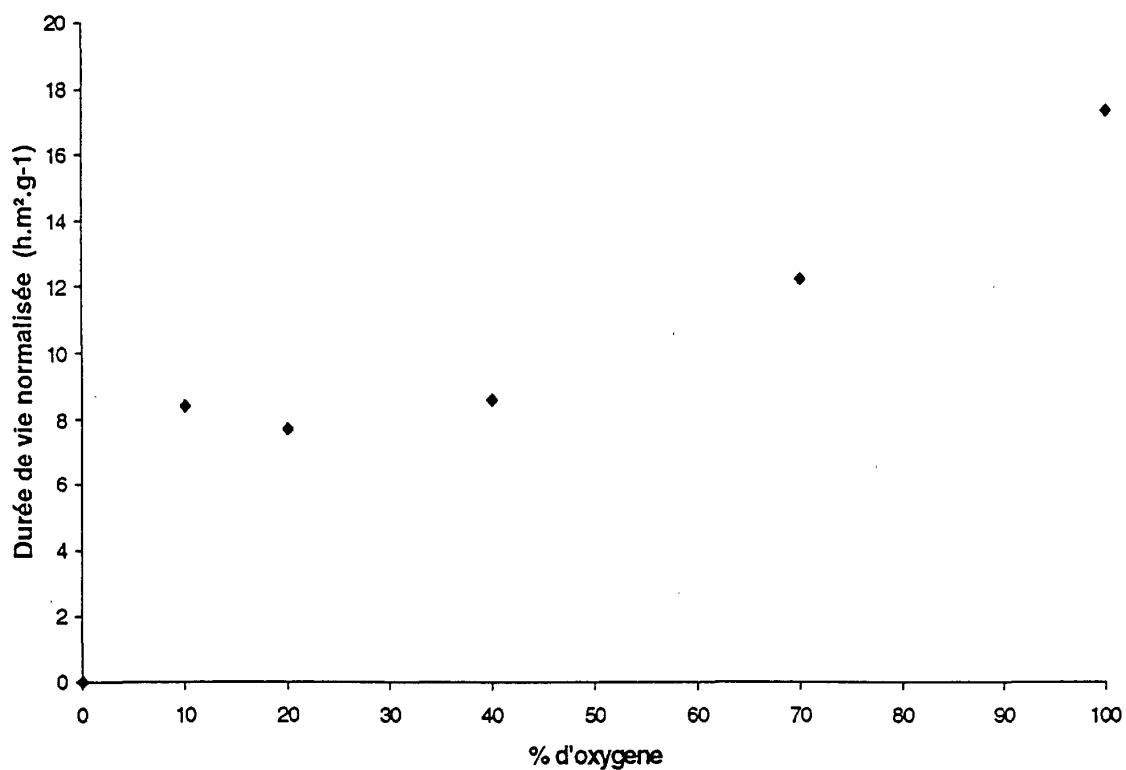
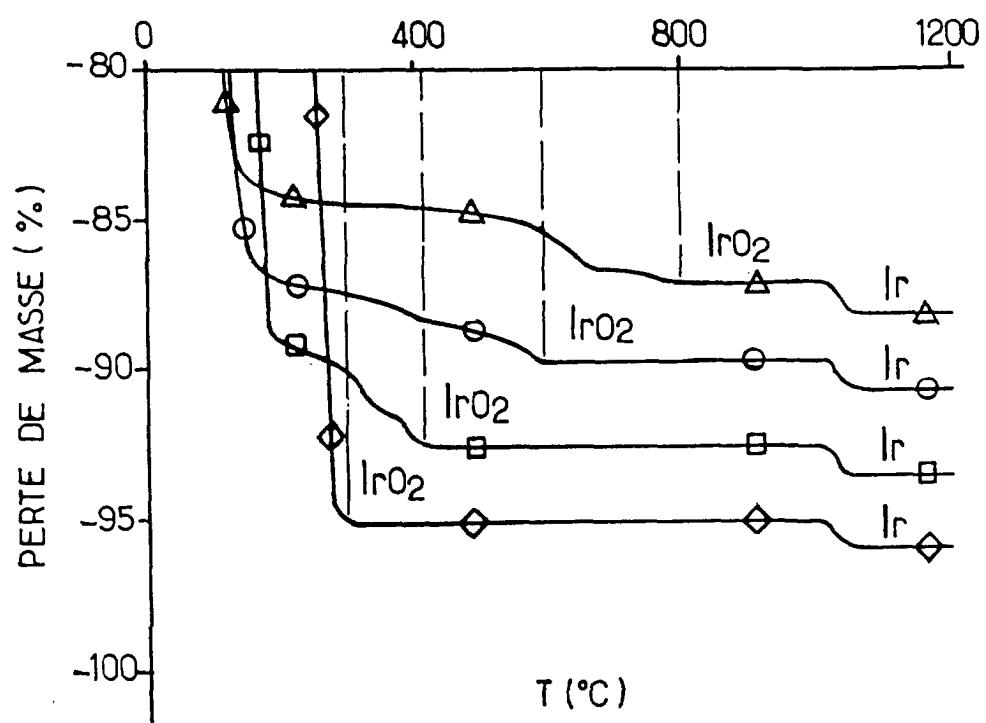


Figure 7





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 1629

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7) |
| X | EP 0 383 470 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 22 août 1990 (1990-08-22) * colonne 5, ligne 53 - colonne 6, ligne 3 * * colonne 11 - colonne 12; revendications 1-11 * | 1,2 | C25B11/04 |
| X | US 4 411 762 A (GEORGE A. KLINE) 25 octobre 1983 (1983-10-25) * colonne 3, ligne 7 - ligne 46 * * colonne 4, ligne 6 - ligne 23 * * colonne 7, ligne 1 - ligne 15 * * colonne 17; revendication 2 * * colonne 20; revendication 27 * | 1,2,7 | |
| D, X | FR 2 735 386 A (ELECTRICITE DE FRANCE) 20 décembre 1996 (1996-12-20) * page 2, ligne 11 - ligne 26 * * page 6, ligne 1 - ligne 32 * | 1-3,6 | |
| A | US 4 515 673 A (PETER C. S. HAYFIELD) 7 mai 1985 (1985-05-07) * colonne 2, ligne 55 - colonne 3, ligne 7 * | 1 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 199413 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1994-107246 XP002164184 & JP 06 057479 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 1 mars 1994 (1994-03-01) * abrégé * | 1,2,6 | C25B C25D |
| | | -/- | |
| <p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> | | | |
| Lieu de la recherche | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur | |
| LA HAYE | 22 octobre 2001 | Groseiller, P | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- S : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 1629

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | | | |
|--|--|-------------------------|-------------------------------------|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7) | | |
| D,A | FR 2 748 495 A (ELECTRICITE DE FRANCE-SERVICE NATIONAL) 14 novembre 1997 (1997-11-14) * page 6, ligne 35 – page 7, ligne 9 * * page 16 – page 17; revendications 1-10 * ----- | 1,8,13 | | | |
| DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) | | | | | |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | | | |
| Lieu de la recherche | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur | | | |
| LA HAYE | 22 octobre 2001 | Groseiller, P | | | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 1629

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-10-2001

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|--|---|--|
| EP 383470 | A | 22-08-1990 | CA EP JP JP US | 2010025 A1 0383470 A2 2263999 A 3123744 B2 5019224 A | 14-08-1990 22-08-1990 26-10-1990 15-01-2001 28-05-1991 |
| US 4411762 | A | 25-10-1983 | EP | 0079055 A1 | 18-05-1983 |
| FR 2735386 | A | 20-12-1996 | FR | 2735386 A1 | 20-12-1996 |
| US 4515673 | A | 07-05-1985 | AU AU CA DE EP JP JP | 562066 B2 2009483 A 1253456 A1 3378918 D1 0107934 A2 2042910 B 59096287 A | 28-05-1987 03-05-1984 02-05-1989 16-02-1989 09-05-1984 26-09-1990 02-06-1984 |
| JP 6057479 | A | 01-03-1994 | AUCUN | | |
| FR 2748495 | A | 14-11-1997 | FR DE DE EP ES WO | 2748495 A1 69703163 D1 69703163 T2 0925387 A1 2152673 T3 9743465 A1 | 14-11-1997 26-10-2000 17-05-2001 30-06-1999 01-02-2001 20-11-1997 |