

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER — TOULOUSE

n° d'ordre : 2420

Année 1996

THESE

présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
Spécialité : Génie des procédés

par

François CARDARELLI

**Élaboration d'anodes stables en dimension du type
métal/tantale/oxyde électrocatalytique, pour le dégagement
d'oxygène en milieu acide**

Soutenue publiquement le 26 septembre 1996, devant le jury composé de :

P. CHARTIER	Professeur, Université Louis Pasteur — Strasbourg, <i>Rapporteur</i>
Ch. COMNINELLIS	Professeur, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse
D. DEVILLIERS	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris
R. DURAND	Directeur de Recherches, ENSEEG, Grenoble, <i>Rapporteur</i>
J.—M. JUD	Chef du Groupe d'Études Électrochimie, Électricité de France, Moret sur Loing
A. SAVALL	Professeur, Université Paul Sabatier — Toulouse, <i>Président</i>
P. TAXIL	Professeur, Université Paul Sabatier — Toulouse,

Laboratoire de Génie Chimique — CNRS, UMR 5503 — Toulouse

Laboratoire de Génie Chimique et Électrochimie — Université P. Sabatier — Toulouse

Introduction

A l'heure actuelle, il existe de nombreux procédés électrochimiques industriels qui utilisent des anodes à dégagement d'oxygène devant fonctionner en milieu acide. A titre d'exemples, il est possible de citer : (i) l'*hydrométallurgie* où des électrolyseurs sont employés pour l'élaboration de métaux (e.g. Zn) ou pour leur raffinage (e.g. Cu), (ii) la *galvanoplastie* qui effectue le zingage électrolytique, à haute vitesse, des tôles d'acier (iii) l'*électrosynthèse* organique dans la fabrication de certaines molécules à haute valeur ajoutée, enfin (iv) l'*électrodialyse* pour la valorisation de certains sous produits (e.g. sulfate de sodium). Cependant, en raison de l'acidité du milieu qui entraîne des problèmes de corrosion, la sélection d'un matériau d'anode de longévité satisfaisante au plan économique constitue souvent un point difficile.

Actuellement, les anodes qui sont utilisées sont des électrodes stables en dimension de type DSA[®] fabriquées à partir d'un substrat de titane recouvert d'un catalyseur à base d'oxydes de métaux platinoides. Pour les anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide, les électrodes commerciales le plus souvent utilisées sont de la forme : Ti/Ta₂O₅—IrO₂ avec 70% mol. IrO₂. Cependant, la durée de vie de ces anodes qui sous certaines conditions ne dépasse pas parfois une dizaine d'heures pose un réel problème industriel. Le désir général pour améliorer la longévité de ces anodes explique en partie l'intérêt de ce travail.

Le film d'oxydes électrocatalytiques, obtenus par calcination de précurseurs, présente une surface craquelée par des fentes de retrait, au fond desquelles le substrat est en contact direct avec l'électrolyte. Cette structure, qui présente l'avantage d'une aire spécifique élevée, est cependant à l'origine de la désactivation des électrodes. En effet, la polarisation anodique du substrat de titane provoque par un mécanisme complexe la formation d'une couche isolante de TiO₂ (variété rutile) entre le métal et la couche de catalyseur. Cette passivation provient de la pénétration de l'électrolyte à travers les craquelures et les pores jusqu'au substrat de titane. Le comportement de l'anode lors de l'électrolyse est donc lié au comportement anodique du titane au contact de l'électrolyte. Par conséquent, la croissance du film de rutile entraîne la perte de catalyseur ce qui augmente le potentiel d'électrode lors de l'électrolyse. Industriellement, cette désactivation se traduit par une augmentation rapide de la différence

de potentiel électrique aux bornes de la cellule d'électrolyse et celle-ci est arrêtée lorsque les caractéristiques maximales de l'alimentation sont dépassées.

Une solution consiste à rechercher d'autres substrats. Parmi les autres métaux réfractaires (e.g. Zr, Hf, Nb, Ta) disponibles, le tantale est le plus adapté en raison de son excellente inertie chimique due à la présence d'un film d'oxyde protecteur. En effet, l'oxyde Ta_2O_5 qui se forme spontanément en conditions oxydantes, est sous forme d'une fine couche de structure amorphe qui est très adhérente au métal. Ce comportement assure la protection efficace du substrat et évite le départ du catalyseur lors de l'électrolyse. De plus, le tantale est meilleur conducteur électronique ($13 \mu\Omega.cm$) que le titane ($42 \mu\Omega.cm$). Néanmoins, il possède deux inconvénients : sa masse volumique ($16\ 654 \text{ kg.m}^{-3}$) et son coût (3.70 kF/kg) sont très élevés comparés à ceux du titane ($4\ 450 \text{ kg.m}^{-3}$ et 0.57 kF/kg).

De manière à réduire le coût d'une anode, une fine couche de tantale, qui garantit la même résistance contre la corrosion que le métal massif, peut être déposée sur un métal usuel (e.g. Cu, Ni). Parmi les nombreuses techniques disponibles pour effectuer le revêtement de tantale (e.g. colaminage, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique) l'électrochimie en milieu de sels fondus est une technique attrayante. Par opposition aux techniques concurrentes, elle possède un excellent pouvoir couvrant, et permet d'obtenir des dépôts denses compacts, avec des vitesses atteignant $100 \mu\text{m/h}$.

Le présent travail a pour but de proposer la préparation d'un matériau composite pour la fabrication d'anodes industrielles à longévité améliorée. En raison de l'étendue du sujet, le développement de ce travail n'a été possible que grâce à une collaboration étroite entre les efforts de recherches menés conjointement par le Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse, l'Institut de Génie Chimique de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne et le Centre de Recherches d'Électricité de France aux Renardières.

Le mémoire, organisé en cinq chapitres, décrit les différentes étapes franchies pour sélectionner puis optimiser un matériau d'anode, depuis l'analyse bibliographique des connaissances acquises sur les techniques de dépôt de couches minces et d'élaboration d'anodes, jusqu'à l'étude de son comportement dans des conditions réelles d'utilisation en présence de composés organiques.

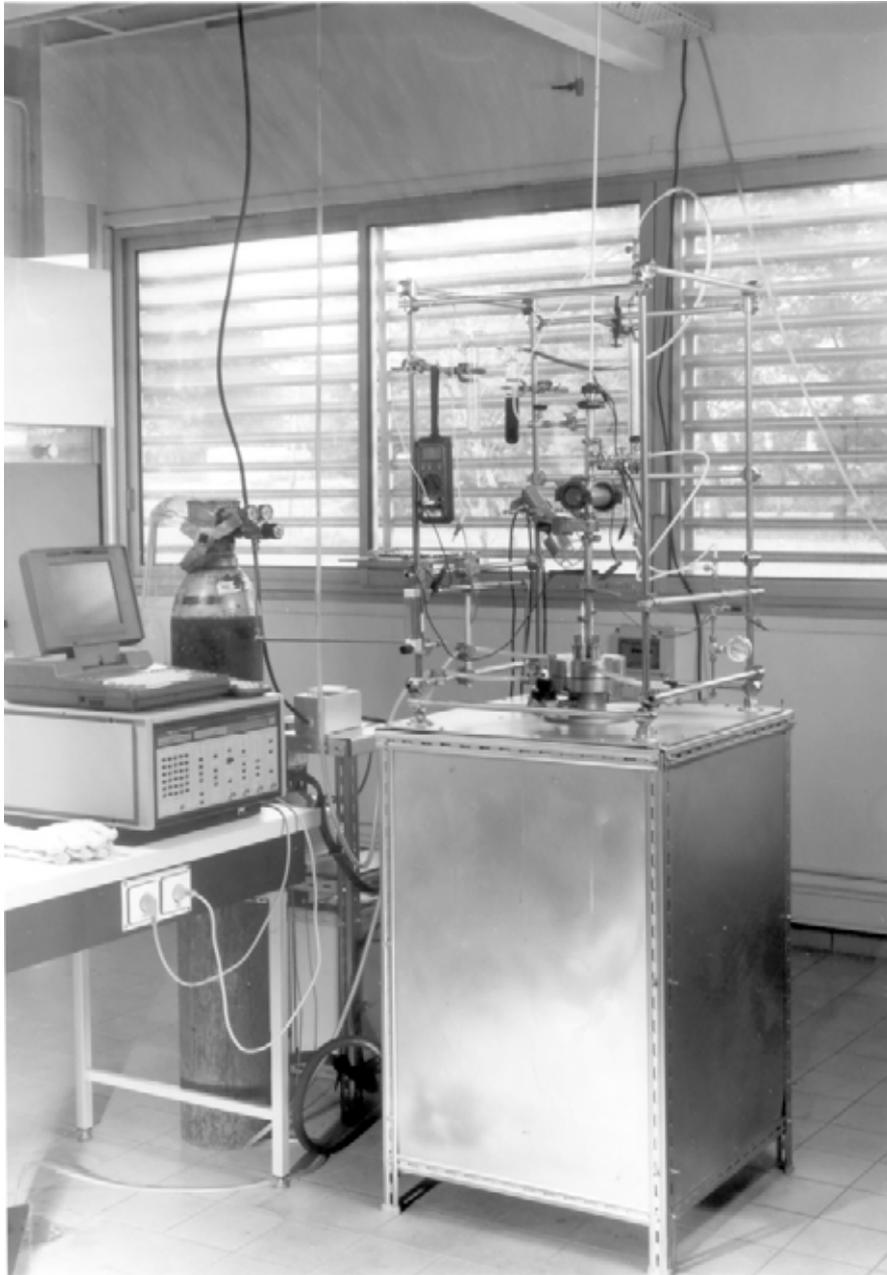
Le **Chapitre I** présente une étude bibliographique détaillée, d'une part, sur le comportement et les caractéristiques des matériaux d'électrodes industrielles disponibles et, d'autre part, sur la sélection d'un substrat d'anode optimal et de la technique pour le déposer en couche mince.

Dans le **Chapitre II** sont décrites toutes les techniques expérimentales relatives à l'élaboration de la couche mince de tantale, au protocole d'élaboration des anodes et à la caractérisation de ces dernières. En premier lieu, est décrite l'installation pilote qui a servi à élaborer les dépôts de tantale par électrochimie ignée. En second lieu, est décrite la technique d'élaboration des anodes de type métal/oxyde catalytique. Dans la troisième partie, sont décrites les techniques de caractérisation électrochimiques des anodes préparées, et les essais normalisés de durée de vie accélérés des anodes. Enfin, la quatrième partie regroupe les techniques d'analyses thermiques des précurseurs et les méthodes d'analyse chimiques.

Le **Chapitre III** rassemble les résultats obtenus lors des campagnes préparatives de dépôts de tantale par électrochimie en milieu de fluorures de métaux alcalins fondus. Il présente aussi les diverses caractéristiques des dépôts de tantale obtenus par électrolyse.

Le **Chapitre IV** présente les résultats d'optimisation des anodes. La première partie présente les durées de vie des anodes classiques du type $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ élaborées à partir d'un substrat de titane ou l'un de ses alliages. Les résultats obtenus à partir d'un substrat de tantale recouvert d'un dépôt classique d'oxydes $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ sont ensuite présentés. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec un précurseur choisi en raison de ses propriétés thermiques. Dans la dernière partie, les anodes ont été soumises au test de durée de vie accéléré en présence de molécules organiques.

Le **Chapitre V** propose une analyse du phénomène de désactivation des anodes. Certains facteurs comme le rôle de l'oxydation sèche du substrat lors de la calcination, les mécanismes de dépassivation ont été détaillés.



Photographie hors texte: L'une des deux installations pilotes conçues et construites par François CARDARELLI avec l'aide de Florent LEMARIE

Table des Matières

1. L'élaboration d'anodes industrielles et l'optimisation du substrat _____	10
1.1 Quelques aspects de l'Électrochimie industrielle _____	10
1.1.1 La situation actuelle _____	10
1.1.2 La sélection des matériaux d'électrodes _____	11
1.1.3 Les cathodes _____	13
1.1.4 Les anodes _____	13
1.1.5 Historique des matériaux d'anodes industrielles _____	14
1.1.5.1 Les anodes de métaux précieux _____	14
1.1.5.2 Les anodes de plomb et de graphite _____	14
1.1.5.3 Les anodes de titane et de tantale platinées _____	15
1.1.5.4 Les anodes de type DSA® _____	16
1.2 La réaction électrochimique de dégagement d'oxygène en milieu acide _____	18
1.2.1 L'électrode à oxygène _____	18
1.2.2 Quelques principes d'électrocatalyse _____	18
1.2.3 La cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène _____	20
1.2.3.1 Le comportement anodique de RuO ₂ en milieu acide _____	26
1.2.3.2 Le comportement anodique de IrO ₂ en milieu acide _____	27
1.3 Les anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide _____	27
1.3.1 Les limitations des anodes disponibles _____	28
1.3.2 Les DSA®-O ₂ _____	29
1.4 Les matériaux et revêtements métalliques anticorrosion _____	30
1.4.1 Les solutions industrielles pour lutter contre les milieux corrosifs _____	30
1.4.2 Les métaux réfractaires dans les installations industrielles _____	33
1.4.2.1 Le choix du tantale massif _____	35
1.4.2.2 Les revêtements de tantale _____	36
1.4.3 Les techniques de dépôt de tantale _____	37
1.4.3.1 Les caractéristiques générales des dépôts _____	37

1.4.3.2 Les techniques mécaniques _____	38
1.4.3.2.1 Le doublage _____	38
1.4.3.2.2 Le colaminage _____	38
1.4.3.2.3 Le revêtement par détonation _____	39
1.4.3.2.4 La métallisation _____	39
1.4.3.3 Les techniques physiques _____	40
1.4.3.3.1 L'évaporation sous vide _____	40
1.4.3.3.2 La pulvérisation cathodique _____	40
1.4.3.4 Le dépôt chimique en phase vapeur _____	41
1.4.3.5 Les techniques électrochimiques _____	41
1.4.4 Les dépôts de tantale par électrochimie ignée _____	44
1.4.4.1 Historique du dépôt de tantale en sels fondus _____	44
1.4.4.2 Le choix de l'électrolyte _____	46
1.4.4.3 Le choix des matériaux _____	46
1.4.4.4 L'installation _____	47
1.4.5 Conclusion _____	47
1.5 Références _____	49

Liste des symboles

Tous les symboles utilisés dans le texte, les tableaux et les figures pour désigner les grandeurs physiques sont conformes aux recommandations de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Pour plus de détails, il est possible de ce reporter à l'ouvrage de I. Mills et al.¹.

Liste des symboles romains

Symbole	Grandeur physique	Unité SI
a	ordonnée à l'origine de la droite de Tafel	V
a_i	activité de l'espèce i en solution	sans
b_a	pente de la droite de Tafel anodique	$V \cdot \log_{10} j^{-1}$
b_c	pente de la droite de Tafel cathodique	$V \cdot \log_{10} j^{-1}$
b, m_i	molalité d'une espèce i en solution	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$C_{x=0}^R$	molarité de l'espèce réductrice à l'électrode	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_∞^R	molarité de l'espèce réductrice au coeur de la solution	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{x=0}^O$	molarité de l'espèce oxydante à l'électrode	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_∞^O	molarité de l'espèce oxydante au coeur de la solution	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_d	capacité surfacique de la double couche électrochimique	$\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$
C_p	capacité thermique molaire isobare ($P=1$ bar)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_p	capacité thermique massique isobare ($P=1$ bar)	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
d_4^{20}	densité relative	sans
d_i, d_v, d_2	diagonale de l'empreinte de l'indenteur Vickers	m
e	charge électrique élémentaire = $1.602\,177\,33 \times 10^{-19}$ C	C
$e_{théorique}$	épaisseur théorique du dépôt	m
$e_{réelle}$	épaisseur réelle du dépôt	m
$E_{éq.}$	potentiel de l'électrode à l'équilibre du couple O/R	V/ESH
E_g	largueur de la bande interdite d'un solide (<i>band gap</i>)	J
E_j	potentiel d'électrode pour la densité de courant j	V/ESH
E	module d'Young ou module d'élasticité d'un solide	Pa
$E_{O/R}^0$	potentiel standard d'électrode du couple rédox O/R	V/ESH
g_n	accélération standard de la pesanteur = 9.80665 m.s ⁻² (E)	m.s ⁻²
F	constante de Faraday = 96485.309 C.mol ⁻¹	C.mol ⁻¹
f	fraction de vide de la relation de Bruggemann	sans
f	fréquence du signal d'impulsion de courant	Hz
f_i	fugacité du constituant gazeux i	Pa
H	enthalpie molaire ou fonction de Helmholtz	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
G	enthalpie libre molaire ou fonction de Gibbs	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
i, I	intensité du courant électrique	A
iR	terme de chute ohmique	V
j	vecteur densité de courant	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
j_0	densité de courant d'échange pour $E = E_{O/R}^0$	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$j_{éq.}$	densité de courant d'échange à $E = E_{éq.}$	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
k	constante de vitesse d'une réaction chimique	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^n \cdot \text{s}^{-1}$
K	constante de la loi d'action de masse de Waage—Guldberg	sans
l	longueur	m
L_F	chaleur latente molaire de fusion	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
L_V	chaleur latente molaire de vaporisation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
L_S	chaleur latente molaire de sublimation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
M	masse molaire atomique ou moléculaire	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
m	masse	kg
$\frac{\Delta m}{m}$	perte de masse relative lors de l'analyse thermique	sans
$\frac{[\Delta m]}{[S]}_{DÉC}$	perte massique surfacique par l'opération de décapage	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
$\frac{[\Delta m]}{[S]}_{SAB}$	perte massique surfacique par l'opération de sablage	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
$\frac{[\Delta m]}{[S]}_{IrO_2}$	densité de masse surfacique de catalyseur IrO ₂	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$

n	nombre d'électrons	sans
N_A	nombre d'Avogadro = $6.02201367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	mol^{-1}
P	prix, coût	FF.kg^{-1}
P	pression	Pa
pH	potentiel hydrogène $pH = \text{colog}_{10} a_{H^+}$	sans
Q	charge électrique surfacique de l'électrode	C.m^{-2}
R	résistance de l'électrolyte	Ω
R	constante des gaz parfaits = $8.314 510 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$R_{e0.2}$	limite d'élasticité conventionnelle à 0.2% d'élongation	Pa
R_m	résistance à la traction	Pa
R_p	résistance de polarisation	$\Omega.\text{m}^2$
S	aire d'une surface	m^2
T	température thermodynamique absolue	K
T_i, t	durée totale d'électrolyse	s
T_a	durée de l'impulsion en courant anodique	s
T_c	durée de l'impulsion en courant cathodique	s
T_r	durée de la période de repos entre deux impulsions	s
V	volume	m^3
v	vitesse de corrosion généralisée linéaire	m.s^{-1}
v	vitesse de corrosion généralisée exprimée en perte massique par unité d'aire et de temps	$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
x	fraction molaire $x_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i$	sans
w	fraction massique $w_i = m_i / \sum_{i=1}^n m_i$	sans

Tableau A : Symboles romains utilisés pour désigner les grandeurs physiques (IUPAC)

Liste des symboles grecs

Symbole	Grandeur physique	Unité SI
α	coefficient de transfert de la réaction anodique	sans
β	coefficient de transfert de la réaction cathodique	sans
ΔH°	enthalpie standard de formation d'un corps pur	J. mol^{-1}
ΔS°	entropie standard de formation d'un corps pur	$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ΔG°	enthalpie libre standard de formation d'un corps pur	J. mol^{-1}
ΔH_f°	enthalpie standard de fusion	J. mol^{-1}
ΔH_{sub}°	enthalpie standard de sublimation	J. mol^{-1}
ΔH_{vap}°	enthalpie standard de vaporisation	J. mol^{-1}
Δt	durée de vie totale de l'anode	s
Δt^*	durée de vie normalisée par rapport à la quantité de dépôt	$\text{s.m}^2.\text{kg}^{-1}$
Δt^{**}	durée de vie normalisée par rapport à la quantité de IrO_2	$\text{s.m}^2.\text{kg}^{-1}$
ϵ_0	permittivité diélectrique du vide = $8.854 187 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	F.m^{-1}
ϵ	permittivité diélectrique	F.m^{-1}
ϵ_r	permittivité diélectrique relative	sans
χ_i	électronégativité d'un élément i selon Pauling	sans
η	surtension d'électrode	V
η	viscosité dynamique ou absolue	Pa.s
λ	conductibilité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ρ	masse volumique	kg.m^{-3}
ρ	résistivité électrique de l'électrolyte	$\Omega.\text{m}$
θ	angle au sommet de l'indenteur Vickers	rad
\varnothing, d	diamètre	m
ν	viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
σ_{nth}	section efficace aux neutrons thermiques	m^2

Tableau B : Symboles grecs utilisés pour désigner les grandeurs physiques (IUPAC)

Liste des abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
AA	Aluminum Association
ACI	American Corrosion Institute
AFNOR	Association Française de Normalisation
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing Materials
ATA	Activated Titanium Anode
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BET	Brunauer—Emmett—Teller
CARN	Chemical Abstract Registry Number
CE	Contre Électrode
CVD	Chemical Vapor Deposition
DSA [®]	Dimensionnally Stable Anodes
DTG	Dérivée de la courbe Thermogravimétrique
ECS	Électrode au Calomel Saturée
ESH	Électrode Standard à Hydrogène
ER	Électrode de Référence
ESMS	Électrode au Sulfate Mercureux Saturée
HV	Hardness Vickers
IACS	International Annealed Copper Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NMPD	Nitro—Méthane—Propane—Diol
NPT	Normal Pipe Thread
OCTA	Oxide Coated Titanium Anode
PVD	Physical Vapor Deposition
THNM	Tris—Hydroxy—Nitro—Méthane
UNS	Unified Alloys Numbering System
WE	Électrode de Travail (<i>Working Electrode</i>)
XRD	X—Ray Diffraction
XRF	X—Ray Fluorescence

Tableau C : Abréviations utilisées dans le texte, les tableaux et les figures

1. L'élaboration d'anodes industrielles et l'optimisation du substrat

1.1 Quelques aspects de l'Électrochimie industrielle

1.1.1 La situation actuelle

La place occupée par l'Électrochimie dans l'industrie chimique moderne ne cesse de croître. En effet, l'Électrochimie est largement représentée dans l'industrie chimique minérale (cf. **Tableau 1–1**). Elle est la seule technique permettant la production de certains corps purs simples minéraux (e.g. aluminium, métaux alcalins et alcalino–terreux, fluor). Enfin, elle occupe une place de choix en hydrométallurgie dans l'extraction et le raffinage électrolytique des métaux du groupe IB (e.g. Cu, Ag, Au), IIB (e.g. Zn, Cd) et IVA² (e.g. Sn, Pb³).

<i>Procédé Électrochimique</i>	<i>Production mondiale 1992 (/kt)</i>	<i>Production mondiale 1993 (/kt)</i>
• Production d'hydroxyde de sodium, (Procédé chlore–soude)	31 067	31 500
• Production d'aluminium, (Procédé Hérault–Hall)	19 200	19,000
• Production de cuivre électrolytique,	9 290	9 300
• Production de lithium,	5.2	5.5

Tableau 1–1 : Production mondiale pour les années 1992 et 1993 des principaux procédés électrochimiques utilisés dans l'industrie chimique minérale⁴.
[1 kt = 10⁶ kg]

D'autre part, son développement s'étend lentement à la chimie organique, où, à travers les procédés d'électrosynthèse, elle aboutit à quelques réalisations industrielles. Un bref aperçu des principaux produits organiques obtenus industriellement ou dont la production a été étudiée au stade pilote par électrolyse est présenté dans le **Tableau 1–2**.

Tous ces procédés électrochimiques possèdent en commun une installation constituée par un électrolyseur avec ou sans séparateur et des électrodes reliées par l'intermédiaire de collecteurs de courant à une alimentation électrique. La principale difficulté rencontrée lors de la conception d'un électrolyseur à usage industriel, pour effectuer une réaction électrochimique donnée, réside dans le choix des matériaux d'électrodes. Ce point précis sera développé au prochain paragraphe.

<i>Procédé Électrochimique</i>	<i>Matière première</i>	<i>Produit synthétisé</i>
Monsanto	Acrylonitrile	Adiponitrile
Nalco	Chlorure d'éthyle et Mg	Plomb tétraéthyle
—	Nitrobenzène	p—Aminophénol
—	Anthracène	Anthraquinone
—	Acide oxalique	Acide glyoxilique
—	Pyridine	Pipéridine
—	Propylène	Oxyde de propylène
Givaudan		p—tertbutylbenzaldéhyde
—	Benzène	Benzoquinone
—	Glucose	Sorbitol
Philips	Hexafluoropropylène	Oxyde d'hexafluoropropylène

Tableau 1–2 : Principaux procédés industriels d'électrosynthèse organique⁵.

1.1.2 La sélection des matériaux d'électrodes

En raison de la complexité du comportement d'une électrode, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'électrode, pour un procédé donné, uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique (e.g. courant d'échange, surtension d'électrode, courbes intensité—potentiel)⁶. Une approche empirique est indispensable. En effet, il est toujours hasardeux de prédire le succès d'un matériau d'électrode et en particulier sa durée de vie sans avoir étudié son comportement dans des conditions réelles de fonctionnement. Il existe néanmoins certains critères scientifiques et technologiques qui peuvent aider dans le choix d'un matériau d'électrode de longévité importante : (i) une densité de courant d'échange élevée et un coefficient de transfert de la réaction électrochimique considérée voisin de l'unité (ii) une bonne conductivité électronique du matériau, (iii) une bonne résistance à la corrosion, (iv) des propriétés mécaniques compatibles avec les applications industrielles (e.g. rigidité, facilité d'usinage) et enfin (vi) une grande disponibilité sous une grande diversité de formes (e.g. plaques, métal déployé, etc.).

Les principaux matériaux utilisés dans l'élaboration d'électrodes industrielles sont présentés dans le **Tableau 1–3**.

<i>Famille</i>	<i>Matériaux</i>	<i>Avantages</i>	<i>Principaux Inconvénients</i>
• Métaux précieux	— Métaux nobles : Au, Ag, — Platinoïdes : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	— inertie chimique exceptionnelle, — excellents catalyseurs, — ductiles et facile à mettre en forme.	— coût prohibitifs (10 à 200 kF/kg), — masse volumique élevée (10 à 22 kg.dm ⁻³).
• Métaux réfractaires	— groupe IVB : Ti, Zr, Hf, — groupe VB : Nb, Ta, — groupe VIB : Mo, W.	— bonne résistance à la corrosion voire excellente pour Ta, — métaux valves, — métaux réfractaires, — rigidité mécanique.	— coûts élevés (0.6 à 8.2 kF/kg), — fragilisation par l'hydrogène (sauf Zr) en cathode, — masse volumique élevée pour Hf, Ta, W (12 à 19 kg.dm ⁻³).
• Métaux lourds	— Pb et alliages (e.g. <i>Chemical Lead</i> , Pb95—Ag5), — Sn, Zn, Cd, Hg.	— économiques, — Pb excellente résistance anodique dans les sulfates, chromates, phosphates et carbonates. — Hg cathode liquide.	— toxicité des traces dans les effluents (e.g. Pb, Cd, Hg, Ag), — surtension de dégagement de H ₂ élevée sur Sn, Pb, Zn, Cd, Hg. — faible conductivité électrique.
• Métaux usuels	— Fer et ferrosilicium, (e.g. Duriron®, Durichlor®) — Aciers, — Nickel, cobalt et alliages.	— économiques, — Ni, Co excellente résistance à la corrosion anodique en milieu basique. — Ni, Co haute activité catalytique.	— résistance à la corrosion faible pour Fe, — fragilité pour le ferrosilicium.
• Matériaux carbonés conducteurs	— Graphite, — Carbone pyrolytique.	— économique, — faible masse volumique.	— consommation de l'anode, — porosité (0.1 à 20 %), — impuretés, — fragilité mécanique.
• Oxydes semi-conducteurs	structure type Rutile [AO ₂] (e.g. PbO ₂ , SnO ₂ , RuO ₂ , IrO ₂)	— inertie chimique excellente, — haute activité catalytique, — bonne conductivité électrique, — préparation facile par calcination ou électrolyse.	— coût élevé pour RuO ₂ et IrO ₂ .
	structure Perovskite [A ^{II} B ^{III} O ₃] ⁷ (e.g. SrFeO ₃)	— bon catalyseur pour le dégagement de O ₂ , — surface spécifique élevée.	— fragile, — mauvais conducteurs électriques, — synthèse difficile.
	structure Ilménite [A ^{II} B ^{III} O ₃] (e.g. FeTiO ₃)	— inertie chimique.	— fragilité mécanique, — préparation laborieuse, — mauvaise conductivité électrique.
	structure Spinelle [A ^{II} B ^{III} O ₄] (e.g. Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , NiCo ₂ O ₄)	— bonne résistance à la corrosion anodique.	— fragilité mécanique, nécessité d'être fixé sur un support, — mauvaise conductivité électrique.
	structure Pyrochlore [A ^{II} ₂ B ^{IV} ₂ O ₆] (e.g. Bi ₂ Ru ₂ O ₇ , Pb ₂ RuO _{7-y} , Pb ₂ IrO _{7-y})		— mauvaise conductivité électrique.
	structure Delafossite [A ^{II} B ^{III} O ₂] (e.g. PtCoO ₂ , PdCoO ₂ , PdRhO ₂ , PdCrO ₂)	— bons conducteurs électroniques en couches minces, — anodes pour O ₂ dans NaOH ⁸ .	— mauvaise conductivité électrique, — synthèse difficile.

Tableau 1—3 : Principales familles de matériaux servant à l'élaboration d'électrodes industrielles (d'après les références 5 et 6).

1.1.3 Les cathodes

D'une manière générale, le choix du matériau cathodique est relativement facile. En effet, selon la gamme de surtension de dégagement d'hydrogène désirée, il existe un large éventail de matériaux disponibles comme le montre le **Tableau 1–4**.

<i>Matériau</i>	<i>Milieu acide</i>			<i>Milieu basique</i>		
	$[H^+]/\text{mol.dm}^{-3}$	$\log_{10}(j_0/\text{A.cm}^{-2})$	b_c (mV/ $\log_{10}j$)	$[OH^-]_3/\text{mol.dm}^{-3}$	$\log_{10}(j_0/\text{A.cm}^{-2})$	b_c (mV/ $\log_{10}j$)
Très faible surtension						
Ir	1.00	–2.699	—	0.10	–3.260	125
Pt	1.00	–3.161	30	0.10	–4.174	114
Faible surtension						
Fe	0.50	–5.180	133	0.10	–5.796	120
Ni	0.25	–5.222	24	0.50	–6.102	96
Ag	5.00	–5.301	120	1.00	–6.495	120
Ti	0.50	–6.071	135	6.00	–6.000	140
Cu	0.10	–6.823	114	0.10	–7.000	120
Forte surtension						
Sn	1.00	–9.000	—	6.00	–6.495	150
Cd	0.25	–10.769	135	6.00	–6.398	160
Zn	0.50	–10.800	120	6.00	–6.398	210
Hg	0.10	–12.107	116	0.10	–14.523	120
Pb	0.05	–12.890	118	0.50	–6.494	130

Tableau 1–4 : Densité de courant d'échange j_0 et pente de la droite de Tafel cathodique b_c pour la réaction de dégagement d'hydrogène en milieux acide et basique des principaux matériaux utilisés comme cathode [298K] (Donnée compilées d'après Tilak et al.⁹)

Il ressort de l'examen du **Tableau 1–4** que certains matériaux permettent d'avoir une forte surtension (e.g. Pb, Cd, Hg), ou à l'inverse une surtension réduite (e.g. Cu, Ag, C platiné, Ni). Néanmoins, certains métaux (e.g. Ti) sont très sensibles à la fragilisation par l'hydrogène électrolytique qui entraîne une détérioration mécanique des électrodes.

1.1.4 Les anodes

En revanche, la sélection du matériau constitutif de l'anode représente un sérieux obstacle au développement de nombreux procédés électrochimiques. En effet, l'anode est soumise à des conditions de fonctionnement très sévères provenant du potentiel anodique élevé et de l'agressivité chimique du milieu. Après avoir donné un bref aperçu historique sur les anodes industrielles, une description des principaux matériaux disponibles pour cette application sera présentée avant d'aborder le problème des anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide qui intéresse directement ce travail.

1.1.5 Historique des matériaux d'anodes industrielles

Depuis le début des travaux sur l'électrolyse qui remontent à Sir M. Faraday¹⁰, l'étude et la recherche de nouveaux matériaux d'anodes n'ont pas cessé de se développer, souvent sous l'impulsion des besoins industriels. Il est néanmoins possible d'identifier un nombre discret d'étapes dans cette recherche du matériau d'anode idéal.

1.1.5.1 Les anodes de métaux précieux

Très tôt, les électrochimistes ont remarqué que les matériaux rigides, bons conducteurs électroniques et susceptibles de résister sous polarisation anodique simultanément à l'oxydation et à la corrosion dans des milieux agressifs sont rares et onéreux.

Les premières anodes employées dans les procédés d'électrolyse furent élaborées à partir des métaux nobles (e.g. Au, Ag), de platinoïdes (e.g. Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) ou de leur alliages (e.g. Pt90—Ir10, Pt90—Rh10) d'une part¹¹ et à partir de plomb ou de graphite d'autre part.

La place particulière occupée par les métaux précieux provient essentiellement de leur inertie chimique et électrochimique exceptionnelle¹² ainsi que de leurs propriétés électrocatalytiques intrinsèques¹³. Forster et al.¹⁴, observaient que l'iridium massif utilisé comme anode pour l'électrolyse de l'eau en milieu sulfurique était légèrement corrodé. En 1921, Newbery avait remarqué que ce même iridium utilisé comme anode dans l'électrolyse de saumure restait inattaqué par le dégagement de chlore¹⁵.

En raison du coût très élevé de ces métaux, il y eut une tentative pour développer des anodes en métal ordinaire recouvertes de platine ou de rhodium. Ces électrodes composites furent décrites la première fois dans trois brevets américains datant de 1913 déposés par Stevens¹⁶. Dans les revendications, le platine ou le rhodium étaient déposés sur du tungstène ou du tantale, par électrolyse à potentiel contrôlé, à partir d'une solution de chlorure de métal précieux dissous dans l'acide orthophosphorique. A l'époque, ces résultats n'ont pas retenu l'attention en raison de l'impossibilité de se procurer commercialement les supports de métaux réfractaires nécessaires à leur élaboration.

En revanche, les anodes de plomb et de graphite se développèrent en raison de leur faible coût comparé à celui des métaux précieux.

1.1.5.2 Les anodes de plomb et de graphite

Le plomb et le graphite sont restés jusqu'en 1960 les seuls matériaux d'anode économiques largement répandus en électrolyse industrielle.

Le plomb, bon conducteur électrique ($\rho=20.64 \mu\Omega.cm$), doit sa bonne inertie chimique au fait qu'il se passive instantanément au contact de nombreux milieux corrosifs (e.g. chromates, sulfates, carbonates, phosphates)¹⁷. Il fut largement employé dans certains procédés électrochimiques opérant en milieu sulfurique, soit à l'état pur, soit allié à l'argent (95Pb—5Ag) qui augmente la surtension de dégagement d'oxygène¹⁸ soit allié à d'autres métaux¹⁹ (e.g. Sn, Bi, Sb, Te) pour améliorer ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Cette application résulte évidemment des connaissances acquises lors de son utilisation comme électrode dans l'accumulateur au plomb. En effet, la vitesse de corrosion du métal à 25°C au contact de l'acide sulfurique à 50% m/m est de 130 $\mu m/an$. Lorsqu'il est soumis à une densité de courant anodique de 1 $kA.m^{-2}$ dans l'acide sulfurique à 60% m/m, la vitesse de dissolution n'est que de 9 mm/an . Néanmoins, son bas point de fusion (327.5°C) associé à un coefficient d'expansion thermique élevé ($30 \times 10^{-6}.K^{-1}$) explique son manque de rigidité mécanique qui pose des problèmes lors du fonctionnement des électrolyseurs. Les anodes de plomb recouvertes de PbO_2 avaient supplantées le platine avant 1950 ainsi que le graphite dans la production de chlorates et de perchlorates. Elle furent utilisées en hydrométallurgie comme anode à dégagement d'oxygène pour l'électrodéposition du zinc et du cuivre à partir de solutions de sulfates. En électrosynthèse organique, elles ont été utilisées pour la réduction de l'acide oxalique en acide

glyoxilique en utilisant l'acide sulfurique comme électrolyte support. Néanmoins, la surtension de dégagement d'oxygène reste élevée comparée à celle obtenue sur les métaux précieux.

Le carbone est un matériau attrayant par sa bonne inertie chimique, sa faible masse volumique ($\rho=260 \text{ kg.m}^{-3}$), son coût modique et ses nombreuses variantes de structures disponibles sur le marché (e.g. graphite, pyrolytique, vitreux, tissu, noirs, etc.). Malgré sa grande résistivité électrique ($\rho=1375 \mu\Omega.\text{cm}$), le graphite fut largement utilisé dans l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique pour la production de chlore.

Cependant, dans les années soixante, les efforts de recherche en vue d'améliorer les procédés chlore—soude (e.g. cellules à cathode de mercure, cellules à diaphragme) étaient très abondants et concentrés surtout sur l'amélioration de ces anodes qui présentaient de sérieuses limitations comme : (i) une chute ohmique dans la solution élevée en raison de la distance inter—électrode augmentant continuellement, (ii) une surtension de dégagement de chlore élevée, et (iii) une durée de vie courte (6 à 24 mois) en raison de son oxydation par le chlore et les traces d'oxygène libéré.

Ces efforts de recherche qui avaient déjà été entrepris dans les années cinquante ont conduit à la naissance d'une troisième génération d'anodes industrielles qui va être décrite au paragraphe suivant.

1.1.5.3 Les anodes de titane et de tantale platinées

Dans les années 1950—60, l'industrie a mis au point des procédés de fabrication des principaux métaux réfractaires (e.g. Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) ce qui a permis de lever la difficulté d'élaboration d'électrodes par dépôt de métaux précieux sur ces métaux (cf. paragraphe 1.1.5.1). Dès lors, les anodes platinées se sont développées, soit près de 30 ans après les travaux de Stevens. Ainsi, le titane, le tantale et le niobium platinés étaient connus comme matériaux d'anode depuis 1950 avec les travaux de Rhoda²⁰ et ceux de Rosenblatt²¹ en 1955. Dans ce dernier brevet, le dépôt adhérent de platine sur substrat tantale était obtenu par décomposition thermique d'un sel de platine sous atmosphère inerte. Le traitement s'effectuait entre 800 et 1000°C et conduisait à la formation d'une couche de 1 μm d'épaisseur par diffusion et formation d'alliage. Ce type de dépôt de platine sera repris sur le tantale en 1964 par Tirrel²². Par ailleurs, le titane, métal disponible sur le marché en raison de la demande croissante de ce matériau par l'aéronautique, fut ensuite longuement étudié comme matériau d'électrode. Ses propriétés de métal valve qui le rendent totalement isolant lorsqu'il est utilisé comme matériau d'anode avaient été mises en évidence par Cotton^{23, 24}. Quelques années plus tard, Millington²⁵ mentionnait que l'utilisation d'un substrat tantale pour un même catalyseur, augmentait fortement la longévité des anodes par rapport au titane.

Ce n'est qu'en 1957 que Beer²⁶ chez Magnetochemie aux Pays—Bas et Cotton^{27,28} chez IMI en Grande—Bretagne, montrèrent indépendamment que l'addition d'une petite quantité de métal précieux déposé à la surface du titane, soit par électrolyse, soit par électro—étincelage (*spot welding*), produisait une anode de conductivité électrique satisfaisante. Ces anodes furent désignées par les anglo—saxons par l'expression *Noble Metal Coated Titanium* (NMCT). Durant la décennie qui suivit (1960—1970), de nombreuses firmes industrielles ont déposé des brevets concernant ce type d'anodes recouvertes de métaux précieux; il est possible de citer à titre d'exemples : Heraeus GmbH.²⁹, Metallgesellschaft GmbH.³⁰, Texas Instrument Inc.³¹, Engelhard³². L'électrode distribuée par IMI Marston sous le nom commercial de K—type Pt/Ir 70/30³³ était constituée d'un substrat titane recouvert d'un alliage Pt70—Ir30 dans lequel l'addition d'iridium augmentait la résistance contre la corrosion de l'électrolyte. Elles furent rapidement employées dans tous les procédés électrochimiques pour lesquels la longévité des anodes était un facteur essentiel. Elles furent utilisées pour la protection cathodique^{34,35}, ainsi que dans de nombreux procédés électrochimiques comme la production d'hypochlorites³⁶, l'électrodialyse et pour l'oxydation de l'acide sulfurique en acide peroxodisulfurique³⁷. Ces anodes dans leur forme initiale étaient donc recouvertes soit de platine, soit de rhodium à l'état métallique. Cependant, ces deux métaux possédaient une surtension anodique de

dégagement de chlore relativement élevée (e.g. 300 mV dans le cas du rhodium et 486 mV dans le cas du platine pour une densité de courant anodique de 10 kA.m^{-2}). C'est l'amélioration de ce type d'électrode qui fut le point de départ de l'étude et de la préparation d'anodes platinées par décomposition thermique de sels de métaux précieux. Les premiers à l'avoir utilisé sur substrat titane sont Angell et Deriaz^{38, 39}. Le précurseur était déposé par peinture sur le substrat d'une solution dans un solvant organique d'un sel de métal précieux. La plaque subissait ensuite un long traitement thermique à haute température. Ce protocole de dépôt du catalyseur était inspiré des travaux de Taylor⁴⁰ qui l'utilisait dans les années 1930 pour obtenir des dépôts de platine servant à confectionner des miroirs pour les instruments d'optique. La décomposition thermique de ces peintures avait été étudiée par Hopper⁴¹ en 1923 son étude a été reprise par Kuo⁴² en 1974.

L'effort de recherche continué dans ce domaine, toujours sous la poussée des industriels, va aboutir à la fin des années 1960 à l'apparition d'anodes dont l'utilisation est aujourd'hui généralisée dans les électrolyseurs industriels.

1.1.5.4 Les anodes de type DSA[®]

Dans les années soixante, Henry B. Beer⁴³, d'une part, et l'équipe italienne de Bianchi, De Nora, Gallone, et Nidola (Diamond Division Research), d'autre part, commencèrent à étudier le comportement électrocatalytique de dépôts d'oxydes métalliques lors de réactions de dégagement d'oxygène et de chlore^{44, 45, 46}. Comme pour la préparation des dépôts de platine métallique, ces oxydes étaient obtenus par calcination de solutions contenant les sels dissous mais cette fois-ci la calcination avait lieu en atmosphère oxydante (e.g. air, oxygène). Les anodes constituées par un dépôt d'oxydes catalytiques ($\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$) sur un substrat métallique ont été développées avec succès par Beer depuis l'année 1966. Ces anodes ont été protégées par des brevets sud africains^{47, 48} puis américains^{49, 50, 51, 52}. Ce fut la naissance des *Activated Titanium Anodes* (ATA) ou encore des *Oxide Coated Titanium Anodes* (OCTA), appellations aujourd'hui disparues. Ces anodes sont donc caractérisées par une géométrie stable et par un potentiel constant pendant des périodes d'utilisation très longues (supérieures à 2–3 ans). C'est d'ailleurs cette stabilité en dimensions comparée aux anodes de graphite qui leur a valu leur nom. Ces anodes sont aujourd'hui désignées par l'appellation commerciale *Dimensionally Stable Anodes* (DSA[®] est une marque déposée de Electronor Corp., filiale de Diamond Shamrock Corp.). Ces anodes composites possèdent la constitution suivante⁵³ :

Une *anode stable en dimension* est une électrode réalisée de la manière suivante :

- substrat ou support en métal noble (e.g. Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) ou constitué par un de ses alliages (e.g. Ti–0.2Pd, Ti–Ru), qui sert de collecteur de courant⁵⁴. Il est possible de trouver dans certains brevets des substrats moins usuels (e.g. Al, Bi, C, Fe_3O_4).
- fine pellicule (quelques micromètres d'épaisseur) d'oxyde protecteur isolant (e.g. TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , NbO_2 et TaO_2).
- dopage de la pellicule d'oxyde protecteur par un oxyde de métal noble, le plus souvent un platinoïde ayant un rôle catalytique pour une réaction électrochimique donnée (e.g. RuO_2 , PtO_x , IrO_2); parfois d'autres oxydes sont ajoutés (e.g. SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3).

En pratique, ces anodes sont constituées d'un substrat métallique de titane recouvert d'un dépôt protecteur à base de TiO_2 dopé par un catalyseur à base d'oxyde de métal précieux RuO_2 (30% en mole)⁵⁵. Elles ont connu un important développement industriel (e.g. Heraeus, Degussa, De Nora Permelec, Magnetochemie) et leur emploi est aujourd'hui généralisé dans les procédés chlore–soude ou la production

de chlorates⁵⁶. Les anodes stables en dimension pour le dégagement de chlore notées : DSA[®]—Cl₂ ont connu le succès commercial essentiellement pour les deux raisons suivantes :

- Le ruthénium est le platinoïde le moins onéreux et il présente une masse volumique moins élevée que celle de ses homologues de la mine du platine comme l'indique le **Tableau 1–5**. De plus ses performances électrocatalytiques dans la réaction de dégagement de chlore sont très satisfaisantes.

- Dans les conditions d'exploitation industrielles (2 à 4 kA.m⁻²) les durées de vie de ces anodes excèdent aisément cinq ans.

<i>Métal platinoïde</i>	<i>Masse volum.</i> ⁵⁷ ($\rho/\text{kg.m}^{-3}$)	<i>Prix</i> ⁵⁸ ($P/\text{kF.kg}^{-1}$)
• Ruthénium	12 370	10.50
• Iridium	22 420	24.70
• Palladium	12 020	27.70
• Rhodium	12 410	79.80
• Platine	21 450	93.10

Tableau 1–5 : Prix des métaux de la mine du platine (1996)

L'essor de la métallurgie du titane fait que ce métal est disponible désormais sous forme de tôle, de fil, de grille, de déployé, etc.; il possède un rapport rigidité mécanique/masse volumique qui est le double de celui de l'acier. La résistance à la corrosion du titane en milieu chlorures—chlore est assurée par la formation d'un film de rutile de formule TiO₂. La résistivité électrique du rutile est réduite par dopage. Le titane est actuellement le seul substrat utilisé pour la réalisation d'anodes pour le dégagement de chlore.

L'apport de la découverte de H. B. Beer au développement de l'Électrochimie industrielle est considérable comme en témoignent les exemples rassemblés dans le **Tableau 1–6**.

<i>Type de procédé</i>	<i>Produits et opérations</i>	<i>Type de DSA[®]</i>
Électrolyse de l'eau de mer ou de saumures.	Chloration, hypochlorite, protection cathodique, dessalement de l'eau de mer.	Ti/TiO ₂ —RuO ₂
Production de chlorates par électrolyse de saumures (chlorures) sans séparateur.	Chlorates.	Ti/Pt—Ir Ti/TiO ₂ —RuO ₂
Procédés chlore—soude à cathode de mercure, à diaphragme et à membrane.	Chlore, hydroxyde de sodium.	Ti/TiO ₂ —RuO ₂
Hydrométallurgie (Extraction et raffinage)	e.g. Zn, Cu, Ag, Au, Pb, Ni, Co.	Ti/TiO ₂ —IrO ₂
Électrosynthèse organique.	Réductions d'acides, d'aldéhydes, de cétones en alcools correspondants, hydrodimérisation de l'acrylonitrile en milieux sulfate ou/et phosphate, etc.	Ti/Pt—Ir Ti/TiO ₂ —IrO ₂

Tableau 1–6 : Les principaux procédés électrochimiques industriels⁵⁹ utilisant des anodes de type DSA[®]

1.2 La réaction électrochimique de dégagement d'oxygène en milieu acide

En dehors de l'intérêt théorique que représente l'étude du mécanisme de la réaction électrochimique de dégagement d'oxygène, l'optimisation des matériaux en vue d'augmenter sa cinétique intéresse de nombreuses branches du Génie Electrochimique (électrosynthèse, hydrométallurgie, corrosion, accumulateurs de type zinc-air, électrolyse de l'eau en milieu acide). Étant donnée la nature du sujet, la présentation des mécanismes de la réaction ainsi que le comportement des matériaux d'anodes seront arbitrairement restreints au milieu acide.

1.2.1 L'électrode à oxygène

La réaction anodique de dégagement d'oxygène est une réaction électrochimique très complexe malgré l'extrême simplicité de la réaction globale en milieu neutre ou acide. Les principales caractéristiques de cette réaction le **Tableau 1-7**.

Schéma réactionnel global en milieu acide	$2H_2O \leftrightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-$
Potentiel d'électrode (T,P)	$E = E_{O_2/H_2O}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{f_{O_2}}{a_{H_2O}^2} - \frac{2.302RT}{F} pH$
Potentiel standard apparent d'électrode (1 bar, 298K)	$E(mV / ESH) = 1229 - 59.2 pH$
Tableau 1-7: Données de base de la réaction électrochimique de dégagement d'oxygène en milieu acide.	

En milieu acide, la seule espèce électrooxydable est la molécule d'eau; de même qu'en milieu faiblement basique. La thermodynamique nous indique qu'à 298K, pour $a_{H^+}=1$ et $f_{O_2}=1$ bar, la réaction doit débiter au potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O voisin de 1.23 V/ESH. En réalité, la réalisation d'une électrode de première espèce à gaz constituée par une tige de métal immergée dans un électrolyte d'activité en ions hydroniums fixe et soumise à un bullage d'oxygène de fugacité constante se traduit expérimentalement par l'absence de potentiel d'abandon stable. Le potentiel d'une telle électrode évolue continuellement dans le temps et ne se stabilise pas car la vitesse de transfert d'électron est lente. Ce comportement est valable quelle que soit la nature du matériau d'électrode employé, et il ne permet pas de préparer une électrode de référence comme c'est le cas avec l'hydrogène ou le chlore. Dans les paragraphes suivants nous allons présenter quelques généralités sur l'électrocatalyse et sur les caractéristiques cinétiques de cette réaction.

1.2.2 Quelques principes d'électrocatalyse

L'électrocatalyse peut être définie comme la catalyse hétérogène des réactions électrochimiques par le matériau d'électrode. L'électrocatalyse associe les concepts de la catalyse hétérogène (e.g. activation catalytique par le matériau d'électrode, sélectivité des réactions) et de la cinétique électrochimique interfaciale (e.g. activation par le potentiel de l'électrode). C'est une discipline fortement orientée vers l'étude de la composition et de la structure des matériaux conducteurs susceptibles d'augmenter (ou réduire) la vitesse du transfert électronique d'une réaction du type $O + ne \leftrightarrow R$. En pratique, le matériau d'électrode doit être

choisi de manière à diminuer la surtension $\eta = E_j - E_{\text{éq}}$ de la réaction pour effectuer le transfert d'électron à une vitesse donnée. Dans la pratique, la solution consiste souvent à comparer, pour divers matériaux, la valeur de la densité de courant d'échange $j_{\text{éq}}$ au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ du couple O/R (c'est à dire lorsque $\eta = 0$). Le choix porte alors sur le matériau qui possède la densité de courant d'échange la plus élevée. Cependant, cette démarche n'est pas valable dans l'absolu car le mécanisme de la réaction électrochimique n'est pas identique pour tous les matériaux comparés. De plus, ce critère reste académique puisque un matériau d'électrode peut être un mauvais catalyseur électrochimique si l'on considère la valeur de $j_{\text{éq}}$ mais se comporter dans la pratique comme un excellent catalyseur pour des densités de courant importantes si la valeur de la pente de la droite de Tafel anodique est relativement faible cf. **Figure 1-1**.

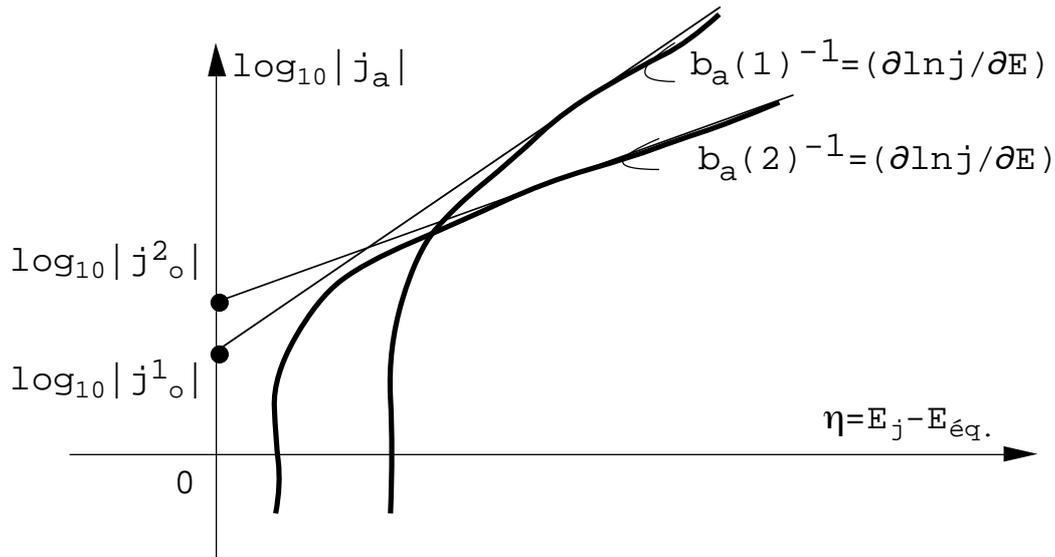


Figure 1-1 : Comparaison des caractéristiques cinétiques anodiques de deux matériaux

D'autre part, lorsque des densités de courant élevées sont en jeu dans le procédé d'électrolyse des contraintes imperceptibles à l'échelle du laboratoire peuvent influencer fortement la cinétique de la réaction dans un électrolyseur industriel. A titre d'exemple, la connaissance des contaminants qui désactivent le catalyseur est essentielle; parfois il faut aussi tenir compte de la chute ohmique liée à la grande résistivité du matériau catalytique (e.g. oxyde) qui augmente la surtension globale de la réaction.

En réalité, le paramètre déterminant dans le choix d'un catalyseur de réaction électrochimique indépendamment des caractéristiques cinétiques est sa longévité dans les conditions réelles de fonctionnement. Il faut ajouter à ce propos, qu'à l'heure actuelle, la seule façon au laboratoire, pour estimer la longévité des anodes est d'effectuer des essais de durée de vie accélérés. Le déroulement et les conditions de l'essais de durée de vie accéléré utilisé dans ce travail seront exposés en détails au **Chapitre II**.

Un autre paramètre important en électrocatalyse est l'aire de la surface réelle de l'électrode. En effet, la comparaison de la surtension mesurée sur divers matériaux électrocatalytiques pour une même densité de courant n'a de signification que lorsque la densité de courant est calculée à partir de la surface réelle. En réalité, malgré de nombreuses techniques physico-chimiques disponibles pour mesurer l'aire réelle de la surface d'un matériau (e.g. BET, porosimétrie au mercure, adsorption de cations Zn^{2+}), aucune de ces méthodes ne fournit l'aire active d'un point de vue électrochimique. Il en résulte une grande incertitude sur l'interprétation de certains résultats expérimentaux (e.g. paramètres de Tafel, charge anodique) qui sont définis à partir de l'aire géométrique.

Pour les réactions électrochimiques faisant intervenir un dégagement gazeux (e.g. hydrogène, oxygène, chlore) la structure du catalyseur peut également avoir une influence importante sur la cinétique.

Pour l'approche de cette étude on peut adopter la classification proposée par Boudart^{60, 61} pour les réactions chimiques hétérogènes. Il est possible de distinguer deux cas :

(i) les réactions dont la cinétique électrochimique est indépendante de la microstructure du catalyseur : c'est le cas du dégagement de chlore sur RuO_2 ou sur l'oxyde composite du type $\text{TiO}_2\text{—RuO}_2$,

(ii) les réactions pour lesquelles la cinétique électrochimique est fortement influencée par la structure du catalyseur : c'est précisément le cas du dégagement d'oxygène aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Nous verrons que les caractéristiques cinétiques de cette réaction lente dépendent fortement des conditions de préparation du matériau électrocatalytique. Par conséquent, l'étude cinétique nécessite pour cette réaction la description détaillée du mode de préparation du catalyseur ainsi qu'une caractérisation fine de sa structure.

Les mécanismes intervenant dans la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide sont présentés dans le paragraphe qui suit.

1.2.3 La cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène

La complexité de la réaction provient de la multiplicité des étapes de transfert électronique. En effet, une réaction électrochimique globale, faisant intervenir un échange de plusieurs électrons, se déroule toujours en étapes successives de transfert monoélectronique auxquelles s'ajoutent des étapes d'adsorption/désorption d'espèces intermédiaires à la surface du catalyseur. Chacune de ces étapes a sa vitesse propre; et la vitesse globale du processus est contrôlée par l'étape dont la vitesse est la plus lente.

Les études théoriques sur la cinétique des réactions électrochimiques, font appel au modèle classique de l'état de transition ou du complexe activé. L'équation de Butler—Volmer⁶² est particulièrement adaptée dans le cas d'un transfert d'électron lent. Le mécanisme de dégagement d'oxygène sur une électrode comprend également des étapes intermédiaires d'adsorption d'espèces à la surface du matériau d'électrode. Il faut donc introduire dans les équations cinétiques liant le potentiel d'électrode (E) et la densité de courant (j) le taux de recouvrement θ de l'électrode par l'espèce intermédiaire adsorbée i . L'évolution du taux de recouvrement en fonction du potentiel pouvant être décrit par des isothermes simples (e.g. Langmuir) ou au contraire plus élaborés (e.g. Temkin). D'une manière générale, il est possible de proposer une corrélation entre le logarithme de la densité de courant et le taux de recouvrement de l'espèce intermédiaire. L'allure de la courbe $\log_{10} j - \theta$ présente une forme typique dite « en volcan » cf. **Figure 1-2**.

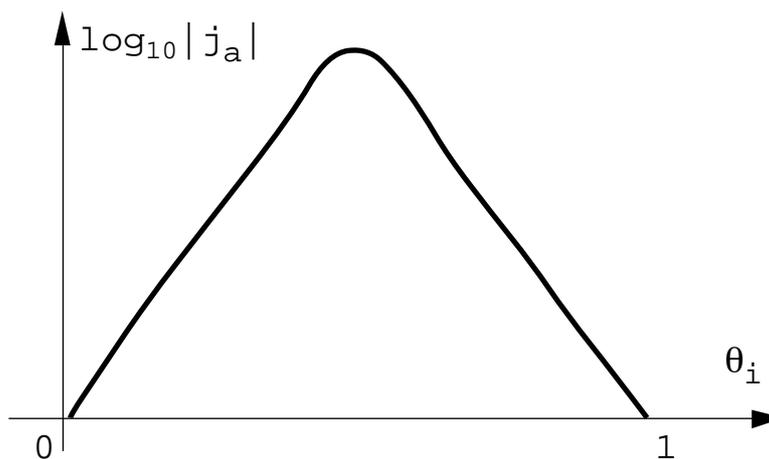


Figure 1-2 : Exemple de courbe en volcan

Ce concept de courbe volcan est bien connu de la catalyse hétérogène, et satisfait au principe de Paul Sabatier⁶³ selon lequel l'espèce intermédiaire adsorbée ne doit pas être trop faiblement liée à la surface, de

manière à faciliter le recouvrement de l'aire du catalyseur, ni trop fortement liée afin de permettre une désorption aisée de l'espèce adsorbée.

Il est possible de trouver dans la littérature de nombreux mécanismes pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide et en particulier, l'étude cinétique de la croissance de l'oxyde et de la réaction de dégagement d'oxygène sur les métaux nobles⁶⁴. Les calculs d'ordres de ces réactions ont fait l'objet d'études menées par Conway et Salomon⁶⁵. Dans le **Tableau 1–8** sont rassemblés les mécanismes les plus simples et pour lesquels les espèces intermédiaires (OH_{ads} ou O_{ads}) ont été détectées et caractérisées par voie expérimentale. Pour chaque mécanisme une équation du type $E=f(j)$ est établie en considérant successivement le cas où la vitesse de chacune de ces étapes est déterminante.

Type de mécanisme	Coef. stoech.	Équation de l'étape déterminante	Pente b_a (/mV.log ₁₀ j ⁻¹) [298K]	Pente b_a (/mV.log ₁₀ j ⁻¹) [353K]
Mécanisme I (Bockris ⁶⁶)				
(a) $S + \text{H}_2\text{O} \rightarrow S - \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$	2	$E = Cte + \frac{2RT}{F} \ln j - \frac{2RT}{F} \ln[S]$	120	140
(b) $S - \text{OH} \rightarrow S - \text{O} + \text{H}^+ + e^-$	2	$E = Cte + \frac{2RT}{3F} \ln j - \frac{2RT}{3F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{2RT}{3F} \ln[S]$ $\{ E = Cte + \frac{2RT}{F} \ln j - \frac{2RT}{F} \ln[S] \}$ (η élevée)	40 120	47 140
(c) $2S - \text{O} \rightarrow 2S + \text{O}_2 \uparrow$	1	$E = Cte + \frac{RT}{4F} \ln j - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln[S]$	15	18
Mécanisme II (Bockris ⁶⁶)				
(a) $S + \text{H}_2\text{O} \rightarrow S - \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$	4	$E = Cte + \frac{2RT}{F} \ln j - \frac{2RT}{F} \ln[S]$	120	140
(b) $2S - \text{OH} \rightarrow S - \text{O} + S + \text{H}_2\text{O}$	2	$E = Cte + \frac{RT}{2F} \ln j - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln[S]$	30	35
(c) $2S - \text{O} \rightarrow 2S + \text{O}_2 \uparrow$	1	$E = Cte + \frac{RT}{4F} \ln j - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln[S]$	15	18
Mécanisme III (Krasil'shchikov ⁶⁷)				
(a) $S + \text{H}_2\text{O} \rightarrow S - \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$	2	$E = Cte + \frac{2RT}{F} \ln j - \frac{2RT}{F} \ln[S]$	120	140
(b) $S - \text{OH} \rightarrow S - \text{O}^- + \text{H}^+$	2	$E = Cte + \frac{RT}{F} \ln j + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln[S]$	60	70
(c) $S - \text{O}^- \rightarrow S - \text{O} + e^-$	2	$E = Cte + \frac{2RT}{3F} \ln j + \frac{4RT}{3F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{2RT}{3F} \ln[S]$ $[E = Cte + \frac{2RT}{F} \ln j - \frac{2RT}{F} \ln[S]]$ (η élevée)	40 120	47 140
(d) $2S - \text{O} \rightarrow 2S + \text{O}_2 \uparrow$	1	$E = Cte + \frac{RT}{4F} \ln j - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln[S]$	15	18
Tableau 1–8 : Les principaux mécanismes proposés pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide.				

Les relations décrites précédemment entre le potentiel d'électrode et la densité de courant s'obtiennent simplement en écrivant pour chaque mécanisme les équations cinétiques de chaque réaction élémentaire. A titre d'exemple, la détermination d'une de ces équations dans le cas du mécanisme **la** est présentée.

D'une manière générale considérons la réaction électrochimique suivante :



Où O est l'espèce électroréductible (oxydante) et R l'espèce électrooxydable (réductrice). Lorsque l'on se trouve en régime d'activation pure, le transport de matière des espèces électroactives à l'électrode n'est

plus limitatif pour la vitesse de la réaction électrochimique. Dans ce cas, les molarités des espèces électroactives à la surface de l'électrode et au sein de la solution sont identiques. La densité de courant j en fonction du potentiel d'électrode E est décrite alors par l'équation classique de Butler–Volmer :

$$j = j_{eq} \left\{ \exp \left[+ \frac{\alpha F}{RT} (E - E_{eq.}) \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E - E_{eq.}) \right] \right\} \quad E-1-1$$

Où E_{eq} est le potentiel d'électrode à l'équilibre défini par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{x=0}^O}{C_{x=0}^R} \quad \text{avec} \quad E_{O/R}^0 = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma^O}{\gamma^R} \quad E-1-2$$

Où α est le coefficient de transfert anodique. Ce coefficient compris entre 0 et 1 est défini pour une étape élémentaire ou pour une étape limitative dans le cas d'un processus à plusieurs étapes d'échange électronique.

Dans le cas de potentiels d'électrodes très positifs (anodiques) par rapport au potentiel d'équilibre du couple O/R, le deuxième terme de la relation de Butler–Volmer devient négligeable devant le premier et il est possible d'écrire :

$$j \cong j_{eq} \exp \left[+ \frac{\alpha F}{RT} (E - E_{eq.}) \right] \quad E-1-3$$

Si l'on introduit la surtension d'électrode définie par la relation : $\eta = E - E_{eq.}$, la relation s'écrit :

$$j \cong j_{eq} \exp \left[+ \frac{\alpha F}{RT} \eta \right] \quad E-1-4$$

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme d'une transformée linéaire :

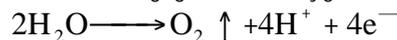
$$\eta = \frac{\ln 10 RT}{\alpha F} \log_{10} j_{eq} + \frac{\ln 10 RT}{\alpha F} \log_{10} j \quad E-1-5$$

Cette équation, identique à la relation expérimentale de Tafel, est caractérisée par une pente :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|} \right)_{P,T,C_R} = + \frac{RT \ln 10}{\alpha F} \quad E-1-6$$

Par conséquent, le coefficient de transfert anodique α est obtenu expérimentalement en traçant la caractéristique densité de courant–potentiel sur un diagramme logarithmique de Horiuty $E - \log_{10} |j|$ et en mesurant la pente de la portion linéaire de la courbe.

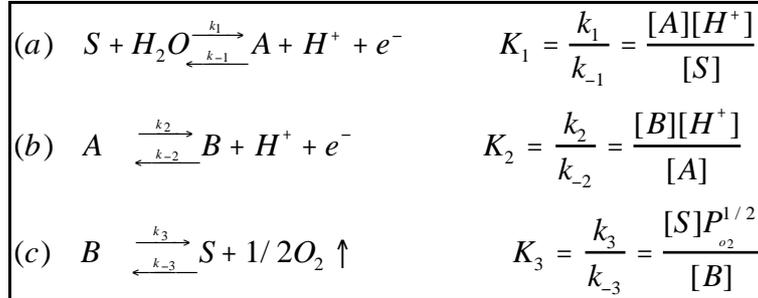
Considérons maintenant la réaction de dégagement d'oxygène en milieu acide :



Plusieurs mécanismes sont possibles pour cette réaction, certains sont présentés dans le **Tableau 1–8**.

Il est commun de traiter les mécanismes des réactions d'électrodes en admettant l'hypothèse qu'il existe une étape dont la vitesse est déterminante (étape la plus lente). Par application du principe du quasi–équilibre, on admet que toutes les autres étapes, précédant et suivant l'étape déterminante se produisent dans des conditions très proches de l'équilibre.

Cette hypothèse permet d'évaluer la pente de Tafel et le taux de recouvrement de l'électrode ϑ pour les différents mécanismes envisageables pour une réaction. Discutons le cas du premier mécanisme du **Tableau 1–8**. Afin d'alléger l'écriture des équations on pose $S-OH \equiv A$, et $S-O \equiv B$, où S représente les sites d'adsorption actifs à la surface du catalyseur. On définira pour chaque étape les constantes de vitesses directe (k) et inverse (k_{-}) ainsi que la constante d'équilibre K définie par la relation $K_i = k_i/k_{-i}$



Premier cas :

Considérons que l'étape (a) soit déterminante; on peut penser que le taux de recouvrement est très petit ($\vartheta \ll 1$), car l'intermédiaire est formé dans l'étape limitative et est consommé par l'étape suivante rapide :

$$j_1 = k_1 F [H_2O] (1 - \vartheta) \exp\left[+ \frac{\alpha F}{RT} \eta \right] \quad E-1-7$$

La molarité de l'eau dans l'électrolyte étant très élevée ($\approx 39 \text{ mol.dm}^{-3}$) comparée à celle des autres espèces, il est possible de proposer la dégénérescence du premier ordre suivante : $k'_1 = k_1 [H_2O]$, ce qui permet d'écrire :

$$j_1 = k'_1 F \exp\left[+ \frac{\alpha F}{RT} \eta \right] \quad E-1-8$$

Pour la réaction globale où pour chaque électron transféré au cours de la première étape, il y en a un second transféré dans la seconde étape ($n=2$) on a :

$$j = 2j_1 = 2k'_1 F \exp\left[+ \frac{\alpha F}{RT} \eta \right] \quad E-1-9$$

La pente de la droite de Tafel anodique peut être donc évaluée si l'on assigne à α la valeur de 1/2 :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|} \right)_{P,T,C_R} = + \frac{2RT \ln 10}{F} \quad \text{soit} \quad 120 \text{ mV/décade (298K)}$$

Second cas :

Si l'on admet que l'étape (b) est déterminante, pour un quasi-équilibre pour l'étape (a) on peut écrire que :

$$k_1 [H_2O] (1 - \vartheta) \exp\left[+ \frac{\alpha F}{RT} \eta \right] = k_{-1} [H^+] \vartheta \exp\left[- \frac{(1 - \alpha) F}{RT} \eta \right] \quad E-1-10$$

D'où l'on tire :

$$\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} = \frac{k_1 [H_2O]}{k_{-1} [H^+]} \exp\left[+ \frac{F}{RT} \eta \right] = K_1 \exp\left[+ \frac{F}{RT} \eta \right] \quad E-1-11$$

Pour l'étape déterminante (b) on écrit :

$$j_2 = k_2 F \vartheta \exp\left[+\frac{\alpha F}{RT} \eta\right] \quad E-1-12$$

En introduisant l'expression du taux de recouvrement trouvée précédemment (, nous obtenons :

$$j_2 = k_2 F (1 - \vartheta) \exp\left[+\frac{(1 + \alpha) F}{RT} \eta\right] \quad E-1-13$$

A ce stade, il est possible d'envisager deux cas extrêmes :

- Cas où ($\vartheta \ll 1$) d'où $1 - \vartheta \approx 1$, l'équation devient :

$$j = 2j_2 = 2k_2 FK \exp\left[+\frac{(1 + \alpha) F}{RT} \eta\right] \quad E-1-14$$

La pente de la droite de Tafel anodique peut être donc évaluée si l'on assigne à α la valeur de 1/2 :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|}\right)_{P,T,C_R} = +\frac{2RT \ln 10}{3F} \quad \text{soit} \quad 40 \text{ mV/décade (298K)}$$

- Cas où $\vartheta \approx 1$ (surtension très élevée), l'équation devient :

$$j = 2j_2 = 2k_2 FK \exp\left[+\frac{\alpha F}{RT} \eta\right] \quad E-1-15$$

La pente de la droite de Tafel anodique peut être donc évaluée si l'on assigne à α la valeur de 1/2 :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10} |j|}\right)_{P,T,C_R} = +\frac{2RT \ln 10}{F} \quad \text{soit} \quad 120 \text{ mV/décade (298K)}$$

Ce résultat ressemble à celui obtenu pour le cas où la première étape est limitative mais en diffère par un taux de recouvrement élevé alors que l'équation relative au premier cas correspond à un taux de recouvrement très faible. D'autre part dans ce deuxième cas il y a un changement de la pente de la droite de Tafel avec le potentiel.

Troisième cas :

Si l'étape (c) est déterminante, les deux premières étapes sont en quasi—équilibre, il est alors possible d'écrire :

$$k_1 (1 - \vartheta_o - \vartheta_{OH}) [H_2O] \exp\left[+\frac{\alpha F}{RT} \eta\right] = k_{-1} \vartheta_{OH} [H^+] \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \eta\right] \quad E-1-16$$

$$k_2 \vartheta_{OH} \exp\left[+\frac{\alpha F}{RT} \eta\right] = k_{-2} \vartheta_o [H^+] \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \eta\right] \quad E-1-17$$

Où ϑ_{OH} et ϑ_o désignent respectivement les taux de recouvrement pour S—O et S—OH.

D'où l'on tire les deux équations suivantes :

$$\frac{\vartheta_{OH}}{1 - \vartheta_{OH} - \vartheta_O} = \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1}[\text{H}^+]} \exp\left[+\frac{F}{RT}\eta\right] = K_1 \exp\left[+\frac{F}{RT}\eta\right] \quad E-1-18$$

$$\frac{\vartheta_O}{\vartheta_{OH}} = \frac{k_2}{k_{-2}[\text{H}^+]} \exp\left[+\frac{F}{RT}\eta\right] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \exp\left[+\frac{F}{RT}\eta\right] \quad E-1-19$$

Ce qui permet d'écrire le taux de recouvrement ϑ_O sous la forme :

$$\vartheta_O = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} (1 - \vartheta_O - \vartheta_{OH}) \exp\left[+\frac{2F}{RT}\eta\right] \quad E-1-20$$

Pour l'étape déterminante, la densité de courant anodique s'écrit :

$$j = 2j_3 = 2Fk_3\vartheta_O^2 = \frac{2Fk_3 K_1^2 K_2^2}{[\text{H}^+]^4} (1 - \vartheta_O - \vartheta_{OH})^2 \exp\left[+\frac{4F}{RT}\eta\right] \quad E-1-21$$

La pente de la droite de Tafel anodique s'écrit donc :

$$b_a = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log_{10}|j|} \right)_{P,T,C_r} = + \frac{RT \ln 10}{4F} \quad \text{soit} \quad 15 \text{ mV/décade (298K)}$$

L'examen du **Tableau 1-8** montre que, selon le mécanisme et la nature de l'étape déterminante, la pente de la droite de Tafel anodique b_a est comprise à 298K entre 15 et 120 mV par décade pour un pH et un taux de recouvrement fixe. Expérimentalement, on observe une corrélation entre la pente de Tafel b_a et le *pH* de l'électrolyte. Ce comportement a été rapporté pour le PbO_2 ⁶⁸, MnO_2 ⁶⁹ mais également pour IrO_2 ⁷⁰ et suggéré pour RuO_2 . D'autre part, un changement de la pente de Tafel anodique quand on passe des faibles densités de courant (0–100 mA.cm⁻²) aux fortes densités de courant (>100 mA.cm⁻²) avait été mentionné par Damjanovic⁷¹ puis confirmé plus récemment par Mraz et al⁷² dans le cas de IrO_2 . L'explication de ce phénomène peut être imputé à : (i) un changement de mécanisme, (ii) le mécanisme est identique mais il y a un changement du taux de recouvrement, (iii) le changement d'étape déterminante, (iv) la dissolution de l'oxyde⁷³. D'une façon générale la première portion de la droite $E - \log_{10} j$ possède toujours une pente élevée comparée à la seconde.

Les valeurs des pentes de la droite de Tafel anodique des principaux matériaux testés pour le dégagement d'oxygène en milieu acide sont présentées dans le **Tableau 1-9**.

<i>Matériau</i>	<i>Molarité</i> ($C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	<i>Temp</i> ($T/^\circ\text{C}$)	<i>Pente Tafel anodique</i> ($b_a/\text{mV}\cdot\log_{10}j^{-1}$)
Pb	3.5	—	56 et 144
TiN _x /MnO ₂	1	20	110
Ir	1	25	54 et 112
IrO _x	0.5	25	50
PbO ₂	1	25	118
β-PbO ₂	0.5	25	120
SrFeO ₃	0.5	25	65 et 70
Ti/RuO ₂ (350°C)	0.5	25	40
Ti/RuO ₂ (350°C)	1	25	40–45
Ti/PtO ₂	0.5	30	113
Pt/MnO ₂	0.5	30	110
Ti/RuO ₂ –MnO ₂	0.5	30	110
β-MnO ₂	0.5	30	110
Ti/IrO ₂	0.5	30	56
Pt	1	80	90
Ir	1	80	85
Ti/TiO ₂ –RuO ₂	1	80	66

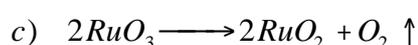
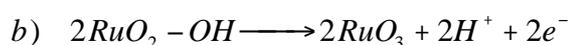
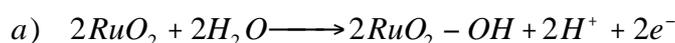
Tableau 1–9: Les pentes de la droite de Tafel anodique pour la réaction de dégagement d'oxygène dans l'acide sulfurique pour divers matériaux d'électrode (d'après Trasatti⁷⁴).

[lorsque deux valeurs sont indiquées elles correspondent à des mesures effectuées à faible puis à forte densité de courant.]

Il ressort clairement de l'examen du **Tableau 1–9** et des pentes de Tafel relatives aux divers matériaux que les oxydes de ruthénium RuO₂ et d'iridium IrO₂ sont de loin les matériaux électrocatalytiques les plus performants pour le dégagement d'oxygène en milieu sulfurique. A présent, nous allons proposer une brève étude comparative de ces deux matériaux.

1.2.3.1 Le comportement anodique de RuO₂ en milieu acide

La cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène sur le dioxyde de ruthénium est rapide. D'après Lodi et al.⁷⁵, en milieu acide, elle suivrait le mécanisme de type I (cf. **Tableau 1–8**) :



L'étape *b* détermine la cinétique de la réaction, elle est caractérisée par une pente de la droite de Tafel anodique de 120 mV pour les densités de courant anodique élevées.

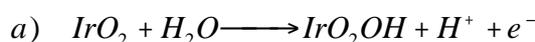
Néanmoins, comme cela a été mentionné, le tracé de la droite de Tafel anodique présente une rupture de pente qui sépare les domaines de faible densité de courant ($0-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour laquelle la pente est de 40 mV/ $\log_{10} j$, d'une région de densité de courant élevée où la pente est alors de 120 mV/ $\log_{10} j$. Ce changement brusque dans l'allure des droites de Tafel anodique serait interprété dans le cas particulier de RuO_2 comme une modification du mécanisme de corrosion. En effet, d'après les données thermodynamiques sur les équilibres redox rassemblés par Pourbaix⁷⁶, cette rupture de pente correspondrait à l'oxydation du ruthénium (IV) en ruthénium (VIII) donnant le composé volatil RuO_4 ^{77, 78}. Le potentiel théorique de cette réaction calculé à partir de l'enthalpie libre de réaction serait de +1.4 V/ESH. En effet, la dissolution du catalyseur est observée expérimentalement. Par conséquent, malgré ses excellentes performances catalytiques pour le dégagement d'oxygène, RuO_2 n'est pas utilisé comme catalyseur pour les DSA[®]- O_2 en raison de sa dissolution lors du fonctionnement anodique.

1.2.3.2 Le comportement anodique de IrO_2 en milieu acide

Le dioxyde d'iridium possède un comportement similaire à celui de RuO_2 ; néanmoins, ses performances catalytiques sont moins bonnes comme l'indique la pente de la droite de Tafel anodique du **Tableau 1-9**. A l'inverse du platine pour lequel le comportement anodique du métal⁷⁹ ou de son oxyde^{80, 81} sont identiques, l'iridium métal, et l'oxyde IrO_2 possèdent des comportements différents lorsqu'ils sont soumis à une polarisation anodique d'où la nécessité de préparer directement l'oxyde.

Le dioxyde d'iridium peut être préparé selon deux modes différents : (i) la polarisation par balayage cyclique dans un domaine de potentiels anodiques d'une anode d'iridium immergée dans l'électrolyte acide jusqu'à l'obtention d'une certaine épaisseur, (ii) la calcination dans l'air d'un chlorure du métal en solution dans un solvant organique appliqué sur un substrat par diverses techniques (e.g. immersion, peinture). Suivant le mode de préparation retenu, son comportement électrochimique n'est pas le même. En effet, l'oxyde électrochimique se dissout sous forte polarisation anodique au delà de +1.65 V/ESH et la fine couche est finalement détruite; il en résulte que l'anode se comporte alors comme le métal nu. En revanche, le dioxyde d'iridium obtenu par traitement thermique produit une couche de catalyseur d'activité élevée, totalement inerte chimiquement et stable sous forte polarisation anodique ce qui explique qu'il ait été retenu comme matériau catalytique.

Le mécanisme proposé par Srinivasan et al.⁸² sur le dioxyde d'iridium pur à 353K est conforme avec le mécanisme de type III (Krasil'shchikov) du **Tableau 1-8**, dans lequel l'étape c serait déterminante, ce qui correspond à une pente de Tafel anodique de 50 mV/décade.



A l'inverse de RuO_2 , l'excellente stabilité chimique de IrO_2 obtenu par calcination est un avantage et permet d'envisager son utilisation comme catalyseur pour les anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide.

Après avoir précisé les matériaux qui catalysent la réaction de dégagement d'oxygène nous présentons une vue d'ensemble des principales anodes industrielles utilisées pour cette réaction et leur principaux inconvénients par rapport à l'électrode au dioxyde d'iridium.

1.3 Les anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide

1.3.1 Les limitations des anodes disponibles

De nombreux procédés électrochimiques en électrosynthèse organique, électrodialyse, hydrométallurgie (cf. **Tableau 1–6**) nécessitent la mise en oeuvre d'anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide. Par rapport au dégagement de chlore, le potentiel anodique plus élevé et l'acidité plus importante du milieu, constituent des conditions encore plus sévères pour les matériaux servant d'anodes. Dans ces conditions, la plupart des matériaux se trouvent dans leur domaine de dissolution anodique ou de transpassivité ce qui limite fortement leur utilisation comme anode. Les matériaux adéquats peuvent être :

- l'or, le platine et les platinoïdes qui sont parfois utilisés dans des électrolyseurs simples et à des densités de courant relativement faibles ($1 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$). Leurs performances catalytiques alliées à une excellente inertie chimique ainsi que leur résistance à la dissolution anodique les rend compatibles avec le fonctionnement en anode pour le dégagement d'oxygène en milieu acide. Le classement occupé par les divers métaux nobles est le suivant : $\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Au}$. Cependant une masse volumique très élevée associée à un coût prohibitif limite leur emploi dans les électrolyseurs industriels. A titre d'exemple, les paramètres cinétiques sont donnés pour certains platinoïdes et leur alliages dans le **Tableau 1–10**

<i>Matériau</i>	$\log_{10}(j_0 / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$(b_a / \text{mV}\cdot\log_{10} j^{-1})$	(η_a / mV) $(j_a = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Ru	−8.3	41	280
Ir–Ru	−7.0	74	400
$\text{RuO}_2\text{–TiO}_2$	−7.9	66	410
Ir	−6.8	85	430
Pt–Ir	−4.8	210	650
Pt–Ru	−7.7	120	710
Pt	−10.9	90	840

Tableau 1–10 : Les paramètres de la droite de Tafel anodique pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ à 80°C ⁸³.

- le graphite n'est cité que pour mémoire, car il n'est plus utilisé comme anode pour le dégagement d'oxygène en milieu acide. Auparavant, les anodes en graphite étaient utilisées revêtues d'une dispersion de platine. Cependant une surtension anodique élevée ajoutée à une dégradation de l'anode due, d'une part, au gonflement du réseau du graphite et, d'autre part, à la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone par oxydation au contact de l'oxygène ont entraîné l'abandon définitif de ce type d'anodes.

- les anodes de dioxyde de plomb PbO_2 ⁸⁴ sont également utilisées. Le dioxyde de plomb se présente sous deux formes polymorphes : la phase $\alpha\text{–PbO}_2$ (orthorhombique, de structure de type columbite) et la phase $\beta\text{–PbO}_2$ (quadratique, de structure de type rutile). Le dioxyde de plomb a connu un développement particulièrement important en raison de son utilisation comme cathode dans les accumulateurs au plomb ^{85 86}. Il possède une faible résistivité électrique ($\rho = 40$ à $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) et une assez bonne résistance à la corrosion en milieu acide. Cependant, sa fragilité a rendu difficile ses applications industrielles. Il faut noter cependant que des dépôts de PbO_2 sur un substrat métallique inerte tel que le graphite, Pt, Ti ou Ta ont été ou sont commercialisés ⁸⁷. En fait, l'utilisation de ces électrodes provient de la surtension élevée de dégagement d'oxygène qui permet d'effectuer des oxydations anodiques à potentiel élevé en évitant la réaction compétitive de dégagement d'oxygène. Malgré sa stabilité, son faible coût, l'intérêt du dioxyde de plomb comme anode à dégagement d'oxygène dans les solutions sulfuriques présente un intérêt médiocre étant donnée sa surtension plus élevée que celle du platine.

- Les anodes au bioxyde de manganèse MnO_2 préparées par imprégnation—calcination ou par anodisation comme PbO_2 ont été aussi employées depuis longtemps dans l'électrodéposition des métaux comme le zinc, le cuivre, et le nickel en milieu sulfate. Elles n'ont toutefois pas connu le même essor que les anodes de PbO_2 à cause des difficultés de mise en oeuvre, et surtout leur incapacité à supporter des conditions anodiques sévères (e.g. température, pH, densité de courant élevées).

- Les oxydes de structure type spinelle sont des oxydes isomorphes au minéral naturel le spinelle (MgAl_2O_4). Ces composés se subdivisent en spinelles inverses et normales selon l'arrangement des cations présents dans les sites interstitiels du cristal. Il existe plusieurs familles de matériaux : ferrites, cobaltites, chromites. La magnétite est connue depuis le siècle dernier comme matériau d'anode, mais se sont surtout les cobaltites qui ont été développées et utilisées depuis (e.g. Co_3O_4 ; MCo_2O_4 avec $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Elles sont obtenues par calcination des nitrates correspondants. Leur fragilité mécanique oblige de les déposer sur un support et l'électrode se prête donc mal à la manutention. De plus leur résistivité électrique est très élevée ($\rho = 27\,000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$).

D'une manière générale, l'utilisation de tous ces matériaux est limitée lorsque l'on opère sous des densités de courant anodique élevées dans des électrolytes extrêmement corrosifs. A titre d'exemple, la galvanisation à haute vitesse des feuilles d'acier⁸⁸ utilise des anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide résistant à des densité de courant pouvant atteindre $15 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$. Les exigences sont similaires dans les procédés de récupération électrolytique du zinc en hydrométallurgie⁸⁹, où l'anode est soumise à une densité de courant anodique de $1 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$. Le succès des électrodes stables en dimensions, utilisées dans l'industrie du chlore, a inspiré l'emploi de mélanges d'oxydes métalliques divers déposés sur des métaux pour préparer des anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide.

1.3.2 Les DSA[®]— O_2

Compte tenu des études et des résultats obtenus sur les DSA[®]— Cl_2 divers mélanges d'oxydes tels que : TiO_2 — RuO_2 , Ta_2O_5 — RuO_2 , TiO_2 — IrO_2 ont été étudiés pour le dégagement d'oxygène en milieu acide. Seuls les mélanges à base de IrO_2 ont retenu l'attention. En effet, l'utilisation de l'oxyde de ruthénium RuO_2 très efficace dans le cas des DSA[®]— Cl_2 ne donne pas d'aussi bons résultats dans le cas des anodes à dégagement d'oxygène et ce malgré une excellente activité catalytique. En effet, leur durée de vie est limitée à quelques dizaines d'heures à cause de problèmes de corrosion déjà évoqués au paragraphe 1.2.3.1. Il est possible alors de choisir une anode du type : Ti/TiO_2 — IrO_2 ; mais ce n'est qu'en 1975 que De Nora et al.⁹⁰ ont publié un brevet très important dans lequel les revendications portent sur le mélange Ta_2O_5 — IrO_2 . Plus tard, Comninellis et al. ont optimisé le mélange de Ta_2O_5 et de IrO_2 et démontré que le mélange à 70% molaire de IrO_2 était le plus performant pour la réalisation d'une anode pour le dégagement d'oxygène en milieu acide⁹¹. Ce produit a été commercialisé, par la société américaine Eltech System Corp., sous le nom de TIR2000[®]. Néanmoins, le fonctionnement de ces anodes est soumis à des phénomènes complexes de corrosion—passivation à travers les espaces intergranulaires de catalyseurs. Il en résulte une rapide dégradation de l'interface entre le substrat et le catalyseur. On observe en particulier la formation sur le substrat de titane d'une couche isolante de rutile TiO_2 qui réduit progressivement la surface conductrice électrocatalytique de l'anode et favorise, par suite des fortes valeurs de la densité de courant locale, l'apparition de crevasses. Les conséquences immédiates de ce processus sont la desquamation et le décollement des grains de catalyseurs, ainsi que l'apparition de zones isolantes de rutile⁹². Industriellement, il est possible de détecter ce processus lors d'une électrolyse à courant contrôlé par l'augmentation de la tension aux bornes de la cellule; à partir de la valeur limite de la tension délivrée par l'alimentation, on considère l'anode comme inopérante. A ce stade, l'anode doit être démontée puis régénérée chez le fournisseur. La stabilité dans le temps est fonction de nombreux facteurs (e.g. acidité du milieu, température, densité de courant, concentration des impuretés organiques nitrée et inorganiques comme les anions fluorure). En électrosynthèse organique par exemple, la durée de vie de ce type d'anode est

limitée à environ 500—1 000 heures dans l'acide sulfurique molaire à 60°C⁹³, ce qui, étant donné leur coût (80 à 120 kF.m⁻²) rend leur utilisation industrielle prohibitive. Ceci est à l'origine de l'abandon de certains projets industriels. La formation de TiO₂ par anodisation à potentiel élevé étant la source de la désactivation de l'anode, d'autres substrats que le titane ont été testés. Vercesi et al.⁹⁴ ont montré que les dépôts d'oxydes catalytiques sur tantale massif conduisent à des électrodes dont la durée de vie est supérieure à 3 000 heures dans H₂SO₄ 30% m/m sous 7.5 kA.m⁻² à une température de 80°C. Ce bon comportement du tantale est dû à l'absence de corrosion anodique de cet élément en milieu sulfurique à 80°C.

Cependant, malgré ces remarquables propriétés, le développement d'un substrat de tantale massif n'est que rarement utilisé à l'échelle industrielle en raison d'une part de son coût élevé (3.70 kF/kg) et de sa masse volumique élevée ($\rho = 16\,654 \text{ kg.m}^{-3}$) comparée à celle du titane massif ($\rho = 4\,540 \text{ kg.m}^{-3}$) dont le coût est plus faible (0.57 kF/kg). Il en résulte qu'une anode constituée d'une plaque en tantale massif est près de 23 fois plus onéreuse que si elle était élaborée à partir de titane. D'autre part, à cause de l'affinité élevée du métal pour l'oxygène, la préparation de telles anodes nécessite un traitement thermique délicat. Pour ces raisons, l'anode en tantale n'a pas connu de développement industriel.

L'idée de fabriquer une anode pour le dégagement d'oxygène en milieu acide est le point de départ de ce travail de recherche. En effet, il nous a paru intéressant d'essayer de réaliser une anode composite qui consiste en un dépôt de catalyseur sur une couche de tantale elle-même déposée sur un métal usuel.

Cette idée avait déjà été mentionnée en 1968 dans un brevet⁹⁵ déposé par la firme allemande Farbenfabriken Bayer A.G., puis en 1974 par Jeffes dans un brevet britannique déposé par Allbright & Wilson⁹⁶. Cette invention décrit une anode de type DSA[®]-Cl₂ réalisée à partir d'une plaque d'acier de 7.5 mm d'épaisseur totalement recouverte d'une couche de tantale de 500 µm. Le tantale est lui-même recouvert d'oxyde de ruthénium RuO₂. La technique de dépôt de tantale n'est pas mentionnée mais un autre brevet déposé par la même firme un an auparavant⁹⁷, et dont les revendications mentionnent le dépôt de tantale par CVD pour la protection contre la corrosion de conduites, vannes et autres équipements porte à croire que la même technique de dépôt a été utilisée. Vingt ans après, cette invention n'a pas à notre connaissance été développée à l'échelle industrielle pour la fabrication d'anodes. Toutefois, en 1990 Denton et Hayfield dans un brevet européen⁹⁸ déposé par la firme britannique ICI décrivent l'élaboration d'anodes pour le dégagement d'oxygène à partir de dépôts de tantale effectués selon diverses techniques de couches minces et enfin en 1993, un travail du même type intégrant le dépôt d'une pellicule de tantale par pulvérisation cathodique a récemment été publié par une équipe japonaise⁹⁹.

La mise au point d'anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide en effectuant un dépôt de catalyseur à base d'un mélange d'oxydes catalytiques sur une couche de tantale déposée sur un substrat ordinaire peu onéreux, nous a paru un axe de recherche prometteur.

C'est sur cette base que le présent projet de recherche a été défini dans le cadre d'une collaboration tripartite entre Électricité de France, l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne et le Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie. Toutefois, lors de la phase de démarrage de ce projet, une recherche bibliographique préliminaire a été réalisée dans le but d'acquiescer une vue élargie sur les matériaux utilisés industriellement contre la corrosion dans des milieux fortement corrosifs et sur les techniques permettant la protection des surfaces par un revêtement métallique.

1.4 Les matériaux et revêtements métalliques anticorrosion

1.4.1 Les solutions industrielles pour lutter contre les milieux corrosifs

Il existe aujourd'hui toute une gamme d'aciers spéciaux et d'alliages non-ferreux¹⁰⁰ utilisés pour la construction des équipements industriels. Les composés corrosifs couramment rencontrés dans l'industrie chimique sont principalement : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et les bases fortes. Afin

de conformer l'approche du problème à celui des matériaux d'anodes, l'acide sulfurique est pris comme exemple. Ce choix arbitraire permet de comparer les matériaux par l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion dans ce milieu. Quelques valeurs de vitesse de corrosion sont indiquées dans le **Tableau 1–11**. Parmi les matériaux qui manifestent une bonne inertie chimique très peu résistent à une polarisation anodique. Ce critère essentiel imposé par l'emploi comme anode permet cependant de retenir un certain nombre de matériaux qui seront examinés plus en détails.

Après l'examen du **Tableau 1–11**, le graphite, le plomb, et les métaux précieux seraient d'éventuels candidats, néanmoins ils ne conviennent pas pour les raisons déjà évoquées (e.g. coût, inertie chimique). En revanche, depuis une quarantaine d'années pour des applications de pointes ne nécessitant que des matériaux de structure parfaitement inertes, il est possible d'avoir recours aux métaux dits réfractaires.

Famille ^{101, 102}	Sous-groupe	Résistance à la corrosion ¹⁰³	Vitesse de corrosion H ₂ SO ₄ (%m/m)	Autres caractéristiques
• Fontes	• Fontes — grise, blanche, ductile, • Ferrosilicium [Si(%) 12–18] — Duriron [®] , Durichlor [®]	Bonne inertie dans les acides oxydants et les bases fortes. Rapidement corrodés par les acides dilués (e.g. HCl). Les ferrosiliciums possèdent une résistance contre la corrosion excellente tant en milieu oxydant que réducteur.	Fonte grise : > 1 270 µm/a (10%) Duriron [®] : 130 µm/a (toutes C et T)	— Matériau économique ne contenant aucun élément stratégique, facile à couler, difficile à usiner et à souder. — très dur, fragile et sensible aux chocs thermiques, — très résistant à l'usure.
• Aciers inoxydables	• Ferritique — AISI 430, 434	Bonne résistance à la corrosion dans les solutions ac. diluées et les solvants chlorés.	1,000 µm/a (1%)	— Facile à usiner et à souder.
	• Martensitique — AISI 410, 414	Bonne inertie dans les milieux oxydants mais corrodés par les acides (e.g. HCl).	1 000 µm/a (1%)	— Durcissement par traitement à chaud.
	• Austénitique — AISI 304, 316L	Excellente résistance contre la corrosion en milieu fortement oxydant. Corrosion par piqure en présence d'anions chlorures.	AISI 304 : ¹⁰⁴ 150 µm/a (20%) AISI 316L : 50 µm/a (20%)	— Facile à mettre en forme.
• Ni et alliages	• Ni–Cr–Fe–Mo — Carpenter [®] 20, Hastelloy [®] G3	Résistance à la corrosion en milieu chlorure supérieure à celle des aciers inoxydables.	Hastelloy [®] B : 130 µm/a (50%, 60°C)	— Utilisé dans les échangeurs thermiques à plaques.
	• Ni–Mo–Cr ¹⁰⁵ — Hastelloy [®] B2, Hastelloy [®] C276	Excellente résistance dans les bases fortes, les saumures, l'eau de mer et HCl à toutes concentrations et températures en l'absence d'agents réducteurs.	Hastelloy [®] C276 ¹⁰⁶ : 380 µm/a (10%, Éb.)	— Résistant aux chocs thermiques et mécaniques.
	• Haute teneur en Ni — Inconel [®] 600, Incoloy [®] 825	Très bonne résistance contre la corrosion à haute température.	500 µm/a (80%)	
	• Ni–Cr–Fe–Cu — Inconel [®] G, B and 98		>2 000 µm/a (5–90%) <2.54 µm/a (<5% ou >90%)	
• Cuivre et alliages	• Cupro–nickel — Monel [®] 400, R–405, and K–500	Les plus résistants des alliages de cuivre. Très bonne inertie dans HF et les fluorures.	500 µm/a (50%)	— Bonnes conductivités électrique et thermique, — ductile et formage à froid, — difficulté d'usinage.
• Plomb et alliages ¹⁰⁷	• Plomb chimique ¹⁰⁸ [Pb avec (Sn, Bi, Sb, Te)]	Inerte dans de nombreux milieux corrosifs (e.g. chromates, sulfates, phosphates).	130 µm/a (50%)	— Matériau bon marché, — bas point de fusion, fluage, — coeff. de dilatation élevé. — matériau d'anode ¹⁰⁹ .
• Métaux précieux	• Métaux nobles — Au, Ag	Très bonne inertie chimique, mais attaqués par l'eau régale et amalgamés par Hg.	< 2.54 µm/a (80%, Éb.)	— Coût très élevé.
	• Platinoïdes — Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Inertie chimique exceptionnelle. Ru, Rh, Ir sont insolubles dans les acides forts minéraux, l'eau régale et les hydroxydes alcalins fondus. Pt et Os se dissolvent rapidement dans l'eau régale et sont amalgamés par Hg. Pd et Os sont attaqués par HNO ₃ conc.	< 2.54 µm/a (80%, Éb.)	— Utilisé à la fin du siècle dernier à l'état massif ¹¹⁰ ou comme revêtement de cuve en porcelaine ¹¹¹ dans le procédé des chambres de plomb. — fabrication d'ustensiles de laboratoire.
• Métaux réfractaires	• Titane et alliages — ASTM grades 1 à 4 (pur) — ASTM grades 5 à 18 (allié)	Excellente résistance à la corrosion en milieu contenant des chlorures et du chlore humide. Rapidement attaqué par la plupart des acides minéraux réducteurs.	> 31 750 µm/a (80%, Éb.)	— Substrat d'anodes. DSA [®] –Cl ₂ , matériau de structure dans les installations de désalinisation de l'eau de mer, et dans le blanchiment de la pâte à papier.
	• Niobium et alliages ¹¹² — Nb, C–103, FS–85, Nb–1Zr	Résistance à la corrosion limitée dans l'acide oxalique même diluée.	12 700 µm/a (80%, Éb.)	— Coût et densité élevés, — excellent oxyde protecteur, — substrat d'anodes pour la protection cathodique des structures.
	• Zirconium et alliages ¹¹³ — Zircadyne [®] , Zircaloy [®] , Zr–2.5Nb.	Résistance à la corrosion très supérieure au titane et à ses alliages en particulier vis à vis des acides organiques et minéraux, des bases fortes et de certains sels fondus.	> 55 880 µm/a (80%, Éb.)	— Bonne rigidité mécanique, — les alliages Zircaloy [®] sont utilisées pour la construction des gaines de combustible dans les réacteurs nucléaires PWR.
	• Tantale et alliages ^{114,115} — KBI [®] –6, –10, Ta–40Nb, T–111, T–222	Excellente inertie chimique ¹¹⁶ sauf certains milieux (cf. texte).	< 2.54 µm/a (80%, Éb.)	— Coût et densité très élevés.

Tableau 1–11 : Classification des métaux et alliages suivant leur inertie chimique

1.4.2 Les métaux réfractaires dans les installations industrielles

Certains métaux de transition internes¹¹⁷ appartenant aux trois sous—groupes IVB (Ti, Zr, Hf), VB (Nb, Ta) et VIB (Mo, W) du tableau périodique sont utilisés à titre exceptionnel^{118, 119}. Ces métaux présentent en commun les caractéristiques suivantes :

— Ces métaux sont dits réfractaires en raison de leur point de fusion plus élevé que celui du fer (1539°C): il est compris entre 1660°C pour le titane et 3410°C pour le tungstène.

— ils sont très électropositifs et d'une manière générale ils possèdent une très forte affinité pour l'oxygène, l'azote*, le carbone et les éléments extérieurs à leur groupe. De plus, la plupart de leur propriétés sont très sensibles à l'influence d'éléments en sites interstitiels (e.g. carbone, oxygène, hydrogène),

— ils appartiennent tous sans exception à la catégorie dite des métaux valves. Un métal valve se recouvre spontanément lorsqu'il est oxydé d'une fine pellicule d'oxyde protecteur (film de passivation). Cette couche d'oxyde protecteur n'est conductrice électronique que lorsque le métal est soumis à une polarisation cathodique.

De nombreux secteurs industriels utilisent ces métaux réfractaires pour leurs équipements, ce sont essentiellement^{120, 121} : l'industrie nucléaire¹²², l'industrie pharmaceutique et la chimie fine¹²³, l'agro—alimentaire, le génie maritime¹²⁴, et le génie civil. Enfin, depuis quelques années, le titane et le tantale sont utilisés comme matériaux d'implants en Chirurgie, en raison de leur totale inertie chimique en présence des fluides biologiques. Chacun de ces métaux est destiné à une application particulière en fonction de sa résistance à la corrosion dans des milieux spécifiques¹²⁵. Suivant, l'agressivité croissante du milieu, il est possible de citer :

— Le **titane et ses alliages** en raison de leur stabilité exceptionnelle en milieu aqueux contenant du chlore libre et des anions chlorures, sont largement employés dans les installations de désalinisation de l'eau de mer ainsi que dans le procédé de blanchiment de la pâte à papier par le chlore humide. Enfin, comme nous l'avons déjà vu depuis les années 1960, il est utilisé dans l'industrie du chlore—soude comme substrat d'anodes de type DSA^{®126 127. 128}. Il est également utilisé sous forme d'anodes (Titanode[®], Heraeus) dans la protection cathodique des structures enfouies. Cependant, dans les acides minéraux concentrés, le titane se dissout très rapidement dès la température ambiante.

— Le **zirconium et ses alliages** permettent, étant donné leur résistance à la fois aux acides et aux bases concentrées d'être employés dans un grand nombre de procédés¹²⁹. Ils sont employés dans l'industrie nucléaire sous forme d'alliages exempt de hafnium du type Zircaloy[®] comme gaine de combustible dans les réacteurs de la filière à eau pressurisée. Les alliages Zircadyne[®] (Teledyne Wah Chang) sont couramment utilisés comme matériau des équipements. Néanmoins dans l'acide sulfurique à 80% m/m et bouillant le zirconium se dissout très rapidement.

— le **niobium**^{130. 131} **et ses alliages** sont des matériaux relativement chers et dont la résistance à la corrosion est inférieure à celle du zirconium dans de nombreux milieux. Cependant, les bonnes propriétés diélectriques de son oxyde protecteur Nb₂O₅ en font un bon matériau de substrat d'anode pour la protection

* Leur très grande réactivité explique qu'ils soit utilisés (e.g. Ti, Zr, Ta) dans les tubes électroniques comme *Getter* pour piéger les traces d'oxygène ou d'azote et maintenir ainsi un vide très poussé.

cathodique des structures lorsque les conditions sont sévères : fortes concentrations en ions chlorures, densités de courant anodique élevées. Ces anodes appelées Protectodes® sont fabriquées par Heraeus.

— le **tantale**^{132, 133, 134} est employé malgré son coût élevé à l'état massif comme matériaux de structure dans la fabrication d'équipements devant fonctionner dans des procédés pour lesquels aucune corrosion n'est tolérée. En effet, la résistance chimique du tantale¹³⁵ est très nettement supérieure à celle des autres métaux réfractaires examinés précédemment.

Le **Tableau 1–12**, résume le comportement vis à vis de divers agents corrosifs des métaux réfractaires les plus répandus dans les équipements pour le Génie Chimique (e.g. Ti, Zr, Nb, Ta) et de l'iridium, qui sert ici de référence.

<i>Métal</i>						
<i>Milieu corrosif</i>	<i>Titane</i>	<i>Zirconium</i> 136	<i>Hafnium</i>	<i>Niobium</i> 137	<i>Tantale</i> 138	<i>Iridium</i>
• HCl 37% à 60°C	Faible (>1250)	Excellente (<25)	Excellente (<25)	Faible (250)	Excellente (<2. 54)	Excellente (<2. 54)
• H ₂ SO ₄ 80% à ébullition	Faible (>1250)	Faible (> 500)	Faible (> 500)	Faible (5000)	Excellente (<2. 54)	Excellente (<2. 54)
• HNO ₃ 70% à ébullition	Bonne (<125)	Excellente (<25)	Excellente (<25)	Excellente (<25)	Excellente (<2. 54)	Excellente (<2. 54)
• KOH 50% à ébullition	Faible (2700)	Excellente (<25)	Excellente (<25)	Faible (>300)	Faible (>300)	Excellente (<2. 54)
• H ₂ O ₂ 30% à ébullition	Faible	Excellente (≈ 0)	Excellente (≈ 0)	Faible (500)	Excellente (<2. 54)	Excellente (<2. 54)
• H ₂ C ₂ O ₄ 10% à ébullition	Faible (>1250)	Excellente (<25)	Excellente (<25)	Faible (1250)	Excellente (<2. 54)	Excellente (<2. 54)
• Eau régale (3 HCl :1 HNO ₃) à ébullition	Excellente (0)	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Excellente (<25)	Excellente (<2. 54)	Excellente (<2. 54)
• HF 10% à 25°C	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Excellente (<2. 54)
• Acides minéraux (avec 200 ppm d'anions F ⁻)	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Faible (>1250)	Faible (>500)	Faible (>500)	Excellente (<2. 54)

Tableau 1–12: Résistance à la corrosion du Ti, Zr, Hf, Nb, Ta et de Ir dans divers milieux corrosifs¹³⁹
[vitesse de corrosion généralisée exprimée en µm/an (pour convertir les µm/an en mil per year (mpy) diviser par 25.4)]

La résistance à la corrosion du tantale est voisine de celle des métaux platinoïdes comme l'iridium; pour cette raison on compare souvent son inertie chimique à celle du verre borosilicaté.

La résistance exceptionnelle du tantale à la corrosion est une conséquence de son caractère de métal valve très prononcé¹⁴⁰. En effet, l'oxyde protecteur Ta₂O₅ qui se forme spontanément lors de l'oxydation du métal possède des propriétés très singulières comparée à celle des autres oxydes de métaux réfractaires (e.g.

TiO₂, ZrO₂, HfO₂, Nb₂O₅). C'est un oxyde de structure amorphe, très adhérent au métal et dont l'épaisseur très faible (de l'ordre de 1 à 4 nm) ne progresse plus après sa formation. Cet oxyde possède de très bonnes caractéristiques isolantes ce qui explique que l'oxyde soit utilisé comme matériau diélectrique dans les supercondensateurs électrolytiques. Enfin, l'oxyde Ta₂O₅ est très stable chimiquement puisqu'il persiste dans des milieux même fortement dépourvus d'oxygène. Les seules limitations à l'emploi du tantale proviennent donc de réactifs qui empêchent ou ralentissent la formation de cette barrière. Il s'agit en particulier du fluor, de l'acide fluorhydrique et des ions fluorures, des persulfates et carbonates alcalins fondus, du trioxyde de soufre et a fortiori de l'acide sulfurique fumant, des bases fortes concentrées et de l'ammoniac. Néanmoins, lorsqu'il est polarisé cathodiquement le métal est fragilisé par l'hydrogène électrolytique.

En raison de sa résistance à la corrosion, le tantale est donc un métal incontournable dans les procédés industriels qui utilisent des acides forts (e.g. ac. sulfurique, nitrique, chlorhydrique, bromhydrique) concentrés et chauds.

Afin d'obtenir une vue d'ensemble qualitative des domaines d'emploi des divers matériaux métalliques protecteurs évoqués jusqu'à présent, le schéma suivant d'après Hunkeler¹⁴¹ représente l'étendue des domaines d'immunité de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des conditions réductrices et oxydantes. Ce schéma qualitatif confirme la place privilégiée du tantale comme matériau "universel" de protection contre la corrosion en milieu agressif et montre que la comparaison de son inertie avec celle du verre est justifiée.

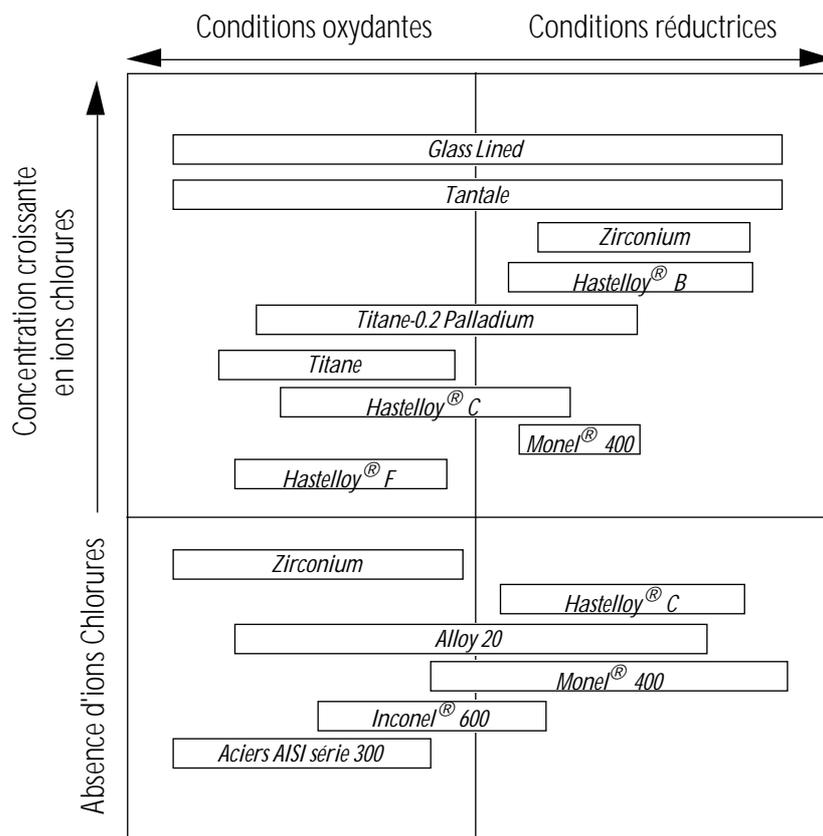


Figure 1-3 : Domaine d'utilisation des principaux matériaux anticorrosion

1.4.2.1 Le choix du tantale massif

Nous venons de voir que la résistance chimique du tantale, à de nombreux milieux corrosifs, s'apparente à celle des métaux platinoides ou du verre. Certaines caractéristiques de l'élément tantale et de ses autres homologues sont rassemblées dans le **Tableau 1-13** en annexe, pour les autres propriétés, il sera utile de se reporter à certains ouvrages très documentés^{142, 143, 144}

Propriétés à 298K (sauf mention contraire)	Titane	Zirconium	Hafnium	Niobium	Tantale
Symbole [CARN] [UNS]	Ti [7440-32-6] [R50250]	Zr [7440-67-7] [R60702]	Hf [7440-58-6] [R02001]	Nb [7440-03-1] [R04210]	Ta [7440-25-7] [R05200]
Propriétés atomiques ¹⁴⁵					
Numéro atomique Z	22	40	72	41	73
Masse atomique relative A_r ($^{12}\text{C}=12$)	47.88	91.224	178.49	92.90638	180.9479
Structure électronique	[Ar] 3d ² 4s ²	[Kr] 4d ² 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Électronégativité χ_a (Pauling)	1.54	1.33	1.3	1.6	1.5
Travail de sortie W_s /eV	3.45	3.64	3.8	4.01	4.12
Coef. abs. mass. CuK_{α_1} μ/ρ /cm ² .g ⁻¹	208	143	159	153	166
Propriétés nucléaires ¹⁴⁶					
Sect. efficace neutrons therm. σ /barn	6.1	0.184	104	1.15	20.5
Nombre d'isotopes (isomères inclus)	13	25	33	31	28
Propriétés cristallographiques ¹⁴⁷					
Système cristallin (phase α)	hc	hc	hc	cc	cc
Groupe d'espace (Hermann-Mauguin)	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc	Im3m	Im3m
Paramètres réticul. directs /pm [293 K]	a = 295.11 c = 468.43	a = 323.21 c = 514.77	a = 319.46 c = 505.10	a = 329.86	a = 330.29
Temp. trans phase $\alpha \nabla \beta$ /K	1156	1136	2050	inexistante	?
Propriétés mécaniques (État recuit)					
Masse volumique ρ /kg.m ⁻³	4 540	6 506	13 310	8 570	16 654
Module d'Young E /GPa [300K]	120.2	97.1 (Poly)	137	104.9 (Poly)	185.7 (Poly)
Module de cisaillement G /GPa	45.6	36.5 (Poly)	56	37.5	69.2
Module de compressibilité K /GPa	108.4	89.8 (Poly)	109	170.3 (Poly)	196.3 (Poly)
Dureté Brinell HB	120	77		80	45
Limite d'élasticité convent. $R_{e0.2}$ /MPa	241	207		255	
Résistance à la traction R_m /MPa	331	379	445	365	345
Allongement après rupture Z /%	30	16		26	40
Coefficient de Poisson ν	0.340	0.380	0.260	0.397	0.342
Propriétés Électriques ¹⁴⁸ [293K]					
Résistivité électrique $\rho/10^{-8} \Omega.m$	42.0	42.1	33.08	15.0	13.15
Propriétés thermiques ^{149, 150, 151}					
Température de fusion T_f /K	1933	2125	2503	2741	3269
Température d'ébullition T_e /K	3560	4650	5470	5015	5698
Conductivité therm. $\lambda/W.m^{-1}.K^{-1}$ [293K]	21.9	22.6	22.3	53.7	57.5
Coef. expansion linéaire $\alpha/10^{-6} K^{-1}$	8.35	5.78	5.9	7.1	6.6
Capacité massique $c_p/J.kg^{-1}.K^{-1}$	536.30	250.57	144.00	265.86	150.7
Enthalpie molaire fusion $\Delta H_f/kJ.mol^{-1}$	18.8	20.96	25.9	26.8	36.6
Enthalpie molaire vapor. $\Delta H_v/kJ.mol^{-1}$	425.11	573.5	571.25	689.9	732.8
Enthalpie molaire sublim. $\Delta H_s/kJ.mol^{-1}$	469.4	610.08	618.46	726.20	778.6
Prix (P/FF.kg ⁻¹)	570	1800	8150	2700	3700

Tableau 1–13 : Principales propriétés physico–chimiques des cinq métaux réfractaires utilisés comme substrat dans l'élaboration des anodes [298 K].

En plus de son excellente résistance à la corrosion, le tantale une bonne conductivité thermique et électrique ainsi qu'une limite d'élasticité favorables à son utilisation pour la fabrication d'équipements de Génie Chimique¹⁵². Ces atouts supplémentaires le rapprochent de nombreux métaux alliages et oxydes servant comme matériaux d'anodes industrielles¹⁵³.

Une excellente conductivité électrique comparée à certains métaux usuels (e.g. aciers, titane, zirconium), explique son emploi fréquent en association avec le niobium déjà cité comme substrat d'anodes en tantale massif platinées¹⁵⁴ en remplacement du titane¹⁵⁵ (Heraeus) dans les installations de protection cathodique en milieu marin lorsque les densités de courant anodique locales sont très élevées (2 à 20 kA.m⁻²) ou encore comme substrat d'anode de type DSA[®] dans des procédés électrochimiques nécessitant des conditions extrêmes¹⁵⁶ : densité de courant élevée, haute température, acides concentrés, comme par exemple l'électrolyse de solutions de bromures.

Sa bonne conductivité thermique en fait un matériau de choix lorsque la résistance à la corrosion doit être associée à une bonne transmission de chaleur par conduction. C'est une des raisons pour laquelle il entre dans la fabrication de composants pour le transfert de chaleur en milieu corrosif (e.g. échangeurs de chaleurs, gaine de thermoplongeur).

Sa bonne limite d'élasticité lui permet d'être utilisé lorsqu'une certaine rigidité mécanique est requise comme par exemple pour la construction des disques de rupture, de pale d'agitateur.

Toutes ces caractéristiques font du tantale¹⁵⁷ un matériau exceptionnel qui est employé dans les cas les plus extrêmes ou lorsqu'aucune contamination des produits n'est tolérable. Dans certains cas particuliers, ce sont les alliages de tantale comme les KBI[®]-6, -10,¹⁵⁸ -40 (Cabot) ou le T-111 et le T-222 qui sont choisis. Les trois premiers alliages, qui contiennent respectivement 2.5% de tungstène, 10% de tungstène ou 40% de niobium, sont utilisés en raison de leurs bonnes caractéristiques mécaniques et une meilleure résistance contre la corrosion dans l'acide sulfurique pour l'alliage KBI[®]-10.

1.4.2.2 Les revêtements de tantale

Actuellement la plupart des équipements industriels en tantale proposés par les fournisseurs spécialisés (e.g. Degussa, Danfoss, Cabot, NRC) sont fabriqués à partir de plaques de métal massif de 0.75 mm d'épaisseur¹⁵⁹. Cependant, le tantale massif présente deux inconvénients majeurs : une masse volumique élevée associée à un coût prohibitif. C'est la raison pour laquelle il est économiquement avantageux de l'utiliser à l'état de couche mince sur un substrat ordinaire. Danzig et al.¹⁶⁰ ont montré qu'une couche de tantale très fine (100 µm) assure une parfaite protection du substrat aussi bien en corrosion simple que sous une polarisation anodique de 2V/ECS durant 1000 heures. Certains équipements sont donc réalisés actuellement à partir d'une plaque de métal usuel (e.g. acier, cuivre) recouvert d'une fine couche de tantale¹⁶¹. A titre de comparaison, le prix de revient du métal brut contenu dans une couche mince de 100 micromètres d'épaisseur sur une surface de un mètre carré de divers revêtements protecteurs est donnée dans le **Tableau 1-14**.

<i>Métal</i>	<i>Coût</i> ^{162, 163, 164, 165} ($P/FF.kg^{-1}$)	<i>Masse volumique</i> ¹⁶⁶ ($\rho/kg.m^{-3}$) [293K]	<i>Prix dépôt 100 μm</i> ($P/FF.m^{-2}$)
<i>Titane</i>	570	4 540	259
<i>Ti–0.2 Pd</i>	1 239	4 540	563
<i>Zirconium</i>	1 800	6 506	1170
<i>Niobium</i>	2 700	8 570	2313
<i>Tantale</i>	3 700	16 654	6162
<i>Hafnium</i>	8 150	13 310	8660
<i>Iridium</i>	24 700	22 560	55723
<i>Platine</i>	93 100	21 450	199700

Tableau 1–14 : Comparaison du coût de divers revêtements anticorrosion.

Les revêtements plus économiques que celui de tantale (e.g. Ti, Zr, Nb) ne résistent pas dans les milieux fortement corrosifs tels que l'acide sulfurique concentré et chaud, en revanche, parmi les revêtements présentant d'excellentes garanties de protection (e.g. Pt, Ir), les dépôts de tantale sont très nettement les plus économiques.

Les techniques de revêtement (*coating*, ou *cladding methods*), disponibles¹⁶⁷ à l'heure actuelle pour déposer ces couches minces de tantale, sont nombreuses. Le paragraphe qui suit est consacré à une analyse rapide de toutes ces techniques.

1.4.3 Les techniques de dépôt de tantale

1.4.3.1 Les caractéristiques générales des dépôts

L'utilisation d'une couche mince de métal, déposée sur un substrat métallique ordinaire, doit offrir tous les avantages liés aux propriétés superficielles du métal déposé (e.g. résistance à la corrosion, dureté, etc.), en évitant les inconvénients représentés par le prix du métal sous sa forme massive compte tenu de la faible épaisseur du revêtement déposé le plus souvent de l'ordre de la dizaine de micromètres. Cela permet une certaine diversité quant au choix du substrat qui peut être un métal usuel présentant de nombreux avantages économiques et techniques (e.g. coût peu élevé, faible masse volumique, usinage aisé, etc.). A titre d'exemples de métaux usuels pouvant servir de substrat, il est possible de citer : les aciers, l'aluminium, le cuivre, le nickel, le titane, etc.

Ainsi, en plus des revêtements protecteurs, les applications des revêtements métalliques sont multiples¹⁶⁸, toutefois on trouve toujours à la base le même principe¹⁶⁹ : élaborer un matériau composite dont les propriétés de surface sont différentes de celles du substrat¹⁷⁰.

Ce paragraphe sera consacré à une brève analyse comparative des différentes techniques utilisables pour réaliser un revêtement de tantale.

Pour déposer des couches minces métalliques nous disposons de quatre types de techniques¹⁷¹ : (i) mécaniques, (ii) physiques, (iii) chimiques, et (iv) électrochimiques.

Le choix précis d'une technique d'élaboration de couches minces dépend d'un certain nombre de critères qui sont : la nature du matériau à déposer, la vitesse de dépôt souhaitée, les limitations imposées par le substrat (e.g. géométrie, dimension, température, compatibilité), la qualité et l'adhésion du dépôt sur le substrat, le "throwing power"^{*}. Mais il est aussi important de considérer l'aspect économique : la disponibilité et l'amortissement de l'appareillage, le coût des produits.

D'une manière générale, la formation du dépôt métallique final se décompose en trois étapes : (i) production de(s) espèce(s) à déposer, (ii) transport de(s) espèce(s) de la source vers le substrat, (iii) dépôt sur le substrat et croissance cristalline du revêtement qui peuvent être séparées ou simultanées, selon le type de procédé utilisé pour effectuer le dépôt.

1.4.3.2 Les techniques mécaniques

Les techniques de revêtements métalliques protecteurs, décrites ici, sont simples d'exécution ce qui explique en partie la raison pour laquelle elles sont très répandues chez les équipementiers de Génie Chimique.

1.4.3.2.1 Le doublage

Dans la technique de doublage (*Loose lined construction*), le tantale, qui est préparé séparément sous forme de plaques ou de feuilles, est appliqué directement sur les pièces à protéger par insertion en force, sans assurer de liaisons physiques, avec le métal sous-jacent. Cette technique est très économique et largement répandue dans la fabrication de conduite ou de pièces de formes simples. L'épaisseur du revêtement est comprise entre 0.38 et 0.76 mm ce qui est largement suffisant pour lutter contre la corrosion. Il est néanmoins possible d'améliorer cette technique par soudure du revêtement au substrat (*weld overlay*).

Bien que très économique en main d'oeuvre, le doublage en tantale possède de sérieux inconvénients : (i) les pièces ne conviennent pas pour servir sous vide, (ii) la disjonction des deux métaux exclut ce type de pièce pour des services en pression et en température, (iii) le transfert thermique, d'une part, et électrique, d'autre part, s'effectuent très mal étant donné la présence constante d'un film d'air entre le revêtement et le substrat, (iv) l'inspection et le contrôle de la dégradation du revêtement sont très difficiles, (v) l'épaisseur du revêtement dépasse de loin les 100 µm nécessaires et suffisants pour assurer une excellente protection du substrat, ce qui implique l'utilisation de quantités de tantale importantes qui annulent l'économie réalisée sur la main d'oeuvre.

1.4.3.2.2 Le colaminage

Le colaminage (*Roll-bonding*) est une technique mécanique d'assemblage de deux métaux grâce à l'application d'une contrainte de compression grâce à deux rouleaux en acier spécial parfois combinée avec un chauffage (*Hot-rolling*). Il est possible d'interposer un matériau intermédiaire (*filler metal*) de façon à assurer une excellente liaison. Dans cette technique, une bonne ductilité du métal protecteur est essentielle pour obtenir un revêtement adhérent et sans défauts. Par conséquent, le tantale doit être obtenu très pur, car de faibles teneurs d'impuretés interstitielles (e.g. C, H, N, O) ont un effet catastrophique sur le comportement mécanique du métal lors de la déformation. De manière à favoriser la déformation plastique du matériau, il est possible d'effectuer le colaminage à haute température. Néanmoins, la température requise pour le tantale (1000°C) oblige de travailler sous une atmosphère inerte (e.g. Ar) de manière à éviter l'oxydation ou la nitruration du métal qui forment à sa surface un film très tenace et fragile. Cet impératif interdit donc d'effectuer le colaminage du tantale dans l'air¹⁷². De façon à prévenir l'oxydation du métal lors du colaminage à chaud, certains auteurs ont préconisé de travailler sous vide¹⁷³. Les dépôts de tantale obtenus grâce à cette

^{**} Le terme anglo saxon "throwing power" désigne l'aptitude d'une technique de couche mince à revêtir des objets de formes compliquées et qui présentent des surfaces peu accessibles. Une traduction possible pourrait être : pouvoir de pénétration ou pouvoir couvrant.

technique possèdent une épaisseur voisine de 1.5 mm. Dans certains cas spéciaux, des revêtements de tantale sur acier incorporant une couche intermédiaire de 0.25–0.38 mm en élastomère ont été obtenus.

1.4.3.2.3 Le revêtement par détonation

Le revêtement par détonation (*explosively cladding*¹⁷⁴, *explosion bonding* ou *explosion welding*), est une technique moderne de revêtement mécanique dans laquelle l'énergie libérée par la détonation d'un explosif brisant¹⁷⁵ est contrôlée pour obtenir une liaison métallurgique forte entre deux ou plusieurs métaux analogues ou antagonistes¹⁷⁶. Contrairement à la technique précédente aucun matériau intermédiaire n'est nécessaire pour augmenter la liaison et aucun chauffage externe n'est appliqué. Le revêtement par détonation est équivalent à une soudure à froid ou soudure—pression par opposition à la soudure classique qui nécessite la fusion (*Fusion welding*). Lors du procédé la liaison est obtenue grâce à une très haute pression résultant de la collision des deux plaques projetées l'une contre l'autre par la détonation. L'aire des surfaces amenées en contact s'échelonne depuis quelques centimètres carrés à plusieurs mètres carrés. Les limitations de cette technique sont les suivantes : (i) stockage et manutention d'explosifs dangereux, (ii) lorsqu'il existe une grande différence de densité entre les deux métaux à souder une jonction de très bonne qualité est difficile à réaliser et la méthode requiert alors l'emploi d'un matériau intermédiaire, (iii) le recouvrement de pièces de formes et de géométrie complexes est impossible étant donné l'obstacle que celles—ci représente à la progression de l'onde de choc, (iv) la préparation et l'assemblage n'est pas automatisable et nécessite en outre une main d'oeuvre spécialisée considérable, (v) enfin, l'épaisseur des revêtements est de quelques millimètres ce qui ne présente aucun avantage par rapport à l'utilisation de tantale sous sa forme massive¹⁷⁷.

1.4.3.2.4 La métallisation

Les techniques de revêtement par projection thermique ou métallisation (*Thermal spraying methods*) sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles (e.g. aéronautique, industrie automobile). Le revêtement est obtenu par projection de gouttelettes de métal fondu qui sont transportées par un gaz vecteur comprimé jusqu'à la pièce à recouvrir. Les gouttelettes de métal liquide sont obtenues par la fusion de la poudre du métal. Initialement, la granulométrie des particules de poudre est comprise entre 10 et 125 µm. Les particules sont transportées par un gaz inerte (e.g. argon) jusqu'à la source de chauffage. La chaleur entraîne la fusion du métal et les fines gouttelettes sont ensuite projetées sur la pièce. Lors de la collision, les gouttes se solidifient et s'écrasent pour former des couches successives.

Les sources de chauffage disponibles sont les suivantes : la flamme oxy—acétylène (2800°C), la détonation (3000°C), l'arc électrique (4000°C), et parfois un plasma haute fréquence (5000°C) ou un Laser (10 000°C). Dans le cas particulier du tantale, étant donné son point de fusion élevé et sa forte affinité pour l'oxygène et l'azote, seule une source fournissant une très haute température associée à une atmosphère totalement inerte sont adaptées pour le dépôt. Par conséquent, seules les techniques comme l'*arc—spraying*, le *plasma—spraying* ou le *detonation gun*, effectué avec précautions dans une atmosphère protectrice sont préconisées. A titre d'exemple, la technique dite *detonation gun* (Union Carbide) consiste à projeter des gouttes de métal à l'aide d'un pistolet alimenté en continu par un mélange tonnant oxygène—acétylène d'une part, et par de la poudre métallique véhiculée par de l'argon d'autre part. C'est l'ignition périodique du mélange détonnant qui assure la fusion du métal. Ensuite l'onde de choc résultant de l'explosion assure la projection du métal en fusion sur la pièce. La vitesse de collision élevée des gouttes de métal assure une liaison métal—substrat d'excellente qualité.

Ces techniques fournissent des dépôts adhérents. Néanmoins, leur structure de type mosaïque incorporant certains défauts (e.g. traces d'oxydes, lacunes) nécessite une épaisseur importante (env. 1 mm) pour protéger le substrat contre la corrosion. Cette forte épaisseur implique des quantités prohibitives de métal d'apport. Le coût élevé du procédé *detonation gun* cumulé avec la grande quantité de tantale nécessaire pour produire un revêtement assurant une bonne protection rend cette technique inadaptée pour la réalisation d'un substrat d'anode.

En conclusion, les techniques mécaniques de revêtements métalliques, en dépit d'une simplicité d'exécution, possèdent de sérieux inconvénients : (i) elles nécessitent des quantités de tantale massif importantes, (ii) elles ne sont pas adaptées aux revêtements de substrats présentant des formes géométriques complexes (e.g. grille, métal déployé) compatibles avec leur utilisation en anode. (iii) Elles nécessitent des équipements lourds ainsi qu'une main d'oeuvre spécialisée et enfin, (iv) sauf dans le cas du colaminage, la préparation et l'assemblage des pièces n'est pas automatisable.

1.4.3.3 Les techniques physiques

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD, *Physical Vapor Deposition*) permettent de réaliser un revêtement sous pression réduite et à basse température, typiquement de 50 à 500°C. Cette caractéristique rend possible le revêtement sur des pièces prêtes à l'emploi (e.g. trempées, revenues, usinées)¹⁷⁸ de couches de quelques micromètres. Il en résulte que les variations dimensionnelles au cours du traitement sont faibles et pratiquement limitées à celles dues à l'épaisseur du dépôt. Les deux méthodes de PVD les plus appropriées dans le cas d'un dépôt de tantale sont présentées :

1.4.3.3.1 L'évaporation sous vide

Le principe de l'évaporation sous vide (*Vacuum deposition*) obéit au schéma suivant : dans une enceinte placée sous vide très poussé (10^{-2} à 10^{-6} Pa), des vapeurs du métal à déposer sont produites par chauffage d'une source contenant le métal, puis les atomes libres du métal se condensent sur le substrat cible maintenu à une température plus basse. La technique de chauffage de la source dans le cas du dépôt de tantale est effectué par bombardement électronique (*Electron beam melting*). En effet, l'évaporation du tantale sous vide nécessite une température supérieure à 3350°C en raison du point de fusion élevé du métal (2996°C) afin d'obtenir une tension de vapeur de 13.33 Pa¹⁷⁹. La vitesse de dépôt qui peut atteindre $75 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ associée à un montage simple rendent cette technique attrayante à l'échelle du laboratoire.

Cependant les dépôts de tantale obtenus conduisent à des revêtements denses mais assez souvent peu adhérents et surtout très peu épais (5 μm) ce qui s'avèrent insuffisant dans la protection du substrat contre la corrosion. D'autre part, un autre inconvénient de cette technique résulte de son caractère directionnel; seules les surfaces situées face à la source sont accessibles par les vapeurs métalliques ce qui exclut le recouvrement de pièces de formes complexes.

La faible épaisseur du revêtement de tantale, le mauvais pouvoir couvrant associé à des conditions de vide poussé difficiles à réaliser dans des installations industrielles devant produire des pièces de grandes dimensions font que cette technique est inadaptée pour la réalisation d'une couche protectrice de tantale sur des équipements industriels.

1.4.3.3.2 La pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique (*Cathodic sputtering*)¹⁸⁰ est le suivant : dans une enceinte contenant un gaz rare, le plus souvent de l'argon, sous une basse pression (1 à 10^{-2} Pa), une décharge électrique est produite par application d'une différence de potentiel de plusieurs kilovolts entre la cathode (cible de métal à déposer) et une anode (substrat à revêtir). Dans ces conditions, l'argon est ionisé et produit une décharge lumineuse entre les électrodes. Les cations d'argon accélérés par le champ électrostatique bombardent la cathode, avec une énergie comprise entre 0.1 et 10 keV. Sous l'impact des cations d'argon incidents, des atomes de métal cible sont éjectés par transfert de quantité de mouvement et viennent se déposer à l'anode. L'énergie des atomes pulvérisés est de quelques eV soit environ 10 fois l'énergie d'un atome évaporé à 1000°C. Ceci se traduit par une augmentation notable de l'adhérence des dépôts obtenus par pulvérisation par rapport à ceux réalisés par la technique d'évaporation sous vide.

De même que l'évaporation sous vide, ce procédé est adapté au revêtement par différents types de matériaux mais ne permet pas le recouvrement de substrat de forme géométrique complexe. La méthode est applicable au dépôt de tantale; cependant en raison d'une vitesse de recouvrement trop faible (2 $\mu\text{m}/\text{h}$)¹⁸¹

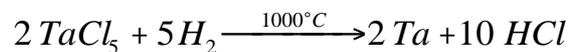
associé à une épaisseur souvent limitée à quelques micromètres, elle ne présente que peu d'intérêt pour la protection d'un substrat.

En conclusion, l'emploi des techniques physiques présente l'avantage par rapport aux techniques mécaniques décrites précédemment de déposer une très faible épaisseur de métal sur le substrat et donc de fournir des revêtements économiques. Cependant, cette limitation de l'épaisseur du dépôt de l'ordre de quelques micromètres est insuffisante pour garantir l'immunité du substrat, de plus les conditions opératoires sont difficilement compatibles avec des installations industrielles ce qui écarte ces techniques pour l'obtention de dépôts protecteurs de tantale.

1.4.3.4 Le dépôt chimique en phase vapeur

Dans la technique de dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*), le dépôt est réalisé par réduction chimique par l'hydrogène ou le méthane d'un composé gazeux du métal à déposer à la surface du substrat. La température de décomposition se situe généralement entre 600°C et 1050°C.

En particulier, le revêtement de tantale par CVD est obtenu par réduction du pentachlorure de tantale par l'hydrogène selon le schéma réactionnel suivant:



Les conditions expérimentales proposées par Spitz et al.¹⁸² sont les suivantes : une température du substrat comprise entre 1000 et 1100°C, une atmosphère réactive composée d'un mélange de TaCl_5 et d'hydrogène en excès, le pentachlorure de tantale est obtenu par chloration *in situ* par passage de chlore sur de la tournure de tantale chauffée. Le mélange de gaz réactif est effectué avant l'introduction dans le four où s'effectue la réduction.

Les vitesses de dépôt obtenues sont généralement de l'ordre de 1–10 $\mu\text{m}/\text{min}$ ¹⁸³. La plupart du temps l'adhérence du dépôt de tantale est améliorée par l'interposition d'un métal intermédiaire comme le cuivre ou le titane. Cet intermédiaire est nécessaire dans le cas où le substrat est constitué par de l'acier au carbone. En effet, en son absence, il y a formation avec le carbone contenu dans l'acier de carbure de tantale matériau fragile et peu adhérent dans la zone de jonction. Les dépôts de tantale obtenus ainsi par CVD sont adhérents, non poreux et caractérisés par une excellente résistance contre la corrosion.

Le procédé de revêtement de tantale par CVD présente cependant un certain nombre d'inconvénients : (i) l'adhérence est souvent mauvaise en l'absence de métal intermédiaire, (ii) la structure et l'adhérence du dépôt étant très sensible à la température du substrat si ce dernier présente une géométrie complexe, il est très difficile d'obtenir la même température sur l'ensemble de la pièce à recouvrir, (iii) la structure et l'épaisseur du dépôt dépend également du débit gazeux au voisinage du substrat, il est difficile de le contrôler dans le cas de pièces de géométrie compliquée, (iv) la nécessité d'adapter le réacteur à la forme et aux dimensions du substrat à traiter, (v) synthèse du sel halogéné sur le site même du four, (vi) des coûts d'équipements très élevés, (vii) la perte d'une quantité importante de tantale qui se dépose sur les parois du réacteur, (viii) la nuisance causée par les produits de la réaction (e.g. HCl) qui doivent être piégés en sortie.

Le procédé de dépôt de tantale par CVD est développé industriellement par certaines firmes américaines et britanniques comme General Technology, Allbright and Wilson¹⁸⁴, Ultramet et Fansteel¹⁸⁵ dans le cas de tube de thermoplongeur^{186, 187}. Les applications de ces revêtements concernent essentiellement la protection contre la corrosion des tubulures d'échangeurs de chaleur, de l'intérieur de vannes ou des conduites servants à véhiculer des liquides corrosifs et chauds.

1.4.3.5 Les techniques électrochimiques

La technique de dépôt d'un revêtement métallique par électrolyse ou galvanoplastie¹⁸⁸ utilise la réduction électrochimique du cation de ce métal présent dans un électrolyte convenablement choisi. Cette

technique permet d'obtenir un dépôt d'épaisseur connue avec précision grâce au contrôle de la quantité d'électricité fournie.¹⁸⁹

Les méthodes galvanoplastiques industrielles utilisent le plus souvent des milieux aqueux (e. g. Zn, Cu, Ni), mais le domaine d'électroactivité restreint du milieu les rend inopérantes lorsqu'il s'agit de déposer des métaux fortement électropositifs. En effet, lorsque la cathode est portée à des potentiels fortement négatifs la réaction électrochimique de réduction du proton qui correspond au dégagement d'hydrogène devient prépondérante et utilise la majeure partie du courant de réduction. Il y a eu des tentatives concernant le tantale et le niobium qui n'ont pas connu de réussite. Les dépôts électrochimiques de tantale en milieu aqueux étaient généralement très fins (épaisseur inférieure à 2 μm) et de très mauvaise qualité (poudre)¹⁹⁰.

Les milieux organiques contenant un électrolyte support malgré un large domaine d'électroactivité ne sont pas utilisés en raison de leur faible conductivité électrolytique, ce qui augmente fortement les pertes par chute ohmique.

En revanche, les milieux de sels fondus sont appropriés étant donné le large domaine d'électroactivité du couple solvant—soluté¹⁹¹ et leur bonne conductivité électrique pour le dépôt de nombreux métaux réfractaires¹⁹² (e.g. Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Outre les deux propriétés déjà évoquées, citons les autres caractéristiques favorables de ces électrolytes¹⁹³ :

- cinétique rapide des réactions électrochimiques car les constantes de vitesses sont favorisées par la température élevée,
- rendement faradaique de l'électrolyse voisin de 100%,
- adhérence des dépôts favorisée par le décapage des substrats par les sels fondus et/ou phénomène d'inter—diffusion métal/substrat,
- solubilité des espèces électroactives élevée ce qui permet d'opérer avec des concentrations de soluté importantes,
- possibilité d'utiliser des densités de courant élevées,
- recouvrement important de la surface à traiter par le métal déposé,
- application à de nombreux substrats métalliques,

D'une manière générale, il est possible de distinguer deux types de procédé pour effectuer les dépôts par électrolyse ignée : (i) le dépôt cohérent, et (ii) le dépôt allié par métalluration.

Le procédé d'obtention du **dépôt cohérent** (*Electroplating process*), c'est à dire un dépôt compact et dense, consiste à effectuer une électrolyse dans les conditions opératoires classiques. Pour cela, on opère à courant contrôlé, c'est à dire en mode intensiostatique avec un montage simple à deux électrodes : une anode soluble du métal à déposer, une cathode (substrat) sur laquelle s'effectue le dépôt.

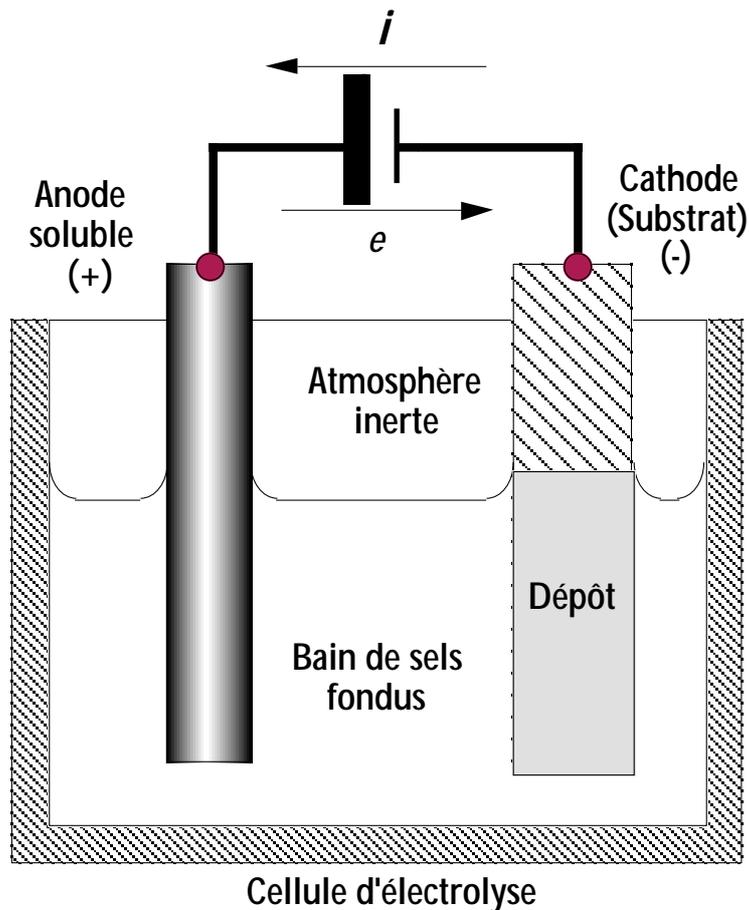
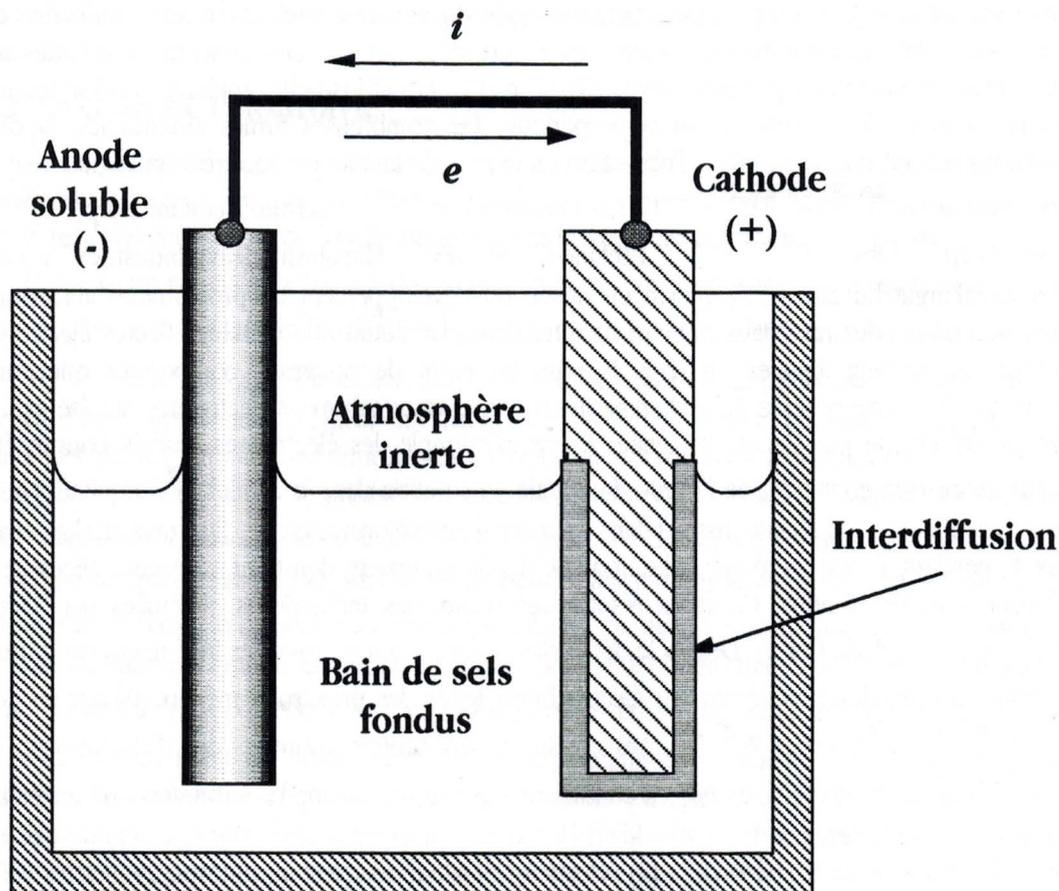


Figure 1-4 : Schéma de principe du dépôt par électrolyse

Les principales caractéristiques de ce type de procédé sont les suivantes: (i) la concentration dans le bain de l'espèce électroactive est maintenue constante par la dissolution de l'anode, (ii) la cinétique de dépôt est déterminée par le transport des espèces électroactives à l'électrode, (iii) d'une manière générale, il n'y a pas de limitation d'épaisseur du dépôt, si ce n'est l'apparition de dendrites qui augmentent la rugosité et éventuellement peuvent provoquer des courts circuits lorsque la distance inter électrodes est étroite.

La formation de couche d'alliage par **métalluration** (*Metalliding Process, Electrolytic Cementation, Surface alloying, Diffusion coating*) en milieu de sels fondus est un procédé dans lequel les ions du métal sont amenés à la surface du substrat où ils sont réduits à l'état d'alliage métallique avec le métal du substrat¹⁹⁴
¹⁹⁵ ¹⁹⁶. Néanmoins, ce procédé est viable à condition qu'à la température du dépôt il y ait possibilité de diffusion intermétallique. Il existe deux façons de procéder pour obtenir un alliage de surface par la technique de métalluration :

(1) la première méthode, la plus simple, consiste à relier l'électrode du métal à déposer (anode) avec l'électrode du métal servant de substrat (cathode) de manière à former une chaîne galvanique (pile) (cf. **Figure 1-5**). Dès le court-circuit établi, une réaction rédox dans laquelle le métal le plus électropositif est oxydé à l'anode, pour donner des cations qui seront réduits ensuite à la cathode pour former un alliage de surface avec le substrat. Afin que la pile fonctionne dans le bon sens, le métal à déposer doit posséder un potentiel standard d'électrode plus négatif que le substrat sur lequel il doit se déposer. Par conséquent, dans cette première méthode, on remarque que le procédé par *metalliding* ne nécessite aucune intervention extérieure, car il est auto-entretenu par la tension électrique de la pile ainsi formée, la densité de courant dépend des vitesses de diffusion et est comprise entre quelques dixièmes et 100–200 mA.cm⁻².



Cellule de métalluration

Figure 1-5 : Schéma de principe du dépôt par métalluration

(2) la couche d'alliage peut être également obtenue en deux étapes (i) la première étape est une électrolyse de durée limitée, au cours de laquelle le substrat est recouvert par une couche de métal massif, (ii) après arrêt de l'électrolyse, le métal déposé maintenu plusieurs heures à température élevée dans le bain diffuse dans le substrat. La validité de ce procédé étant fonction de la possibilité d'interdiffusion des deux atomes métalliques dans le domaine de température où il est réalisé (entre 800 et 1100°C), son application est par conséquent limitée. Les couches d'alliages obtenues sont uniformes, compactes, non poreuses, sans dendrites ni collerettes. Ces couches une fois stabilisées sont constituées par des solutions solides ou des composés intermétalliques, etc. Les pionniers dans ce domaine sont Cook^{197, 198, 199, 200} et Ilyushchenko et al.²⁰¹. La compréhension du mécanisme dans le cas particulier du tantale et du niobium sur substrat nickel a été donnée par les travaux récents de Taxil et al.^{202, 203, 204}

En conclusion, les dépôts de métaux réfractaires obtenus en Electrochimie ignée présentent d'une part un aspect uniforme et compact, d'autre part dans certains cas ils peuvent former un alliage de surface par inter-diffusion entre le métal substrat et celui déposé, ce qui augmente l'adhérence du dépôt formé. Comme la CVD cette technique s'avère intéressante pour élaborer des revêtements protecteurs.

1.4.4 Les dépôts de tantale par électrochimie ignée

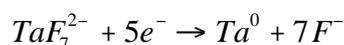
1.4.4.1 Historique du dépôt de tantale en sels fondus

Le développement du dépôt électrochimique de tantale en milieu de sels fondus est intimement lié à celui plus large des autres métaux réfractaires. Les premiers essais de réduction électrochimique en milieu igné datent de 1931²⁰⁵. D'ailleurs le procédé s'est développé considérablement jusqu'à être un moment donné, le

seul procédé industriel en usage. L'Électrochimie ignée du tantale a subi un essor considérable durant la période 1950–1965. Les nombreuses références répertoriées sur ce sujet concernent soit des travaux à caractère plus fondamental (e.g. mécanisme), soit des recherches industrielles appliquées qui se traduisent par un grand nombre de brevets durant cette période. De nombreuses firmes américaines, japonaises et européennes se sont impliquées dans l'obtention de dépôts de tantale par Électrochimie ignée (e.g. General Electric, Norton Co.^{206, 207, 208, 209, 210, 211}, Union Carbide Corp.^{212, 213}, Horizon Titanium Corp.^{214, 215, 216, 217, 218, 219}, Timax Corp.²²⁰, Ciba Ltd.^{221, 222, 223, 224}, Péchiney²²⁵, SOGEV²²⁶, Mitsubishi Heavy Industries²²⁷). Cet intérêt pour la métallurgie du tantale s'explique en raison du développement de programmes aéronautiques et spatiaux nécessitant des matériaux hautement réfractaires, de l'étude de certaines filières électronucléaires employant des métaux liquides ou dans la mise au point de nouveaux composants miniatures pour l'électronique. De cette période de recherche intense, une vaste gamme d'électrolytes ont été essayés pour l'extraction du tantale par électrolyse ignée. A titre d'exemple, les électrolytes étudiés pouvaient être aussi différents qu'un bain contenant de l'oxyde de tantale en solution dans la cryolithe²²⁸ jusqu'au bain réalisé à partir de pentafluorure de tantale dissous dans un mélange de chlorures ou des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Cependant, il s'est avéré que l'obtention de dépôts compacts, denses et adhérents, nécessite l'emploi des fluorures alcalins fondus. Ce choix résulte des recherches industrielles effectuées par Senderoff et Mellors²²⁹ (Union Carbide Corp.). Depuis le début des années soixante, ces deux ingénieurs ont entrepris une étude exhaustive du dépôt cohérent par électrochimie ignée des principaux métaux réfractaires (e.g. Zr²³⁰, ZrB₂²³¹, Nb^{232, 233}, Ta²³⁴, Mo et W^{235, 236}). Les conditions opératoires optimales ont d'ailleurs fait l'objet de brevets^{237, 238}. Dans les revendications, les conditions opératoires étaient les suivantes : (i) un bain de sels constitué du mélange ternaire LiF–NaF–KF (FLiNaK) de composition eutectique incorporant une fraction massique de 15 à 40 % de soluté K₂TaF₇, (ii) l'électrolyse était effectuée sous atmosphère inerte à 800°C, avec une densité de courant cathodique de 40 mA.cm⁻². D'autres conditions optimales pour le dépôt de tantale furent proposées plus tard par Balikhin²³⁹ et al.²⁴⁰. Dans ces travaux, l'électrolyse est conduite dans le bain LiF–NaF–30% K₂TaF₇ à 800°C, sous une densité de courant cathodique de 60 mA.cm⁻². Les dépôts de tantale, dont l'épaisseur est de 150 µm, sont obtenus sur un substrat de cuivre ou d'acier; ils sont denses, compacts, et caractérisés par une dureté Vickers de 110–120 HV.

Le mécanisme électrochimique de réduction des cations Ta (V) en milieu de fluorures alcalins a été souvent discuté; une revue de l'ensemble des mécanismes dans ces milieux a été effectuée par Polyakova et al.²⁴¹

Taxil et al.²⁴² ont montré que dans les fluorures alcalins fondus à 800°C le mécanisme de réduction en une seule étape est le suivant :



D'une manière générale, la réaction électrochimique obéit à la loi de Faraday et le rendement en courant est voisin de 100%.

Les avantages du procédé utilisant les sels fondus pour le dépôt de tantale sont : l'obtention d'un métal très pur par électroraffinage (procédé à anode soluble), le décapage du substrat par le bain ce qui permet d'obtenir une meilleure adhérence du dépôt, un rendement faradaïque de 100%. Néanmoins, à l'inverse du dépôt par CVD, le support doit être conducteur électrique et avoir un point de fusion supérieur à celui de la température de travail.

Pour les travaux qui nous concernent, cette technique permet le revêtement en métaux réfractaires des aciers de construction^{243, 244}, la fabrication directe de plaques de métal réfractaire jusqu'à un centimètre d'épaisseur a été commercialisée pour le tantale²⁴⁵. Balikhin a proposé une technique simple²⁴⁶ permettant d'obtenir des dépôts cohérents de tantale sur cuivre ayant des épaisseurs importantes (1–2 mm). La formation

de dendrites était évitée grâce à une étape de polissage électrochimique anodique à chaque fois que le dépôt atteignait 100 μm .

1.4.4.2 Le choix de l'électrolyte

De nombreux sels fondus ont été utilisés comme solvants. Leur choix dépend des critères suivants : faible tension de vapeur, bas point de fusion, conductivité ionique élevée, faible viscosité, large domaine d'électroactivité, faiblement corrosif, facile à purifier, et coût réduit.

D'une façon générale, la plupart des halogénures minéraux satisfont à l'ensemble de ces critères²⁴⁷. Parmi les nombreux composés étudiés²⁴⁸, les chlorures et les fluorures de lanthanides (e.g. La, Ce), de métaux alcalins (e.g. Li, Na, K, Rb, Cs) et de métaux alcalino-terreux (e.g. Be, Mg, Ca, Sr, Ba)²⁴⁹ sont les plus adaptés pour servir d'électrolyte fondu. De plus, en l'absence de traces d'oxygène et d'humidité, ces sels engendrent des bains très stables. En effet, les fluorures et les chlorures fondus sont très sensibles aux traces d'eau et d'oxygène. En présence d'eau, il se produit une réaction violente avec formation de fluorure d'hydrogène qui corrode rapidement les matériaux de la cellule²⁵⁰. En présence d'oxygène, les anions fluorure forment des anions complexes qui réagissent avec les cations de basse valence du métal et produisent un film polymérique protecteur à la surface de la cathode. Cette pellicule inhibe fortement la formation d'un dépôt adhérent²⁵¹. Les bains à base de fluorures alcalins fondus sont préférés pour le dépôt électrolytique de métaux réfractaires. En effet, les fluorures alcalins possèdent des propriétés physico-chimiques adaptées au dépôt de ces métaux^{252 253}. Ils possèdent un point de fusion relativement bas, notamment lorsqu'ils sont utilisés sous forme de mélange de composition eutectique, leur tension de vapeur est également faible. D'autre part, les anions fluorure qui sont des ligands à champ fort, exercent un excellent pouvoir de complexation sur les cations des métaux de transition. Cette forte complexation stabilise les valences élevées du métal dans le bain et évite les équilibres de dismutation qui peuvent intervenir lors du processus cathodique. Enfin, les bains de fluorures alcalins fondus sont dotés de fortes propriétés décapantes sur les couches d'oxydes métalliques. Ce décapage évite la présence d'un film d'oxyde à la surface de la cathode. Ces deux dernières propriétés sont de sérieux avantages dans l'obtention de dépôts de tantale compacts, denses et adhérents au substrat. En revanche, la facilité avec laquelle les fluorures alcalins dissolvent les couches d'oxydes protectrices à la surface d'un métal représente un inconvénient lorsqu'il s'agit de sélectionner de bons matériaux pour les contenir, ce point sera détaillé au paragraphe suivant.

Dans la pratique, seuls les fluorures alcalins tels que ceux de lithium, sodium, potassium sont largement utilisés, en mélange eutectique, soit de composition ternaire (LiF—NaF—KF appelé FLiNaK), ou binaire (LiF—NaF, LiF—KF, NaF—KF). L'hygroscopicité élevée du KF, prohibe son emploi et le plus souvent c'est le mélange eutectique de composition binaire LiF—NaF qui est choisi pour les applications industrielles.

Dans le bain, le tantale se trouve sous la forme de l'ion complexe²⁵⁴ TaF_7^{2-} . Le sel de tantale utilisé comme soluté peut être soit du pentafluorure de tantale(V), de formule brute TaF_5 soit de l'heptafluorotantalate(V) de potassium de formule K_2TaF_7 .

1.4.4.3 Le choix des matériaux

La sélection des matériaux de construction inertes dans les bains de fluorures fondus a été évoqué dans des travaux antérieurs^{255 256}. Les matériaux résistant à l'action des fluorures fondus sans conditions particulières sont peu nombreux. Il s'agit essentiellement des métaux de la mine du platine (e.g. Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) et de leur alliages, des autres métaux nobles (e.g. Ag, Au), les diverses variétés allotropiques du carbone (e.g. diamant, graphite, carbone pyrolytique, carbone vitreux, etc.)²⁵⁷ ainsi que les variétés polymorphiques du nitrure de bore BN (e.g. fritté, pyrolytique, variétés cubique : borazon). En dehors du graphite et du carbone vitreux, le coût très élevé de ces matériaux prohibe leur emploi dans les installations pilotes ou industrielles. Par ailleurs en raison de sa porosité ouverte non négligeable (1—4%) le graphite présente l'inconvénient à long terme de s'imprégner de sels et donc de se désagréger superficiellement. La

formation de paillettes de graphite provoque alors des courts circuits entre les électrodes car, en raison de leur faible densité (1.4–1.8) elles flottent à la surface de l'électrolyte. De plus la présence de carbone dans le bain entraîne la formation, à l'intérieur dans le dépôt de carbures de tantale (e.g. TaC et Ta₂C) qui rendent le métal très fragile. Quant au carbone vitreux, lorsqu'il est usagé, il présente des amorces microscopiques de dévitrification qui le rendent très sensible aux chocs thermiques ainsi qu'aux fortes contraintes mécaniques intervenant lors de la cristallisation du bain. Fort heureusement, il existe certains matériaux usuels qui en l'absence de traces d'eau et d'oxygène résistent à ces milieux. Ces matériaux sont des métaux purs comme le cuivre, le nickel et le molybdène, ou des alliages complexes comme l'acier doux, les aciers inoxydables, les alliages Ni—Cr—Fe comme l'Inconel 600[®] ou des cupro—nickels comme le Monel[®] 400 et K—500 résistent à ces milieux.

Par conséquent, en l'absence de traces d'eau et d'oxygène, le nickel ou le cuivre peuvent être choisis avantageusement, car ils sont faciles à usiner et ce sont des matériaux économiques.

1.4.4.4 L'installation

Un avantage important du dépôt électrolytique en sels fondus en plus de la qualité des dépôts obtenus réside dans la simplicité de l'installation²⁵⁸. Les éléments de base servant à la conception d'une installation d'électrochimie ignée sont les suivants : (i) un four à résistance qui permet de maintenir l'électrolyte en fusion à la température de 800–1200°C. (ii) La cellule d'électrolyse, qui contient le creuset, n'est pas en contact direct avec le bain. Par conséquent, elle est construite en alliage réfractaire (e.g. Hastelloy[®]X). (iii) Le sas qui est fermé par une vanne à glissière permet d'introduire la cathode sans contaminer l'atmosphère inerte. (iv) Le raccordement entre le sas et la tête de cellule est assuré par deux brides creuses à circulation d'eau froide; ce qui permet de maintenir une température basse compatible avec le matériau du joint d'étanchéité. Tous les composants et les matériaux du système sont rigoureusement sélectionnés de manière à assurer une parfaite étanchéité du système à haute température même sous vide primaire. (v) L'atmosphère inerte régnant à l'intérieur de la cellule est assurée par un balayage d'argon de haute pureté. (vi) Les électrodes sont maintenues grâce à des barres de nickel qui servent aussi d'amenées de courant. Les tiges sont isolées de l'ensemble grâce à des gaines d'alumine. Enfin, le courant électrique est fourni par un redresseur de tension.

Cette simplicité dans la conception d'un réacteur électrochimique pour les hautes températures se retrouve depuis le laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle. Une installation de type pilote conçue, construite et utilisée au laboratoire pour le présent travail de recherche est présentée en détail dans le prochain chapitre relatif aux techniques expérimentales.

1.4.5 Conclusion

En Électrochimie industrielle, la sélection d'un substrat inerte pour la réalisation d'anode de type DSA[®] pour le dégagement d'oxygène en milieu acide est un problème incontournable mais souvent difficile à résoudre en matière de coût, en particulier, lorsque les électrolytes employés sont des milieux fortement corrosifs. Parmi les quelques matériaux aux performances intéressantes, il a été montré que le tantale en raison de la présence d'un film d'oxyde protecteur convient très bien pour des conditions sévères de fonctionnement. Sous polarisation anodique et dans ces milieux, la vitesse de corrosion reste souvent inférieure à 2.5 µm/an ce qui assure une longévité raisonnable aux anodes. En plus de son excellente inertie chimique, le tantale possède également une bonne tenue mécanique, une bonne conductivité électrique et thermique ce qui le range dans le domaine des matériaux pour les industries de pointe. Néanmoins, le coût prohibitif du métal à l'état massif associé à une masse volumique élevée interdit son usage courant à l'échelle industrielle. Néanmoins, un substrat usuel recouvert d'un dépôt de tantale qui assure sa protection contre la corrosion est une solution attrayante. Parmi les nombreuses techniques de revêtements métalliques décrites, celles qui garantissent un revêtement protecteur contre la corrosion sont : le revêtement par détonation (*explosion clad*), la CVD et l'électrochimie en sels fondus. La première des techniques produit un dépôt épais (1 mm) nécessitant de grandes quantités de métal, seules les deux dernières techniques permettent d'obtenir des revêtements économiques de faible épaisseur (100 µm). En revanche, l'électrochimie en sels fondus a

rarement dépassé le stade pilote alors que la CVD a été développée industriellement pour la réalisation d'équipement de Génie Chimique. Néanmoins, le dépôt en sels fondus possède de nombreux avantages par rapport à son concurrent : un contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, une installation simple, une vitesse de dépôt élevée (100 $\mu\text{m}/\text{h}$) ainsi qu'un excellent pouvoir couvrant. Cette technique a donc été retenue pour l'élaboration d'anode à partir d'un substrat usuel recouvert de tantale.

1.5 Références

- ¹ Mills, I., and Cvitas, T., (eds.) *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2th ed., IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- ² Kuhn, A. T. (ed.), *Electrochemistry of Lead*, Academic Press, London, 1977.
- ³ Gonzalez—Dominguez, J. A., Peters, E., and Dreisinger, D. B., The refining of lead by the Betts process, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 189—202.
- ⁴ Gopal, R., and Gibbons, D. W., Report of the Electrolytic Industries for the Year 1993, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 2918—2933.
- ⁵ Pletcher, D., *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, New York, 1982, pp. 152—171.
- ⁶ Couper, A.M., Pletcher, D., and Walsh, F. C., Electrode materials for electrosynthesis, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 837—865.
- ⁷ Goodenough, J. B., and Longo, J. M., *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite related Compounds*, Springer—Verlag, Berlin, 1970.
- ⁸ Carcia, P. F., Shannon, R. D., Bierstedt, P. E., and Flippen, R. B., *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 174.
- ⁹ Tilak, B. V., Sarangapani, S. and Weinberg, N. L. in *Treatise of Electroorganic Synthesis*, Part. I, Weinberg, N. L., (ed.), Interscience, New York, 1974, pp.7.
- ¹⁰ Faraday, Sir M., *Chemical Manipulations*, London, 1827 (Traduction française de M. Maiseau, M. Bussy, Paris, 1927).
- ¹¹ Howe (ed.), *Bibliography of the Platinum Metals*, Baker and Co., Newark, 1949.
- ¹² Dreyman, E. W., Precious metal anodes : states of the art, *Mater. Prot. Perform.*, **11** (1972) 17—20.
- ¹³ Cailleret, L. and Collardeau, E., Recherches sur la condensation des gaz de l'électrolyse par les corps poreux et en particulier les métaux de la famille du platine, *C.R. Acad. Sc.*, 1894, pp. 830.
- ¹⁴ Foerster, F., and Piguët, A., Zur Kenntnis des anodischen Sauerstoffentwicklung, *Z. Elektrochem.*, **14** (1908) 107.
- ¹⁵ Newbery, E., Chlorine overvoltage, *J. Chem. Soc.*, **119** (1921), 483.
- ¹⁶ Stevens, R. H., Platinum—plated tungsten electrode for electroplating, electrometallurgy and lighting, U.S. Pat. 1 077 827, 1 077 894 and 1 077 920, 1913.
- ¹⁷ De Nora, O., Brit. Pat., 902 023, 1962.
- ¹⁸ Hoffmann, W., *Lead and Lead Alloys*, Springer—Verlag, Berlin, 1960.
- ¹⁹ Mao, G. W., Larson, J., and Rao, G. P., Effect of small additions of tin on some properties of lead 4.5% antimony alloys, *J. Inst. Metal*, **97** (1969) 343—350.
- ²⁰ Rhoda, R. N., *Trans. Inst. Met. Finish.* **36** (1952) 82.

- ²¹ Rosenblatt, E. F., and Cohn, J. G., U.S. Pat., 2 719 797, 1955.
- ²² Tirrel, C. E., U.S. Pat., 3 117 023, 1964.
- ²³ Cotton, J. B., Anodic polarization of titanium, *Chem. Ind.*, **3** (1958) 492—493.
- ²⁴ Cotton, J. B., The corrosion resistance of titanium, *Chem. Ind.*, **3** (1958) 640—646.
- ²⁵ Millington, J. P., Brit. Pat., 1 373 611, 1974.
- ²⁶ Beer, H. B., Brit. Pat., 855 107, 1958.
- ²⁷ Cotton, J. B., Brit. Pat., 877 901, 1958.
- ²⁸ Cotton, J. B., Platinum—faced titanium for electrochemical anodes. A new electrode material for impressed current cathodic protection, *Platinum Metals Review*, **2** (1958) 45—47.
- ²⁹ Muller, P., and Spiedel, H., New forms of platinum—tantalum electrodes, *Metall.*, **14** (1960) 695—696.
- ³⁰ Schleicher, H. W., Electrodes for electrolytic processes, Brit. Pat., 941 177, 1963.
- ³¹ Whiting, K. A., Cladding copper articles with niobium or tantalum and platinum outside, U.S. Pat., 3 156 976, 1964.
- ³² May, J. E., and Haley, A. J., Electroplating with auxiliary platinum—coated tungsten anodes, U.S. Pat., 3 505 178, 1970.
- ³³ Hayfield, P. C. S., and Jacob, W. R., Platinum/Iridium—coated titanium anodes in brine electrolysis, in M. O. Coulter (ed.), *Modern Chlor—Alkali Technology*, Chap. 9, Ellis Horwood, London, 1980, pp. 103—120.
- ³⁴ Cotton, J. B., Williams, E. C., and Barber A. H., Brit. Pat., 877 901, 1958.
- ³⁵ Anderson, E. P., U.S. Pat., 2 998 359, 1961.
- ³⁶ Adamson, A.F., Lever, B. G., and Stones, W. F., Production of hypochlorite by direct electrolysis of sea water. Electrode materials and design of cells for the process, *J. Appl. Chem.*, **13** (1963) 483—495.
- ³⁷ Rakov, A. A., Veselovskii, V. I., Kasatkin, E.V., Potapova G. F., and Sviridon, V. V., Use of a titanium electrode coated with titanium—platinum alloy in the electrochemical synthesis of oxidizing agents, *Zh. Prikl. Khim.*, **50** (1977) 334—338.
- ³⁸ Angell, C. H., and Deriaz, M. G., Brit. Pat., 885 819, 1960.
- ³⁹ Angell, C. H., and Deriaz, M. G., Brit. Pat., 984 973, 1960.
- ⁴⁰ Taylor, J. F., *J. Opt. Soc. Amer.*, **18** (1929) 138.
- ⁴¹ Hopper, R. T., *Ceramic Industry*, June 1923.
- ⁴² Kuo, C. Y., Electrical applications of thin films produced by metallo—organic deposition, *Solid State Technol.*, **17** (1974) 49—55.
- ⁴³ Beer, H. B., U.S. Pat., 3 096 272, 1963.

- ⁴⁴ Bianchi, G., De Nora, V., Gallone, P., and Nidola, A. U.S. Pat., 3 616 445, 1971.
- ⁴⁵ Bianchi, G., De Nora, V., Gallone, P., and Nidola, A., Valve metal electrode with valve metal oxide semi-conductive face, U.S. Pat., 3 948 751, 1976.
- ⁴⁶ Bianchi, G., De Nora, V., Gallone, P., and Nidola, A., U.S. Pat. Appl., 778 736, 1968.
- ⁴⁷ H. B. Beer, Z. Afrik. Pat., ZA 662 667, 1966.
- ⁴⁸ H. B. Beer, Z. Afrik. Pat., ZA 680 034, 1968.
- ⁴⁹ H. B. Beer, U.S. Pat., 3 214 110, 1966.
- ⁵⁰ H. B. Beer, U.S. Pat., 3 632 498, 1972.
- ⁵¹ H. B. Beer, U.S. Pat., 3 711 385, 1973.
- ⁵² H. B. Beer, U.S. Pat., 3 751 291, 1973.
- ⁵³ Nidola, A., in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Trasatti, S., (ed.), Part B, Chap. 11, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp. 627–659.
- ⁵⁴ De Nora, O., Nidola, A., Trisoglio, G., and Bianchi, G., Brit. Pat., 1 399 576, 1973.
- ⁵⁵ Comninellis, Ch., and Vercesi, G. P., Characterization of DSA[®]—type oxygen evolving electrodes : choice of a coating, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 335–345.
- ⁵⁶ Gorodtskii, V. V., Tomashpol'skii, Yu. Ya., Gorbacheva, L. B., Sadovskaya, N. V., Percherkii, M. M., Erdokimov, S. V., Busse—Machukas, V. B., Kubasov, V. L., and Losev, V. V., *Elektrokhimiya*, **20** (1984) 1045.
- ⁵⁷ Emsley, J., *The Elements*, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford, 1991.
- ⁵⁸ L'Usine Nouvelle, n° 2542, Jeudi 28 Mars au Mercredi 03 Avril 1996.
- ⁵⁹ Nidola, A., in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Trasatti, S., (ed.), Part B, Chap. 11, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp. 627–659.
- ⁶⁰ Boudart, M., Two—steps catalytic reactions, *AIChE J.*, **18** (1972) 465–478.
- ⁶¹ Boudart, M., Catalysis by supported metals, *Advan. Catalyst. Relat. Subject*, **20** (1969), 153–166.
- ⁶² Butler, J., A. V., The mechanism of electrolytic processes. I The anodic oxidation of some metals of the platinum group, *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936) 427–435.
- ⁶³ Sabatier, P., Hydrogenation and deshydrogenation by catalysis, *Ber.*, **44** (1911) 1984–2001.
- ⁶⁴ Hoare, J. P., in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Bard, A. J. (ed.), Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974, pp. 191.
- ⁶⁵ Conway, B. E., and Salomon, M., *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 1599.
- ⁶⁶ Bockris, J'O. M., Kinetics of activation—controlled consecutive electrochemical reactions : anodic evolution of oxygen, *J. Chem. Phys.*, **24** (1956) 817–827.

- ⁶⁷ Krasil'shchikov, A. I., *Zh. Fiz. Khim.*, **37** (1963) 273.
- ⁶⁸ Kokhanov, G. N., Anganova, R. A., and Milova, N. G., *Electrokhimiya* **8** (1972) 862.
- ⁶⁹ Kokhanov, G. N., and Baranova, N. G., Effect of pH on the anodic generation of oxygen on lead dioxide and on platinum, *Electrokhimiya* **8** (1972) 864–866.
- ⁷⁰ Burke, L. D., Murphy, O. J., O'Neill, J. F., and Venkatesan, S., *J. C. S. Faraday I*, **73** (1977) 1659.
- ⁷¹ Damjanovic, A. in *Modern Aspect of Electrochemistry*, Bockris J.O'M. and Conway, B. E. (eds.), Vol. 5, Butterworths, London, 1969, pp. 369.
- ⁷² Mraz, R., and Krysa, J., Long service life IrO₂/Ta₂O₅ electrodes for electroflotation, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 1262–1266.
- ⁷³ Atanasoski, R. T., Nikolic, B. Z., Jaksic, M. M. and Despic, A. R., *J. Appl. Electrochem.*, **5** (1975) 159.
- ⁷⁴ Trasatti, S., and Lodi, G., Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Trasatti, S., (ed.), Part B, Chap. 10, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp. 544.
- ⁷⁵ Lodi, G., Sivieri, E., De Battisti, A., and Trasatti, S., *J. Appl. Electrochem.*, **8** (1978) 135.
- ⁷⁶ Pourbaix, M., *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C*, Gauthier Villars & Cie, Paris, 1963.
- ⁷⁷ Manoharan, R., and Goodenough, J. B., *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 19–26.
- ⁷⁸ Yeo, R. S., Orehotsky, J., Visscher, W., and Srinivasan, S., *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1900–1904.
- ⁷⁹ Damjanovic, A., Dey, A., and J.O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 791.
- ⁸⁰ Iwakura, C. Fukuda, K., and Tamura, H., *Electrochim. Acta*, **21** (1976) 501.
- ⁸¹ Iwakura, C. Fukuda, K., and Tamura, H., *J. Electrochem. Soc. of Japan*, **45** (1977) 135.
- ⁸² Miles, M. H., Yuang, H.Y., and Srinivasan, S., *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1931.
- ⁸³ Miles, M.H., and Srinivasan, S., *Electrochimica Acta*, **23** (1978) 521.
- ⁸⁴ Pohl, J. P., and Richert, H., Electrochemistry of Lead Dioxide, in Trasatti, S., (ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A*, Chap 4, Elsevier, Amsterdam, 1980, pp. 183–220.
- ⁸⁵ Ness, P., *Electrochim. Acta*, **12** (1967) 161.
- ⁸⁶ Carr, J. P, and Hampson, N. A., *Chem. Rev.*, **72** (1967) 679.
- ⁸⁷ De Nora, O., Brit. Pat., 902 023, 1962.
- ⁸⁸ Rolewicz, J., Comninellis, Ch., Plattner, E., and Hinden, J., Récent développement d'électrodes du type métal support—dépôt catalytique, *Chimia*, **42** (1988) 75–79.
- ⁸⁹ Karavasteva, M., and Karaivanov, St., Electrowinning of zinc at high current density in the presence of some surfactants, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 763–765.

- ⁹⁰ De Nora, O., Bianchi, G., Nidola, A., Trisoglio, G., Anodic materials for oxygen evolution, U.S. Pat. 3 878 083, 1975.
- ⁹¹ Comninellis, Ch., and Vercesi, G. P., Characterization of DSA[®]—type oxygen evolving electrodes : choice of a coating, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 335—345.
- ⁹² Loucka, T., The reason for the loss of activity of titanium anodes coated with a layer of ruthenium dioxide and titanium dioxide, *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977) 211—214.
- ⁹³ Savall, A., L'électrosynthèse organique, in *Électrochimie 92, L'Actualité Chimique*, Numéro Spécial, Janvier 1992.
- ⁹⁴ Vercesi, G. P., Rolewicz, J., and Comninellis, Ch., Characterization of DSA—type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Thermochim. Acta*, **176** (1991) 31—47.
- ⁹⁵ Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Anodes pour procédés électrolytiques, French Pat. 1 516 524, Mar. 8, 1968.
- ⁹⁶ Jeffes, J. H. E., DSA[®] anodes with tantalum coated steel, Brit. Pat., 1 355 797, 1974.
- ⁹⁷ Holker, K. U., and Chapman, R. D., Evaporation of metal onto the inner surfaces of hollow apparatus, such as conduit tubes, valves, pumps etc., Ger. Offen. 2 312 712, 1973.
- ⁹⁸ Denton, D. A., and Hayfield, P. C. S., Electrolytic process, Eur. Pat. A0 383 412, 1990.
- ⁹⁹ Kumagai, N., Jikihara, S., Samata, Y., Asami, K., Hashimoto, K., The effect of a sputter—deposited tantalum intermediate layer on durability of IrO₂—coated titanium electrodes for oxygen evolution, *Proc. Hawaii Meet. ISE. Honolulu*, Hawaii, 16—21, 1993.
- ¹⁰⁰ Woldman, N. E., *Woldman's Engineering Alloys*, 6th. ed., R. C. Gibbons (eds.), ASM, Metals Park, OH., 1979.
- ¹⁰¹ Bringas, J. E., (Ed.), *The Metals Black Book, Vol.1, Ferrous Metals*, 2nd. ed., CASTI Publishing, Edmonton, Canada, 1995.
- ¹⁰² Bringas, J. E., (Ed.), *The Metals Red Book, Vol.2, Nonferrous Metals*, CASTI Publishing, Edmonton, Canada, 1995.
- ¹⁰³ Krisher, A. S. & W. Siebert, O., Materials of construction, in Perry, R. E. & Green, D. W. (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw—Hill, New York, 1984, pp. 23—1 to 23—66.
- ¹⁰⁴ McDowell, D. W., Handling mineral acids, *Chem. Eng.*, **11** (1974) 118—123.
- ¹⁰⁵ Colombier, L., Steels and alloys which resist corrosion at high temperatures, *Métaux (Corrosion—Inds.)*, **30** (1955) 294—303.
- ¹⁰⁶ Hughson, R. V., High—nickel alloys for corrosion resistance, *Chem. Eng.*, **83** (1976) 125—136.
- ¹⁰⁷ Hoffmann, W., *Lead and Lead Alloys*, Springer—Verlag, Berlin, 1960.
- ¹⁰⁸ Mao, G. W., Larson, J. G. & Rao, P., Effect of small additions of tin on some properties of lead 4.5% antimony alloys, *J. Inst. Metal.*, **97** (1969) 343—350.
- ¹⁰⁹ Schleicher, H. W., Electrodes for electrolytic processes, Brit. Pat., 941 177, 1963.

- ¹¹⁰ Duval, C., *Platine*, in Pascal, P. (Ed.), *Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIX : Ru—Os—Rh—Ir—Pd—Pt*, Masson & Cie, Paris, 1958, pp. 725—741.
- ¹¹¹ Lunge G. & Naville J., *Traité de la Grande Industrie Chimique, Tome I. Acide Sulfurique et Oléum*, Masson & Cie, Paris, 1879.
- ¹¹² Webster, R. T., Niobium in industrial applications, *Refractory metals and their industrial applications*, ASTM STP 849, R.E. Smallwood (Ed.), ASTM, Philadelphia, 1984, pp. 18—27.
- ¹¹³ Yau, T.—L. & Bird, K. W., Manage Corrosion with Zirconium, *Chem. Eng. Prog.*, **91** (1995) 42—46.
- ¹¹⁴ Miller, G. L., Tantalum—its manufacture and chemical uses, *Brit. Chem. Eng.*, **1** (1956) 152—157.
- ¹¹⁵ Cardonne, S. M., Kumar, P., Michaluk, C. A. & Schwartz, H. D., Tantalum and its alloys, *Int. J. Refr. Metals & Hard Mater.*, **13** (1995) 187—194.
- ¹¹⁶ Burns, R. H., Shuker, F. S., Jr. & Manning, P. E., Industrial applications of corrosion resistant tantalum, niobium, and their alloys, *Refractory metals and their industrial applications*, ASTM STP 849, Smallwood, R.E. (Ed.), ASTM, Philadelphia, 1984, pp. 50—69.
- ¹¹⁷ Pastonesi, G., Use of metallic materials and corrosion in the chemical industry, *Metallurgia Ital.*, **46** (1953) 37—41.
- ¹¹⁸ Sherwood, E. M., Materials of construction : Zr, Hf, Mo, Nb, Ta, Re, Cr, *Ind. Eng. Chem.*, **49** (1957) 1612—1617.
- ¹¹⁹ Bayley, K. J., and Kay, V. B., Fabrication of titanium, tantalum, and zirconium for chemical plants, *Chem. Process. Eng.*, **49** (1968) 79—81.
- ¹²⁰ Yau, T. L., and Bird, K. W., Know which reactive and refractory metals work for you, *Chem. Eng. Progr.*, **88** (1992) 65—69.
- ¹²¹ Smallwood, R. E., Use of refractory metals in Chemical Process Industries, in *Refractory metals and their industrial applications*, ASTM STP 849, Smallwood, R.E., (ed.), ASTM, Philadelphia, 1984, pp. 106—104.
- ¹²² Frost, B. R. T., *Nuclear Fuels Elements : Design, Fabrication and Performance*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- ¹²³ Hooper, W. H. L., New metals in the oil industry. II Tantalum and niobium, *Petroleum.*, **21** (1958) 313—315.
- ¹²⁴ Geld, I., Cathodic protection anode with sections replaceable underwater, U.S. Pat. 3 718 570, 1973.
- ¹²⁵ Bayley, K. J., Kay, V. B., Fabrication of titanium, tantalum, and zirconium for chemical plants, *Chem. Process. Eng.*, **49** (1968) 79—81.
- ¹²⁶ Beer, H. B., Electrode coated with platinum metal oxide and operating it, Neth. Appl., 6 606 302, 1966.
- ¹²⁷ Beer, H. B., Versatile electrode, Neth. Appl., 6 800 834, 1968.
- ¹²⁸ Kolb, J. M. and O'Leary, K. J., Dimensionally stable anode coated with platinum—group metal oxides, Ger. Offen., 2 331 949, 1974.

- ¹²⁹ Yau, T.—L., and Bird, K. W., Manage Corrosion with Zirconium, *Chem. Eng. Prog.*, **91** (1995) 42—46.
- ¹³⁰ Boehni, H., Corrosion behavior of various rare metals in aqueous acid solutions with special consideration of niobium and tantalum, *Schweiz Arch. Angew. Wiss. Tech.*, **33** (1967) 339—363.
- ¹³¹ V. V. Andreeva; A. I. Glukhova; S. N. Donstsov; I.S. Moiseeva; I. V. Mel'nikova, Resistance to corrosion, electrochemical and mechanical properties, and microstructures of alloys of the niobium—tantalum system, *Inst. Fiz. Khim.*, 178—190, 1966.
- ¹³² Fox, F. G., Tantalum as a corrosion—resistant material, *Corrosion Prevent and Control*, **5** (1958), 44—48.
- ¹³³ Hampel, C. A., Extraction, chemistry, and applications of tantalum in the chemical industry, *Trans. Am. Inst. Mining, Met., Petrol. Engrs.*, (1956) 97—101.
- ¹³⁴ Hampel, C. A., Tantalum makes some products feasible, *Ind. Eng. Chem.*, **48** (1956) 1979—1981.
- ¹³⁵ Burns, R. H., Shuker, F. S., Jr., Manning, P. E. Industrial applications of corrosion resistant tantalum, niobium, and their alloys, in *Refractory metals and their industrial applications*, ASTM STP 849, Smallwood, R.E., (ed.), Philadelphia, 1984, pp. 50—69.
- ¹³⁶ Hampel, C. A., Corrosion resistance of titanium, zirconium and tantalum used for chemical equipment, *Corrosion*, **17** (1961) 9—17.
- ¹³⁷ Bishop, C. R., Corrosion test at elevated temperatures and pressures, *Corrosion*, **19** (1963) 308t—314t.
- ¹³⁸ Technical Note on KBI[®]—Tantalum, Cabot Performance Material Company, 1994.
- ¹³⁹ Wortly, J. P. A., Corrosion resistance of titanium, zirconium, and tantalum, *Corrosion Prevent. Control.*, **10** (1963), 21—26.
- ¹⁴⁰ Fairbrother, F., *Chemistry of Niobium and Tantalum*, Elsevier, New York, 1963.
- ¹⁴¹ Hunkeler, F. J., Properties of tantalum for applications in the chemical process industry, in *Refractory Metals and their Industrial Applications*, ASTM STP 849, Smallwood, R.E., (ed.), ASTM, Philadelphia, 1984, pp. 28—49.
- ¹⁴² Miller, G. L., *Tantalum and Niobium*, Academic Press, New York, 1959.
- ¹⁴³ Droegkamp, R. E., Schussler, M., Lambert, J. B., and Taylor, D. F., Tantalum and tantalum compounds, in *Kirk—Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 22, Wiley—Intersciences, New York, 1984, pp. 541—564.
- ¹⁴⁴ Sisco, F. T., and Epreman, E. (eds.), *Columbium and Tantalum*, John Wiley and Son's, New York, 1963.
- ¹⁴⁵ Weast, R. C. (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th. ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 1989—1990, pp. E-152 — E-204.
- ¹⁴⁶ Lederer, M., and Shirley, V.S., *Table of Isotopes*, 7th. ed., John Wiley and Son's, New York, 1978.
- ¹⁴⁷ Emsley, J., *The Elements*, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford, 1991, pp. 5—6.
- ¹⁴⁸ Electrical Resistivity of The Elements, in R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989—1990, pp. F—146 to F—147.

- ¹⁴⁹ Thermal Properties of Pure Metals, in R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., CRC Press, Boca Raton Florida, 1989—1990, pp. D—186.
- ¹⁵⁰ Commercial Metals and Alloys : Miscellaneous Properties, in R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., CRC Press, Boca Raton Florida, 1989—1990, pp. D—187.
- ¹⁵¹ Heats of Melting, Vaporization, and Sublimation and Specific Heat at Various Temperatures of the Elements and Inorganic Compounds, in J. A. Dean (ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th. ed., McGraw—Hill, New York, 1992, pp. 6.107—6.133.
- ¹⁵² Burns, R. H., and Kumar, P., Conquer corrosion in Harsh environments with tantalum, *Chem. Eng. Progr.*, **92** (1996) 32—35.
- ¹⁵³ Hunkeler, F. J., Properties of tantalum for applications in the chemical process industry, in *Refractory Metals and their Industrial Applications*, ASTM STP 849, Smallwood, R.E., (ed.), ASTM, Philadelphia, 1984, pp. 28—49.
- ¹⁵⁴ Klein, A., Electrode material for electrolytic processes, U.S. Pat., 3 372 107, 1968.
- ¹⁵⁵ Zungrelb, E., and Schmitz, M., Anode for electrolyte processes, Ger. Pat., 1 286 513, 1969.
- ¹⁵⁶ Okamura, T., Electrodes for electrolysis of chloride—or sulfate containing solutions, U.S. Pat., 3 497 426, 1964.
- ¹⁵⁷ Charles, R., Tantalum : its properties and applications in the chemical industry, *Chem. Ztg. Chem. App.*, **93** (1969) 278—290.
- ¹⁵⁸ Stapes, B. G., and Galloway, W. S., Jr., Corrosion performance of 90—10 tantalum—tungsten alloy, *Mater. Prot.*, **7** (1968), 34—39.
- ¹⁵⁹ Whiting, K. A., Cladding copper articles with niobium or tantalum and platinum outside, U.S. Pat., 3 156 976, 1964.
- ¹⁶⁰ Danzig, I. F., Dempsey, R. M. and La Conti, A. B., Characteristic of tantalided and hafnided samples in highly corrosive electrolyte solutions, *Corrosion*, **27** (1971) 55—62.
- ¹⁶¹ Christopher, D., Bimetallic pipe, *Mech. Eng.*, **83** (1961) 68—71.
- ¹⁶² Collectif, *Mineral commodity summaries 1994*, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, pp. 184, January, 1994.
- ¹⁶³ *L'Usine Nouvelle*, No. 2418, 11 Octobre 1995
- ¹⁶⁴ Weast, C. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th. ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990, pp. B-5 — B-43.
- ¹⁶⁵ Devis selon Marphil International, Paris, France, Octobre 1995
- ¹⁶⁶ Emsley, J., *The Elements*, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford, 1991, pp. 238—239.
- ¹⁶⁷ Maissel, L., and Glang, R., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw Hill, New York, 1970.
- ¹⁶⁸ Stern, K. H., *Metallurgical and Ceramic Coatings*, Chapman and Hall, London, 1994.

- ¹⁶⁹ Chapman, B.N., and Anderson, J. C., *Science and Technology of Surface Coating*, Academic Press, New York, 1974.
- ¹⁷⁰ Bunshah, R. F., *Deposition Technology for Film and Coatings. Developments and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, 1982.
- ¹⁷¹ Krutenat, R. C., *Metallic Coating (Survey)*, in *Kirk—Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 15, John Wiley and Son's, New York, 1983, pp. 241—274.
- ¹⁷² Grams, W. R., Cladding the cleaned reactive refractory metals with lower—melting metals in the absence of a reactive atmosphere, U.S. Pat., 3 409 978, 1968.
- ¹⁷³ Krupin, A. V., Rolling metal in vacuum, *Mosk. Inst. Stali. Splavov.*, **52** (1968) 153—163.
- ¹⁷⁴ Chelius, J., Explosion—clad sheet metal for corrosion—resistant chemical equipment, *Weikst. Korros.*, **19** (1968) 307—312.
- ¹⁷⁵ Bergmann, O. R., Cowan, G. R., and Holtzman, A. H., Metallic multilayered composites bonded by explosion detonation shock, U.S. Pat., 3 493 353, 1970.
- ¹⁷⁶ Glatz, B., Explosive cladding of metals, *Huntn. Listy*, **25** (1970) 398—406.
- ¹⁷⁷ Bouckaert, G. P., Hix, H. B., and Chelius, J., Explosive—bonded tantalum—steel vessels, *DECHEMA Monograph*, **76** (1974) 9—22.
- ¹⁷⁸ CETIM/Club des Traitements de Surface, *Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'études*, CETIM, Paris, 1987.
- ¹⁷⁹ Gray, D. E., (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 3rd. ed., McGraw—Hill, New York, 1972.
- ¹⁸⁰ Richardt, A., and Durand, A.—M. (eds.), *Le vide, les couches minces, les couches dures*, Éditions In Fine, Paris, 1994.
- ¹⁸¹ Umanshii, Ya. S., Urazaliev, U. S., and Ivanov, R. D., Formation of tantalum thin films prepared by cathodic sputtering, *Fiz. Metal. Metalloved.*, **33** (1972) 196—199.
- ¹⁸² Spitz, J., and Chevallier, J., Comparative study of tantalum deposition by chemical vapor deposition and electron beam vacuum evaporation, *Proc. Int. Conf. CVD 5th.*, 1975, pp. 204—216.
- ¹⁸³ Spitz, J., *Proc. Europ. Congr. Corrosion 5th.*, Paris, 1973.
- ¹⁸⁴ Holker, K. U., and Chapman, R. D., Evaporation of metal onto the inner surfaces of hollow apparatus, such as conduit tubes, valves, pumps, etc., Ger. Offen. 2 312 712, 1973.
- ¹⁸⁵ Glaski, F. A., Chemical Vapor deposition of tantalum on steel, U.S. Pat., 3 767 456, 1973.
- ¹⁸⁶ Glaski, F. A., Coating steel with tantalum and niobium, U.S. Pat., 3 784 403, 1974.
- ¹⁸⁷ Glaski, F. A., Coating on steel with metals, Ger. Offen., 2 331 576, 1974.
- ¹⁸⁸ Lowenheim, F. A., *Electroplating*, McGraw Hill, New York, 1978.
- ¹⁸⁹ Lowenheim, F. A., *Modern Electroplating*, 3rd. ed., John Wiley, New York, 1974.

- ¹⁹⁰ Bobst, J., Niobium and tantalum electroplating, Ger. Offen., 2 064 586, 1971.
- ¹⁹¹ Lantelme, F., Inman, D., and Lovering, D. G., Electrochemistry—I, in *Molten Salt Techniques*, Lovering, D. G., and Gale R. J. (eds.), Vol. 2., Plenum Press, New York, 1984, pp. 138–220.
- ¹⁹² Sadoway, D. R., The synthesis of refractory—metal compounds by electrochemical processing in non aqueous media in *Refractory Metals : Extraction, Processing, and Applications*, The Minerals, Metals, and Materials Society, TMS Publishing, Warrendale, Pennsylvania, U.S.A., 1990, pp. 213–220.
- ¹⁹³ Delimarskii, Iu. K., and Markov B. F., *Electrochemistry of Fused Salts*, The Sigma Press Pub, New York, 1961.
- ¹⁹⁴ Cook, N. C., Metalliding, *Sci. Amer.*, **221** (1969) 38–46.
- ¹⁹⁵ Cook, N. C., Diffusion coating metals in molten fluoride baths, *Proc. Int. Conf. Prot. Corrosion Metal Finish.*, Basel, 1966, pp. 151–155.
- ¹⁹⁶ Cook, N. C., Fosnocht, B. A., and Evans, J. D., Alloying of metal surfaces in molten fluorides, *Proc. Conf. NACE 24th*, 1968, pp. 520–524.
- ¹⁹⁷ Cook, N. C., Beryllide coatings on metals, U.S. Pat. 3 024 175, 1962.
- ¹⁹⁸ Cook, N. C., Boride coatings on metals, U.S. Pat. 3 024 176, 1962.
- ¹⁹⁹ Cook, N. C., Silicide coatings on metals, U.S. Pat. 3 024 177, 1962.
- ²⁰⁰ Cook, N. C., Corrosion—resistant chromide coatings, U.S. Pat. 3 232 853, 1966.
- ²⁰¹ Ilyushchenko, N. G., Antinogenov, A.I., Belyaeva, G. I. and Plotnikova, A. F., and Korlinov, N. I., Tr. 4—ogo Vsesoyuzn. Soveshch., 105, 1968.
- ²⁰² Taxil, P., and Mahenc, J., The preparation of corrosion—resistant layers by the electrolytic deposition of tantalum on nickel and stainless steel, *Corrosion Sc.*, **21** (1981) 31–40.
- ²⁰³ Taxil, P. and Qiao, Z. Y., Electrochemical alloying of nickel with niobium in molten fluorides, *J. Appl. Electrochem.*, **15** (1985) 947–952.
- ²⁰⁴ Taxil, P., Formation d’alliages tantale—nickel par voie électrochimique, *J. Less Common Metals*, **113** (1985) 89–101.
- ²⁰⁵ Driggs, F. H., and Lilliendahl, W. C., Preparation of metals powders by electrolysis of fused salts. III Tantalum, *Ind. Eng. Chem.*, **23** (1931) 634–637.
- ²⁰⁶ Mole Norton Spa, Electrolytic cell, Ital. Pat., 542 178, 1956.
- ²⁰⁷ Norton Grinding Wheel Co. Ltd., Electrolytic production of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, or W, Brit. Pat., 792 716, 1958.
- ²⁰⁸ Ervin, G., Jr., and Ueltz, H. F. G., Apparatus for continuous production of refractory metal by electrolysis of fused salts, U.S. Pat. 2 837 478, 1958.
- ²⁰⁹ Washburn, M. E., Cells for metal—metal carbide electrolysis, U.S. Pat. 2 838 454, 1958.

- ²¹⁰ Erwin, G., and Ueltz, H. F. G., Electrolytic preparation of Thorium, Uranium, Niobium, Tantalum, Vanadium, Tungsten, Molybdenum, and Chromium, Ger. Pat., 1 078 776, 1960.
- ²¹¹ Ueltz, H. F. G., Electrolytic extraction of refractory metals of groups IV, V, and VI from their carbide, U.S. Pat., 2 910 021, 1960.
- ²¹² Sarla, R. M., and Schneidersmann, E. O., Fused—salt electrolytic cell for producing high—melting reactive metals, such as tantalum, U.S. Pat., 2 957 816, 1960.
- ²¹³ Union Carbide Corp., Cell for plating heat resistant metals from molten salt mixtures, Neth. Appl. 6 516 263, 1966.
- ²¹⁴ Horizon Titanium Corp., Electrodeposition of Ti, Zr, Hf, V, Ta, and Nb, Brit. Pat., 778 218, 1957.
- ²¹⁵ Horizon Titanium Corp., Formation of hard intermetallic coatings from electrodeposited layers of refractory metals, Brit. Pat., 788 804, 1958.
- ²¹⁶ Horizon Titanium Corp., Electrodeposition of Ti, Zr, Hf, Ta, V, Nb, Cr, Mo, and W, Brit. Pat., 788 295, 1958.
- ²¹⁷ Horizon Titanium Corp., Fused—salt bath for electrodeposition of multivalent metals : Ti, Nb, Ta, and V, Brit. Pat., 791 151, 1958.
- ²¹⁸ Merlub—Sobel, M., Arnoff, M. J., and Sorkin J. L., Chlorination and electrolysis of metal oxides in fused salts baths, U.S. Pat. 2 870 073, 1959.
- ²¹⁹ Wainer, E., Transition—metal halides for electrodeposition of transition metals, U.S. Pat., 2 894 886, 1959.
- ²²⁰ Timax Corp., Electrolytic preparation of pure niobium and tantalum, Brit. Pat., 837 722, 1960.
- ²²¹ Huber, K., and Fost, E., Preparation of niobium and tantalum by melt electrolysis, Ger. Pat., 1 092 217, 1960.
- ²²² Kern, F., Electrolytic production of niobium and tantalum, U. S. Pat. 2 981 666, 1961.
- ²²³ Kern, F., Tantalum powders by electrolysis, Ger. Pat., 1 139 284, 1962.
- ²²⁴ Scheller, W., and Blumer, M., Niobium and tantalum, Ger. Pat., 1 139 982, 1962.
- ²²⁵ Pruvot, E., Electrolytic manufacture of tantalum, Fr. Pat., 1 199 033, 1959.
- ²²⁶ Société Générale du Vide, Protective coating., Neth. Appl., 6 400 547, 1964.
- ²²⁷ Nishio, Y., Oka, T., Ohmae, T. and Yoshida, Y., Steel plated with tantalum or a tantalum alloy, Ger. Pat., 2 010 785, 1971.
- ²²⁸ Paschen, P. and Koeck, W., Fused salt electrolysis of tantalum in *Refractory Metals : Extraction, Processing, and Applications*, The Minerals, Metals, and Materials Society, TMS Publishing, Warrendale, Pennsylvania, 1990, pp. 221—230.
- ²²⁹ Mellors, G. W. and Senderoff, S., Electrolytic deposit of refractory metals, Belg. Pat., 640 801, 1964.
- ²³⁰ Mellors, G. W. and Senderoff, S., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. III—Zirconium , *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 60—95.

- ²³¹ Mellors, G. W. and Senderoff, S., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. VII— Zirconium diboride, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 220—225.
- ²³² Mellors, G. W. and Senderoff, S., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. I— Niobium, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 266—272.
- ²³³ Senderoff, S. and Mellors, G. W., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. IV—The electrode reactions in the deposition of niobium, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 66—71.
- ²³⁴ Mellors, G. W., Senderoff, S. and Reihnhart, W. J., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. II— The electrode reactions in the electrodeposition of tantalum, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 840—845.
- ²³⁵ Mellors, G. W., Senderoff, S. and Reihnhart, W. J., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. VI— Mechanism of deposition of molybdenum and tungsten from fluoride melts, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1965) 586—587.
- ²³⁶ Mellors, G. W., Senderoff, S. and Reihnhart, W. J., Electrodeposition of coherent deposit of refractory metals. V— Mechanism of deposition of molybdenum and tungsten from chloride melts, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1965) 556—560.
- ²³⁷ Mellors, G. W. and Senderoff, S., Novel compounds of tantalum and niobium, U.S. Pat., 3 398 068, 1968.
- ²³⁸ Mellors, G. W. and Senderoff, S., Electrodeposition of Zr, Ta, Nb, Cr, Hf, W, Mo, V and their alloys, U.S. Pat., 3 444 058, 1969.
- ²³⁹ Balikhin V. S., Electroplating of protective tantalum coating, *Zasch. Metal.*, **10** (1974) 459—460.
- ²⁴⁰ Balikhin, V. S. and Sukhoverkov, I.N., Tantalum electroplating, *Tsvet. Metal.*, **3** (1974) 70—71.
- ²⁴¹ Polyakova, L. P., Polyakov, E. G., Sorokin, A. I. and Stangrit, P. T., Secondary processes during tantalum electrodeposition in molten salts, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 628—637.
- ²⁴² Taxil, P., and Mahenc, J., The preparation of corrosion—resistant layers by the electrolytic deposition of tantalum on nickel and stainless steel, *Corrosion Sc.*, **21** (1981) 31—40.
- ²⁴³ Mellors, G. W. and Senderoff, S., Electroforming of refractory metals, *Plating*, **51** (1966) 972—975.
- ²⁴⁴ Senderoff, S., and Mellors, G. W., Coherent coating of refractory metals, *Science*, **153** (1966) 1475—1481.
- ²⁴⁵ Galopin, M., and Daniel, J. S., Développement et perspectives dans le traitement des métaux en bains ignés, *Mémoires Scientifiques Revue de Métallurgie*, 85—98, Février 1966.
- ²⁴⁶ Balikhin, V., Electroplating of protective tantalum coatings, *Zasch Metal.*, **10** (1974) 459—460.
- ²⁴⁷ Lovering, D. G. and Gale, R. J., (eds.) *Molten Salt Techniques*, Vol. 1 to 4, Plenum Press, New York, 1983—1993.
- ²⁴⁸ Janz, G. J., *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, 1967.
- ²⁴⁹ White, S. H., Twardoch, U. M., The Chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VIA transition metals, *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 225—242.

- ²⁵⁰ Perry, J. E., Scale—up of cells to electrodeposit refractory metals using molten salts electrolytes, Workshop, London, 7—8 July 1985.
- ²⁵¹ Inman, D., Electrodeposition from molten salts, in *Molten Salt Chemistry*, Mammantov, G., and Marassi R. (eds.), Riedel Publishing Company, 1987, pp. 417—424.
- ²⁵² Lovering, D. G. and Williams, D. E., in *Molten Salt Technology*, Lovering, D. G., (ed.), Plenum Press, New York, 1982, pp. 91—110.
- ²⁵³ Sethi, R. S., Electrocoating from molten salts, *J. Appl. Electrochem*, **9** (1979) 411—426.
- ²⁵⁴ Greenwood, N.N., and Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 1157.
- ²⁵⁵ Bamberger, C., Experimental Techniques in *Molten Fluorides Chemistry*, Braunstein, J., and Mammantov, G., (eds.), Vol. 3, Plenum Press, New York, 1975, pp. 177—248.
- ²⁵⁶ White, S. H., *Halides* in *Molten Salt Techniques*, Lovering, D. G., and Gale, R. J., (eds.), Vol. 2., Plenum Press, New York, 1984, pp. 19—54.
- ²⁵⁷ Sethi, R. S., Electrocoating from molten salts, *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979) 411—426.
- ²⁵⁸ Lovering, D. G., (ed.), *Molten Salt Technology*, Plenum Press, New York, 1982.

Table des Matières

2. Les techniques expérimentales _____	65
2.1 Le dépôt électrochimique du tantale _____	65
2.1.1 L'installation pilote _____	65
2.1.1.1 Le four haute température _____	65
2.1.1.2 La cellule _____	68
2.1.1.3 Le creuset _____	68
2.1.1.4 La rehausse _____	68
2.1.1.5 Le sas d'introduction _____	68
2.1.1.6 Le circuit d'atmosphère contrôlée _____	68
2.1.1.7 Le système de vide _____	70
2.1.1.8 Les électrodes _____	70
2.1.2 La préparation du pilote _____	70
2.1.2.1 La préparation de la cellule _____	71
2.1.2.2 La préparation du creuset _____	71
2.1.2.3 L'étuvage sous vide à haute température _____	71
2.1.2.4 La préparation du sas _____	72
2.1.2.5 La préparation du bain _____	72
2.1.2.6 La préparation des électrodes _____	73
2.1.2.6.1 Le dégraissage _____	73
2.1.2.6.2 Le polissage électrochimique des cathodes _____	73
2.1.3 Le montage du système _____	75
2.1.4 Le contrôle du bain par voltammétrie cyclique _____	76
2.1.4.1 Le montage des électrodes _____	76
2.1.4.2 La pré—électrolyse _____	76
2.1.4.3 Le contrôle de la pureté du bain _____	77
2.1.5 Le choix du signal d'électrolyse _____	77
2.1.6 Les paramètres expérimentaux _____	78
2.1.7 Le déroulement du dépôt _____	79
2.1.7.1 L'introduction de la cathode _____	79
2.1.7.2 Le réglage du signal _____	79
2.1.7.3 Le contrôle de l'électrolyse _____	79
2.1.7.4 La sortie du dépôt _____	79
2.2 La caractérisation des dépôts de tantale _____	80
2.2.1 L'épaisseur des dépôts _____	80
2.2.2 La réalisation de coupes micrographiques _____	81

2.2.3 Les mesures de microdureté Vickers _____	81
2.3 L'élaboration des anodes _____	84
2.3.1 La préparation du substrat _____	84
2.3.1.1 La préparation des plaques _____	84
2.3.1.2 Le sablage _____	85
2.3.1.3 Le décapage chimique _____	86
2.3.1.3.1 Le choix du milieu d'attaque _____	86
2.3.1.3.2 La cinétique de dissolution _____	87
2.3.1.3.3 Le test d'immersion _____	87
2.3.1.3.4 Le décapage chimique du titane et de ses alliages _____	89
2.3.1.3.5 Le décapage chimique du zirconium et du hafnium _____	90
2.3.1.3.6 Le décapage chimique du niobium et du tantale _____	90
2.3.2 La préparation des précurseurs _____	90
2.3.2.1 Le précurseur à base d'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène _____	90
2.3.2.2 Le précurseur à base de chlorure d'iridium (IV) _____	91
2.3.2.3 L'application du précurseur et le traitement thermique _____	92
2.3.2.3.1 L'application au pinceau _____	92
2.3.2.3.2 L'application par immersion _____	92
2.3.2.3.3 L'application par rotation _____	93
2.3.2.3.4 La température de calcination _____	93
2.3.2.4 Le contrôle du titre de la solution _____	94
2.3.2.5 L'estimation de la masse surfacique de catalyseur et de l'épaisseur du dépôt _____	94
2.4 La caractérisation des anodes _____	95
2.4.1 L'étude du précurseur par analyse thermique _____	95
2.4.1.1 L'analyse par thermogravimétrie (ATG) _____	95
2.4.1.2 L'analyse thermique différentielle (ATD) _____	95
2.4.1.3 Le couplage des techniques thermiques et de la spectrométrie de masse _____	96
2.4.2 Les techniques de la cinétique électrochimique _____	96
2.4.2.1 La préparation des anodes avant les essais _____	96
2.4.2.2 La cellule électrochimique _____	97
2.4.2.3 La détermination des paramètres de la droite de Tafel anodique _____	98
2.4.2.3.1 Les mesures aux fortes densités de courant _____	98
2.4.2.3.2 Le choix de la technique _____	100
2.4.2.4 La mesure de la résistance de polarisation anodique _____	102
2.4.2.4.1 Les mesures à faible densité de courant _____	103
2.4.2.5 Le calcul du potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O dans les conditions des tests _____	103
2.4.2.5.1 Le calcul du potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O dans l'acide sulfurique concentré à 353K _____	106

2.4.2.6 La mesure de la densité de charge anodique surfacique _____	108
2.4.2.7 L'essai de longévité accéléré des anodes _____	109
2.4.2.8 Les essais de longévité en présence de contaminants organiques et minéraux _____	112
2.4.2.9 L'étude de la dégradation du catalyseur _____	112
2.5 Références _____	113

2. Les techniques expérimentales

L'analyse bibliographique du *Chapitre I* a révélé l'intérêt du tantale comme substrat pour déposer la couche d'oxyde(s) conducteur(s) électrocatalytique(s). Cependant, comme le tantale est un métal très onéreux comparé au titane nous avons entrepris de réaliser des dépôts de tantale sur des substrats de métaux ordinaires pour construire des anodes stables en dimension pour le dégagement d'oxygène.

Dans ce chapitre est regroupé l'ensemble des techniques expérimentales mises au point et utilisées, d'une part, pour l'obtention de dépôts de tantale par électrolyse dans les fluorures de métaux alcalins fondus et d'autre part, celles ayant trait à l'élaboration des anodes du type $M/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ et M/IrO_2 où M est un substrat métallique choisi parmi le titane et ses alliages, le zirconium, le hafnium, le niobium et le tantale.

Enfin, sont également présentées les diverses méthodes de caractérisation électrochimiques, thermiques et micrographiques employées à chaque étape du procédé d'élaboration de l'anode.

2.1 Le dépôt électrochimique du tantale

Les installations de dépôt électrochimique de revêtements métalliques en milieu de fluorures fondus nécessitent un appareillage permettant le travail à température élevée et sous une atmosphère de pureté rigoureusement contrôlée.

Dans ce paragraphe, une installation pilote construite au laboratoire au début de la thèse est décrite. Cette installation a été construite suivant le même principe que les installations pilotes de taille supérieure de type demi-grand voire industrielles qui sont utilisées pour élaborer des revêtements sur des pièces d'aires importantes²⁵⁹ (e.g. plusieurs décimètres carrés). L'installation comporte : (i) une cellule chauffée par un four dans laquelle se trouve le creuset contenant le bain de sels et les électrodes, (ii) un circuit d'atmosphère contrôlée d'argon et un circuit de vide primaire, (iii) un système d'isolement du dépôt en fin d'électrolyse constitué par un sas fermé par une vanne à glissière enfin (iv) une alimentation électrique.

2.1.1 L'installation pilote

2.1.1.1 Le four haute température

Le four sert à porter et maintenir le bain de sels au dessus du point de fusion. Il est constitué d'un module tubulaire série RAC 150/500 ($\varnothing_{\text{ext}}=350$ mm, $\varnothing_{\text{int}}=150$ mm, H=520 mm) en fibres céramiques réfractaires Fibrothal[®]. Ce module contient l'enroulement des spires de résistances chauffantes en alliage réfractaire Kanthal[®] de type A-1. L'ensemble fonctionne à basse tension (95V), avec une puissance nominale de 4.3 kW. L'isolation thermique entre le noyau et l'extérieur est assurée par un matériau isolant de structure cellulaire en fibres céramiques de Kerlane[®] K 45 type A à base de silicates d'alumine. L'enveloppe extérieure est réalisée à partir de plaques épaisses (5 mm) de Duralumin[®] nuance AA 2002 dont la surface polie est recouverte d'une peinture réfléchissante diminuant fortement l'émissivité spectrale et donc les pertes thermiques par rayonnement lors du fonctionnement. La conception du four et les calculs de transfert de chaleur par conduction et radiation sont fournis en annexe. Sa structure est schématisée *Figure 2-1*.

Le contrôle de la température de type PID est assurée par une régulation à microprocesseur multi-consignes du type SR 25 (Shimaden) et d'un bloc thyristor CS 106 M (TEPI Système) relié par un câble de compensation à une sonde thermocouple chromel(+)-alumel(-) (Type K) contenue dans une gaine d'Inconel[®] 600 qui la protège contre l'oxydation. L'ensemble permet d'obtenir une température de travail comprise entre l'ambiante et 1100°C avec une précision de l'ordre de $\pm 2^\circ\text{C}$. L'installation électrique de l'ensemble alimentation-régulation du four est présentée.

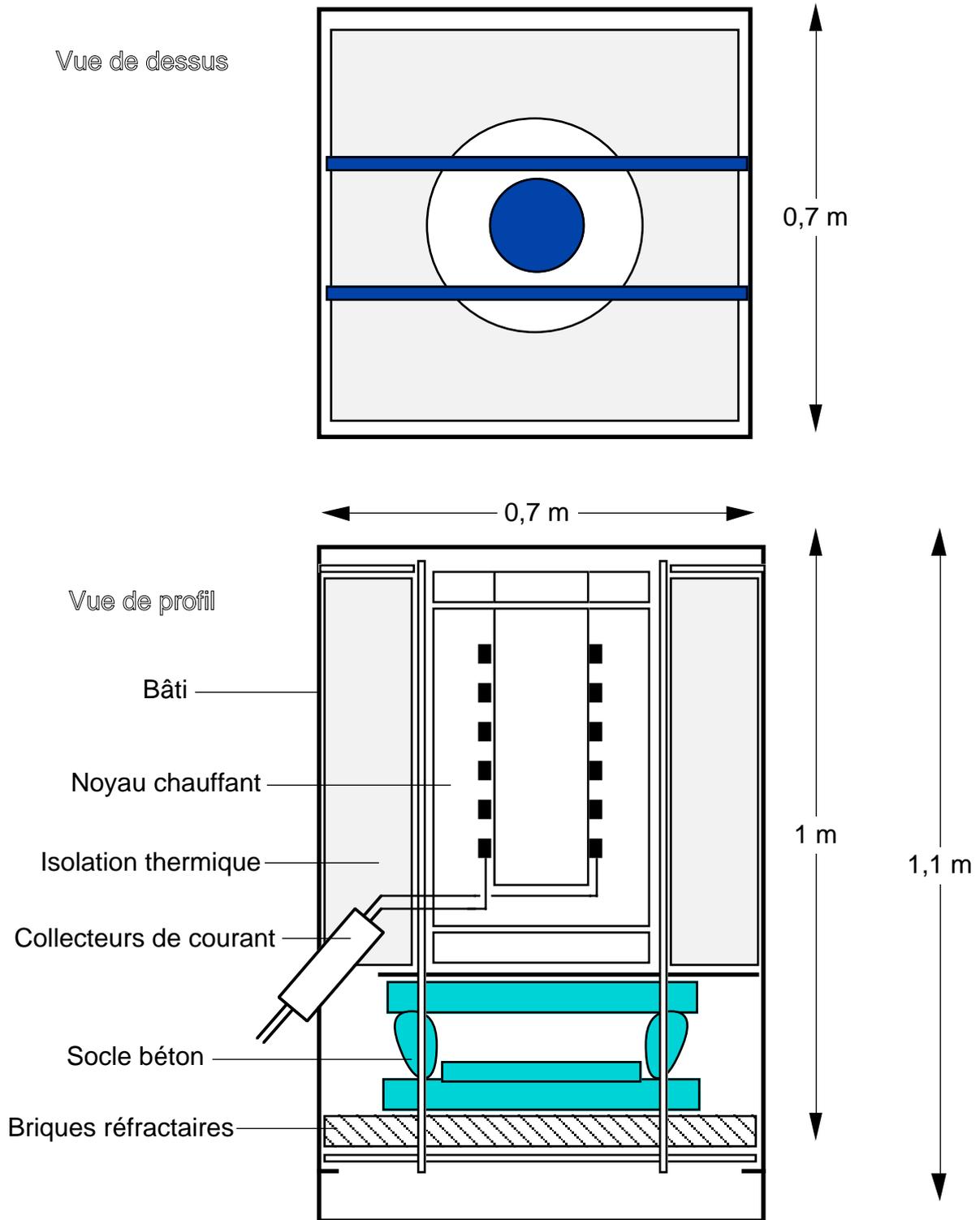


Figure 2-1 : Schéma du four

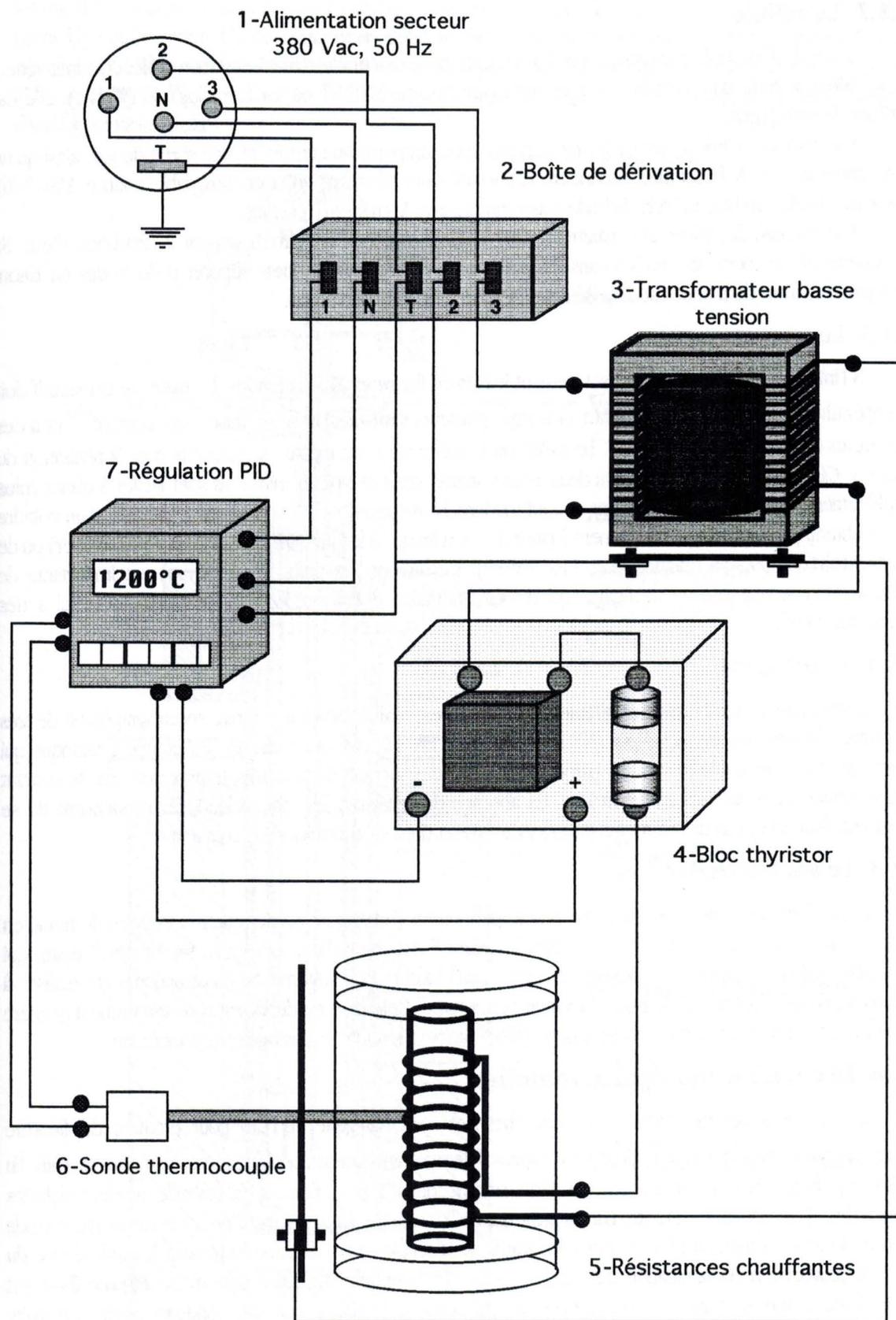


Figure 2-2: Schéma de l'alimentation électrique et de régulation du four

2.1.1.2 La cellule

La cellule d'électrolyse constitue avec le creuset la partie essentielle d'une installation d'Électrochimie ignée. Elle est usinée à partir d'un cylindre en acier réfractaire nuance NS 30[®] ou en Hastelloy[®] X (Weber), elle est constituée de deux parties :

- le corps de cellule qui est de forme cylindrique et comporte une entrée et une sortie de gaz, ainsi qu'un raccordement au vide. A l'extrémité supérieure est soudée une chambre en acier inoxydable nuance AISI 316L refroidie par circulation d'eau qui sert de bride d'assemblage avec le chapeau de cellule.
- le chapeau de cellule, est également pourvu d'une chambre de refroidissement à circulation d'eau. Sa partie supérieure comporte six entrées dans lesquelles s'insèrent les six embouts support d'électrodes en laiton. Dans la partie centrale de la bride est disposé un embout de raccordement au sas.

2.1.1.3 Le creuset

A l'intérieur de la cellule, le creuset contient le bain de fluorures alcalins fondus. Le matériau constitutif doit donc impérativement être adapté au contact prolongé (plusieurs semaines) avec un milieu très corrosif²⁶⁰ et à des températures élevées (800°C à 1100°C). Le nickel ou le cuivre sont des métaux satisfaisants pour la réalisation du creuset (cf. **Chapitre I**). En effet, ce sont deux métaux inertes dans ce type de milieu, ils sont faciles à usiner (plus particulièrement le cuivre) et ils présentent un coût modéré. Le creuset dont la forme adoptée est celle d'un cylindre creux est obtenu par décolletage directement à partir d'un rondin de nickel pur 99% (nuance NF NiO₂, Weber) ou de cuivre électrolytique 99.90% (nuance CDA 110, Weber). L'épaisseur des parois (env. 5 mm) est importante de manière à éviter le phénomène de fluage, qui devient inévitable durant les longues périodes de travail à des températures élevées.

2.1.1.4 La rehausse

La rehausse, assujettie par emboîtement au creuset, est réalisée soit en graphite spectrographique de très haute pureté (Vicarb), soit en nickel pur (NF NiO₂, Weber). Elle est constituée par une enveloppe cylindrique qui surmonte le creuset et qui isole ainsi les parois de la cellule des vapeurs de fluorures, transportées par le courant d'argon et condensées dans les zones froides. En absence de rehausse, les cristaux déposés risqueraient de se détacher entraînant avec eux des éléments étrangers au bain et donc susceptibles de le contaminer.

2.1.1.5 Le sas d'introduction

Le sas d'introduction est un système simple permettant d'introduire ou de retirer l'électrode de travail en deux temps de manière à éviter l'entrée d'air dans la cellule. Il est muni d'une ouverture en Altuglas[®] épais, qui permet l'observation du dépôt sous atmosphère inerte avant sa sortie du système. Sa construction a été réalisée à l'aide de composants pour vide (Edwards). La vanne permettant l'isolement du dépôt est soit une vanne à glissière (Kurt Lesker), soit une vanne à boisseau sphérique (Mécafrance) à section de passage relativement large.

2.1.1.6 Le circuit d'atmosphère contrôlée

Les fluorures alcalins fondus réagissent vivement avec l'oxygène et l'eau pour produire du fluorure d'hydrogène et des oxy-fluorures²⁶¹, il est donc impératif de maintenir une atmosphère inerte au dessus du bain. En effet, les oxy-fluorures formant souvent des films polymériques à la surface de la cathode rendent difficiles l'obtention de dépôts cohérents. D'autre part, la présence de fluorure d'hydrogène est à proscrire car ce gaz corrode rapidement à haute température les métaux constitutifs de la cellule ce qui diminue fortement la durée de vie du système et provoque la contamination du bain. Le circuit d'atmosphère contrôlée schématisé **Figure 2-4** est constitué d'une bouteille d'argon U de capacité 10 m³ reliée à la cellule par une conduite rigide construite entièrement en tube 8/6 mm d'acier inoxydable nuance AISI 316L avec des raccords filetés, métriques, à double bague Gyrolok[®] (Hoke) de type NPT. Le choix d'un circuit rigide en métal assure une parfaite étanchéité du système aussi bien en pression qu'en vide et surtout permet d'éviter les phénomènes de rétrodiffusion d'oxygène. L'argon est purifié avant d'entrer dans la cellule par passage sur un cartouche épuratrice NIL—I—S16 (Avantech) pour éliminer

les traces d'eau. En sortie les fractions volumiques des impuretés dans le gaz sont respectivement inférieures à 0.1 ppmv H₂O et 0.4 ppmv O₂. Le contrôle du débit se fait à l'aide d'un débitmètre à flotteur calibré (Kröhne) et visuellement à l'aide d'un bulleur en sortie de circuit. Le réglage du débit est effectué par des vannes à aiguille de type Millimite® (Air liquide). Lors des phases d'étuvage sous vide, la cellule est isolée du circuit à l'aide de deux vannes d'arrêt à pointeau (Hoke).

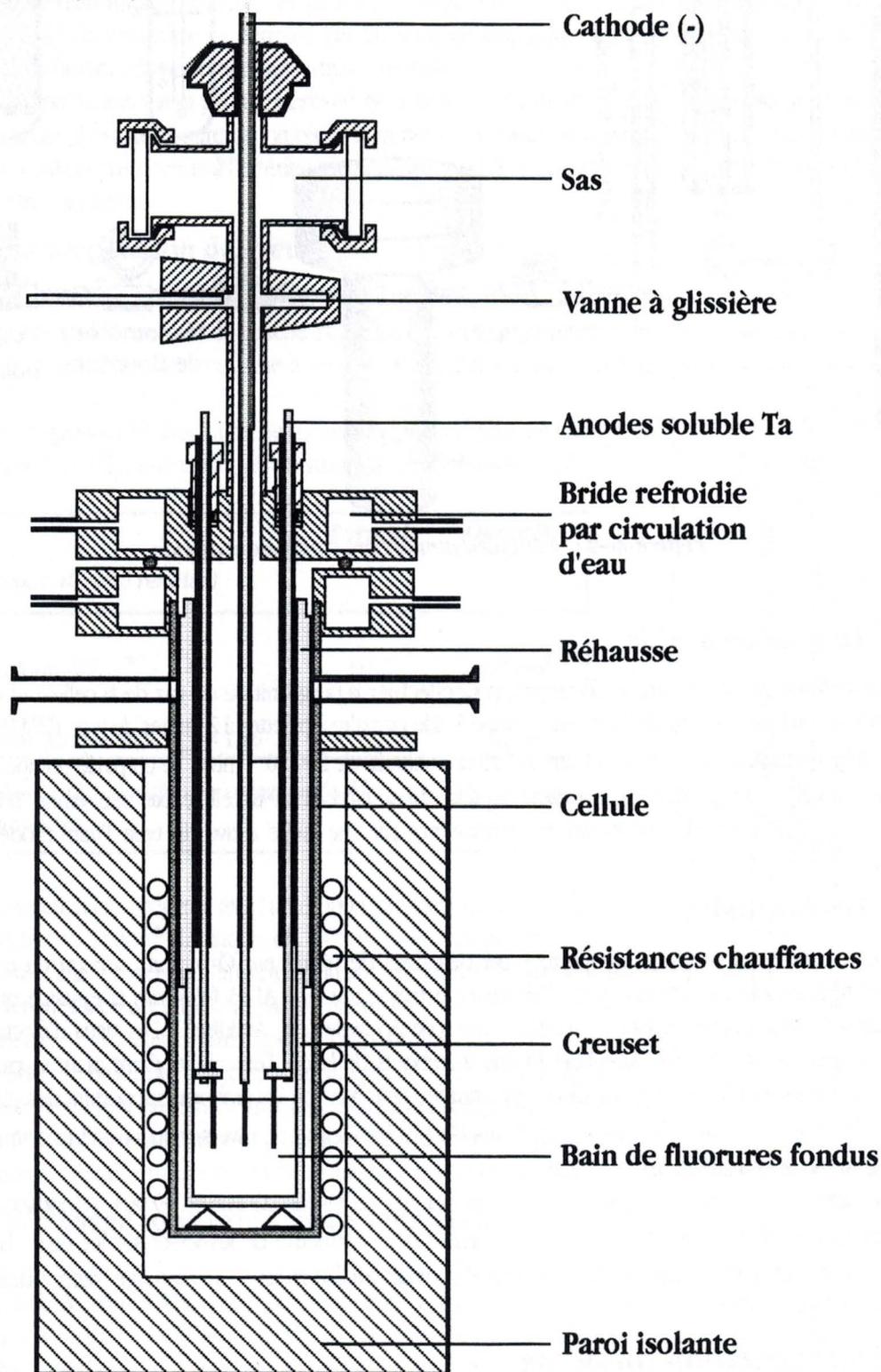


Figure 2-3 : Schéma de la cellule d'électrolyse

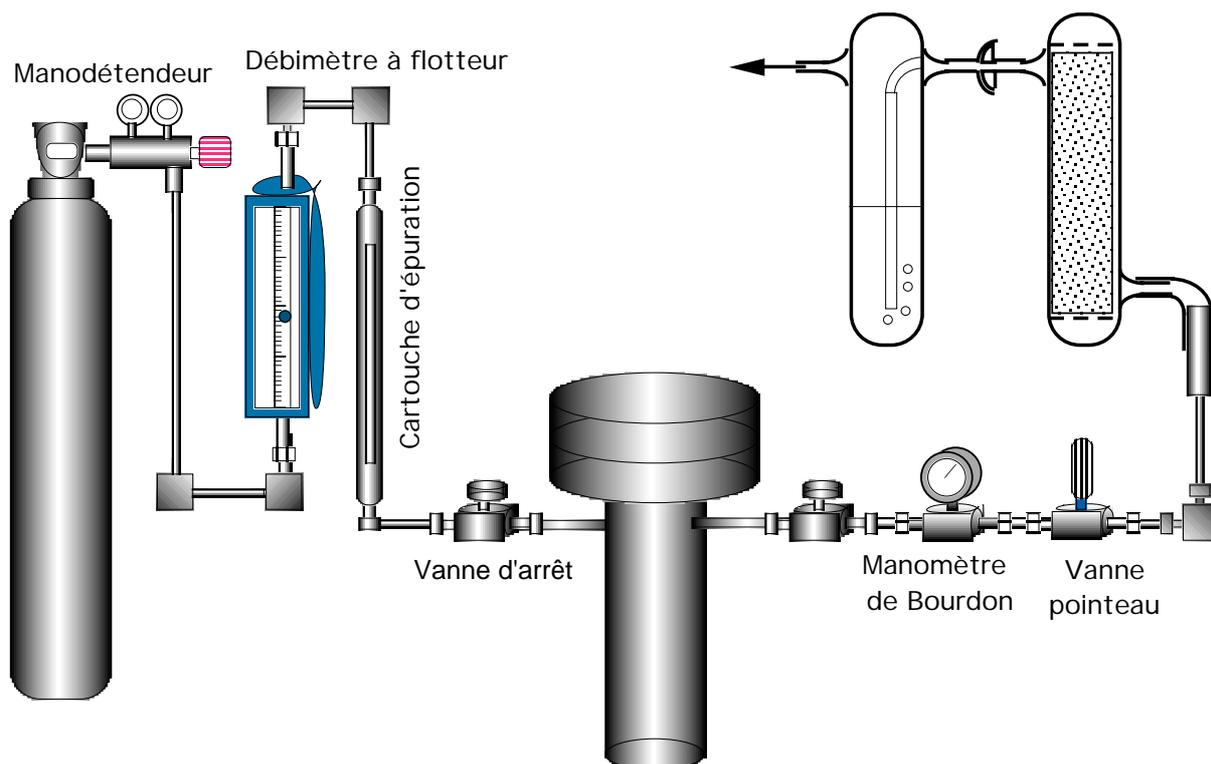


Figure 2-4 : Le circuit d'atmosphère contrôlée et de vide

2.1.1.7 Le système de vide

Le système de vide est utilisé, d'une part, pour effectuer la purge initiale du gaz de la cellule et d'autre part, lors de l'étuvage du bain. Il est réalisé avec une pompe à vide primaire à palettes à 2 étages de type E2M18 (Edwards) offrant un débit nominal de $20.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et une pression résiduelle de $2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. Le corps de pompe est protégé en aval par un piège par condensation à azote liquide. Il est raccordé à la cellule par une vanne d'isolement à diaphragme. Le contrôle du vide est assuré en permanence par une jauge active de type Pirani modèle APG-M (Edwards).

2.1.1.8 Les électrodes

Les électrodes sont toutes supportées par des tiges de nickel pur $\varnothing=4 \text{ mm}$, servant de collecteur de courant. Ces tiges sont isolées par une gaine d'alumine électrofondue type AL23 $\varnothing 6/4 \text{ mm}$ (Dégussa) qui est collée hermétiquement dans la partie supérieure à l'aide d'une colle époxyde (e.g. Araldite®). Les tiges d'électrode et leur gaine sont visées dans le chapeau de cellule à l'aide d'embouts de laiton, l'étanchéité étant assurée par des joints Sovirel®. La partie inférieure des tiges de nickel est taraudée pour recevoir les embouts supportant des plaques.

Les cathodes sont des plaques rectangulaires $60 \times 12 \times 1 \text{ mm}$ de divers métaux utilisés comme substrat (e.g. nickel, cuivre, acier inoxydable).

Les anodes solubles sont constituées par deux plaques de tantale de pureté 99.99% (Goodfellow) et dont les dimensions sont $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}$. Elles sont percées pour permettre de les visser sur les tiges; la plaque est ensuite cintrée sur les bords de manière à ne pas être en contact avec le creuset. Le montage interne des électrodes est représenté *Figure 2-5*

2.1.2 La préparation du pilote

A chaque nouvelle campagne de dépôt, l'ensemble du système en contact direct avec l'électrolyte (e.g. cellule, creuset, brides, sas, tiges support d'électrodes) est démonté entièrement, nettoyé, et contrôlé au niveau de l'étanchéité avant d'être remonté.

2.1.2.1 La préparation de la cellule

L'intérieur de la cellule est poli à l'aide de papier abrasif au carborundum[®] de granulométrie P80 puis P120, de façon à éliminer les éventuels dépôts de la précédente campagne de manipulations (e.g. produits de corrosion, dépôt de fluorures fondus, etc.). Le nettoyage intérieur se poursuit par un lavage à l'eau chargée de détergent. Cette étape est suivie d'un rinçage abondant et prolongé à l'eau courante jusqu'à la parfaite élimination des traces de détergents. Enfin, le nettoyage se termine par un séchage énergique à l'air comprimé. La cellule est ensuite conservée dans l'attente du nettoyage des autres composants.

Néanmoins, lorsque la partie extérieure de la cellule est fortement oxydée par le séjour prolongé à 800–1000°C dans l'air, il est nécessaire de procéder à un décapage mécanique par sablage. Une fois la couche d'oxyde disparue, la cellule est recouverte à l'extérieur de peinture spéciale résistant aux hautes températures et qui protège le métal contre l'oxydation.

2.1.2.2 La préparation du creuset

Afin d'éliminer les traces de diverses souillures (e.g. alliages intermétalliques, sels cristallisés) qui ont pu éventuellement se former dans la couche superficielle de la paroi interne du creuset au cours des électrolyses précédentes, la première étape consiste à nettoyer le creuset par un décapage chimique.

La composition de la solution de décapage chimique, pour un creuset en nickel ayant servi au dépôt de tantale, est donnée dans le **Tableau 2–1** :

Réactif (titre massique, densité relative)	Formule	Quantité
• Acide nitrique 70%, $d_4^{20} = 1.42$	HNO ₃	100 cm ³
• Acide fluorhydrique 48%, $d_4^{20} = 1.16$	HF	100 cm ³

Tableau 2–1 : Composition du mélange de décapage chimique du creuset en nickel.

La solution est préparée avec précaution par mélange des deux réactifs dans un bêcher en Téflon[®]. L'attaque est effectuée en remplissant le creuset avec la solution à la température ambiante, durant 5 minutes. L'état de surface final de l'intérieur du creuset doit être parfaitement poli.

Ensuite, la rehausse, ainsi que le chapeau sont nettoyés. Celui-ci s'effectue selon le protocole déjà décrit au paragraphe 2.1.2.1. Enfin, le creuset est dégraissé à chaud par du chloroforme puis séché à l'air comprimé. L'ensemble : creuset, rehausse, chapeau est ensuite disposé dans une étuve à vide à 150°C en attendant de subir un étuvage sous vide à l'intérieur même de la cellule.

2.1.2.3 L'étuvage sous vide à haute température

La cellule qui contient le creuset, la rehausse et le chapeau sans le bain est fermée à l'aide d'une bride pleine en acier inoxydable nuance AISI 316L dont l'étanchéité est assurée par un joint torique en Viton[®]. Un étuvage sous vide primaire ($P=10^{-2}$ mbar) est effectué en augmentant progressivement la température jusqu'à 600°C. Le maintien de l'étanchéité est assuré par le refroidissement de la bride inférieure par une circulation d'eau froide, permettant de protéger le joint en élastomère fluoré malgré la température élevée régnant à l'intérieur de la cellule. La réalisation du vide dans l'enceinte s'effectue par pompage en alternance avec une légère fuite d'argon de manière à entraîner de manière dynamique les dernières traces d'oxygène et d'eau susceptibles d'être adsorbées sur les

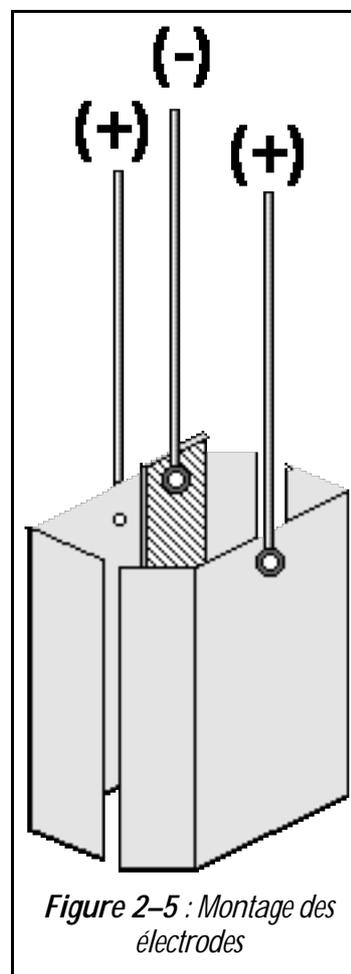


Figure 2–5 : Montage des électrodes

parois internes. Au cours de la montée en température, la durée de chaque palier est limitée par l'obtention d'une pression résiduelle stable de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. L'opération d'étuvage sous vide de l'ensemble dure en moyenne 6 à 10 heures, ce qui correspond dans les cas les plus longs à une rampe de température de 50°C/h.

2.1.2.4 La préparation du sas

Le sas ainsi que tous les composants sont nettoyés selon le protocole décrit au paragraphe 2.1.2.1. Une vérification minutieuse des joints Viton[®] ainsi que des colliers de serrage sera effectuée avant chaque mise en service. Une inspection toute particulière du hublot en Altuglas[®] est nécessaire pour déceler une éventuelle défaillance. Une fois l'opération terminée le système est assemblé.

2.1.2.5 La préparation du bain

Initialement, les fluorures de lithium et de sodium pulvérulents sont pesés séparément, les quantités exactes sont données dans le **Tableau 2–3**. Ensuite, ils sont mélangés par trituration dans un cristalliseur en verre borosilicaté (Pyrex[®]). En effet, le verre de chimie est attaqué par les fluorures même à l'état solide. Le mélange de sels est placé ensuite à l'étuvage sous vide primaire (2×10^{-2} mbar) à 150°C durant 1 à 2 semaines. Une fois la poudre étuvée, le creuset est complètement rempli d'une masse $m = 300$ g de mélange de sels. En effet, lors de la fusion le volume occupé par les sels diminue environ de moitié. Le creuset est alors introduit dans la cellule, avec la rehausse et le chapeau. La cellule est ensuite fermée de manière à procéder à l'étuvage à haute température. L'étuvage s'effectue en suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.2.3 jusqu'à une température inférieure de 50°C à la fusion du mélange eutectique (600°C). Lors de la dernière étape, le bain de sels est porté à la fusion (652°C) sous une surpression d'argon de 1 bar et on monte ensuite jusqu'à 800°C. La température est maintenue à cette consigne durant 24 heures. Ensuite, après refroidissement progressif jusqu'à 100°C, on obtient un lingot de sels cristallisés sur lequel sera ajouté le soluté sous forme de cristaux de potassium heptafluorotantalate (V) de formule brute K_2TaF_7 , [16924–00–8](Alfa Gmbh). La quantité de soluté correspond à une fraction massique finale de 15 à 40%. Puis, lors d'une autre campagne d'étuvage le bain de sels est porté de nouveau à la fusion sous vide. Éventuellement, le bain peut être refroidi à nouveau et conservé cristallisé sous forme de lingot dans l'étuve à vide ce qui diminue les risques éventuels de contamination lors du stockage. Quelques propriétés physico-chimiques des fluorures de sodium et de lithium ainsi que du mélange binaire LiF–NaF sont rassemblées dans les **Tableau 2–2** et **Tableau 2–3**

Fluorure Alcalin	LiF ^{262.263.264.265}	NaF ^{266.267.268.269.}
• Chemical Abstract Registry Number [CARN]	[7789—24—4]	[7681—49—4]
Propriétés à 298K (sauf mention contraire)		
• Masse molaire ($M/10^3 \text{ kg.mol}^{-1}$)	25.937	41.988
• Masse volumique ($\rho/\text{kg.m}^{-3}$)	2 295	2 790
• Température de fusion ($T_f/^\circ\text{C}$)	845	980
• Température d'ébullition ($T_e/^\circ\text{C}$)	1676	1 695
• Enthalpie de fusion ($\Delta_f H/\text{kJ.mol}^{-1}$)	27.092	33.35
• Enthalpie de vaporisation ($\Delta_v H/\text{kJ.mol}^{-1}$)	146.8	176.1
• Enthalpie de sublimation ($\Delta_s H/\text{kJ.mol}^{-1}$)	276.1	284.9
• Chaleur latente de fusion ($L_f/\text{MJ.kg}^{-1}$)	9.874	29.288
• Chaleur latente de vapor ($L_v/\text{MJ.kg}^{-1}$)	213.259	222.840
• Capacité therm. molaire ($c_p/\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	59.58 [1000 K]	59.51 [1000 K]
• Solubilité dans l'eau ($s/\text{kg.m}^{-3}$)	1.3	40.6
Propriétés en fonction de la température		
• Masse volumique ($\rho/\text{kg.m}^{-3}$)	$2358.1 - 0.4902 \times T(K)$	$2655 - 0.5400 \times T(K)$
• Conductivité électrique ($\kappa/\text{S.m}^{-1}$)	$15.0389 + \frac{3.53546}{10^2 T(K)} - \frac{1.2814}{10^5 T(K)}$	$1.4605 + 2.7374 \times 10^{-3} T(K)$
• Conduct. équiv. lim. ($\Lambda_e/\text{S.cm}^{-2}.\text{ég}^{-1}$)	$320.71 \exp\left[-\frac{2143.3}{RT}\right]$	$344.70 \exp\left[-\frac{2964}{RT}\right]$
Tableau 2—2 : Principales caractéristiques physico—chimiques des sels LiF, NaF (Données générales²⁷⁰)		

Mélange binaire	Eutectique LiF—NaF ²⁷¹
• Fraction molaire ($x/\%$)	60—40
• Fraction massique ($w/\%$)	48.1—51.9
• Température de fusion ($T_f/^\circ\text{C}$)	652
• Chaleur latente de fusion ($L_f/\text{kJ.kg}^{-1}$)	711.28
• Capacité therm. mass. ($c_p/\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	2477 (700°C)
• Masse volumique ($\rho/\text{kg.m}^{-3}$)	$2420 - 5.5 \times 10^{-3} T(K)$
• Viscosité dynamique ($\nu/\text{mPa.s}$)	$0.116 \exp[3225 / T(K)]$
Tableau 2—3 : Principales caractéristiques physico—chimiques du mélange binaire LiF—NaF de composition eutectique.	
<i>[Les corrélations en fonction de la température sont valables dans le domaine de 800—1000°C]</i>	

2.1.2.6 La préparation des électrodes

2.1.2.6.1 Le dégraissage

Les cathodes sont lavées, séchées et ensuite dégraissées à chaud par reflux^{272, 273.} de solvant organique chloré (e.g. chloroforme) dans un appareil en verre Pyrex[®] de type Soxhlet.

2.1.2.6.2 Le polissage électrochimique des cathodes

Ensuite, une étape de polissage électrolytique est effectuée. Le polissage électrolytique est un procédé qui permet d'obtenir un état de surface parfait pour les métaux (réflectance spéculaire), la brillance étant due à la mise en solution du métal à travers la couche d'oxyde. Il s'effectue généralement par dissolution anodique d'un métal à intensité contrôlée. Lors de ce processus, il y a dissolution préférentielle des saillies de la surface du métal. Il s'agit en fait d'un phénomène de corrosion contrôlée dans des conditions physico-chimiques adaptées au métal à polir. Les principaux paramètres sont : (i) la composition du bain (électrolyte), (ii) la densité de courant anodique, (iii) la température et (iv) l'agitation.

Au cours du processus les produits résultant de la dissolution du métal réagissent avec l'électrolyte pour former une couche à la surface de l'anode²⁷⁴. Dans la pratique selon Jacquet on observe deux types de films : une couche de liquide visqueux saturée²⁷⁵ (voire sursaturée) en produit de dissolution et un film gazeux, la plupart du temps de l'oxygène. Dans la pratique, les deux films coexistent. En revanche, la proportion de l'un ou de l'autre dépend essentiellement du type de métal ainsi que de la nature de l'électrolyte utilisé²⁷⁶.

La formation de cette couche visqueuse à la surface du métal à polir (anode), permet d'expliquer l'attaque différentielle entre les zones en retrait qui recueillent le liquide le plus visqueux et celles qui, en raison de leurs aspérités, émergent et sont baignées par la solution. Sachant d'une part que la couche visqueuse possède une conductivité moindre que l'électrolyte, et d'autre part que la résistivité électrique d'un milieu est fonction de son épaisseur comme le montre la relation $R = \rho LS$ on comprend donc aisément que le courant anodique passera préférentiellement entre les aspérités de l'anode et la surface plane de la contre électrode. Ce qui entraîne une dissolution sélective des aspérités de l'anode. Les conditions opératoires varient selon la nature du métal à polir. A titre non limitatif, les modes opératoires sont donnés **Tableau 2-4** pour les métaux usuels utilisés comme cathode.

<i>Métal</i>	<i>Composition de l'électrolyte (Bain de polissage)</i>	<i>Densité de courant ($j_a/mA.cm^{-2}$)</i>	<i>Durée ($\Delta t/min$)</i>	<i>vitesse de dissolution ($v/g.m^{-2}.min^{-1}$)</i>
• Acier au carbone	H ₃ PO ₄ conc. 1000 ml CrO ₃ ≈30 g/l	250 (65°C)	45	—
• Acier doux	EtOH 96°GL 700 ml HClO ₄ 200 ml EGME (*) 10 ml	10 (35V)	15	—
• Aciers Inoxydables (e.g. AISI 304, 316L)	H ₃ PO ₄ 600 ml H ₂ SO ₄ 300 ml H ₂ O 100 ml	300	30	18
• Nickel	H ₃ PO ₄ 600 ml H ₂ SO ₄ 300 ml H ₂ O 100 ml	300	30	—
• Cuivre	H ₃ PO ₄ 750 ml H ₂ O 250 ml	300	30	13
• Molybdène	H ₃ PO ₄ 24 ml H ₂ SO ₄ 46 ml H ₂ O 930 ml	1300	3–5	—

Tableau 2–4 : Conditions de polissage électrolytique de divers substrats métalliques²⁷⁷
 EGME : Éthylène glycol monobutyle éther.

Pour cela on place la lame de métal qui sera utilisée pour déposer le tantale (anode, +), immergée dans le bain de polissage, au centre de deux larges plaques de nickel ou d'acier servant de contre-électrodes (cathodes, -), de manière à avoir une géométrie idéale des lignes de courant. L'alimentation stabilisée de type AX 322 2x(2,5A–30V) (ITT–Metrix) est réglée à la valeur désirée du courant. Une fois le polissage électrolytique terminé, les électrodes sont rincées à l'eau osmosée puis séchées à l'air comprimé.

Les anodes solubles sont constituées de plaques carrées de 50×50×5 mm en tantale de pureté >99.9% (Goodfellow). Les plaques sont sablées, rincées à l'eau osmosée dans un bac à ultrasons à 40kHz (Bioblock), séchées et ensuite dégraissées à chaud par reflux de chloroforme dans un appareil de type Soxhlet. Afin de supprimer le film d'oxyde protecteur Ta₂O₅, un décapage chimique à l'aide de l'acide fluorhydrique concentré (HF 40% m/m) est effectué durant 1 min à la température ambiante dans un récipient en Téflon®.

2.1.3 Le montage du système

Une fois la cellule disposée dans le four, elle est raccordée (i) au circuit d'atmosphère contrôlée à l'aide des raccords NPT Gyrolok® (Hoke), (ii) au circuit de refroidissement des brides grâce à un tuyau de souple de PVC renforcé, et (iii) à la pompe à vide à l'aide de raccords KF (Edwards). Dans le fond de la cellule est disposée un disque de graphite, sur lequel repose le creuset; ceci de manière à éviter le collage de ce dernier à la cellule lors du fonctionnement prolongé à haute température. Le creuset contient le bain en lingot. La rehausse est positionnée en

dernier. De façon à éviter tout contact entre les électrodes et l'ensemble du système, le montage des électrodes est centré avec précision avant l'installation dans la cellule.

L'écartement est ensuite réglé ainsi que la géométrie des deux anodes. Les électrodes installées, le système de sas est raccordé. La cellule, qui contient le creuset et le bain, la rehausse et le chapeau, est fermée. L'étanchéité entre les deux brides est assurée par un joint torique en Viton®. La cellule est ensuite raccordée au circuit de circulation d'eau froide.

Avant d'effectuer l'étuvage sous vide du système complet, chaque composant (vanne, raccord) du système est testé sous une pression de 2 bar d'argon afin de contrôler l'absence de fuites. Le contrôle d'étanchéité terminé, les vannes d'arrêt à pointe au circuit d'argon sont fermées. L'étuvage sous vide est effectué de façon identique à celui décrit en détail au paragraphe 2.1.2.3. Avant d'effectuer les premiers dépôts, le bain sera laissé au repos durant 24 heures de manière que tout le sel soit entièrement fondu et qu'il ne reste plus de phases solides.

2.1.4 Le contrôle du bain par voltammétrie cyclique

2.1.4.1 Le montage des électrodes

Un montage classique de Piontelli à trois électrodes est utilisé pour faire les mesures de voltampérométrie à balayage linéaire. L'électrode de travail (WE) est constituée par un fil de cuivre, $\varnothing=1$ mm, très pur 99.99% (Goodfellow) immergé de 10 mm dans le bain, la contre-électrode (CE) se compose des 2 anodes carrées de tantale, immergées de 40 mm. Une électrode de comparaison (RE) fonctionnant sur le couple Ta(V)/Ta(0) est réalisée à partir d'un fil de tantale, $\varnothing=1$ mm, de pureté 99.99% (Goodfellow).

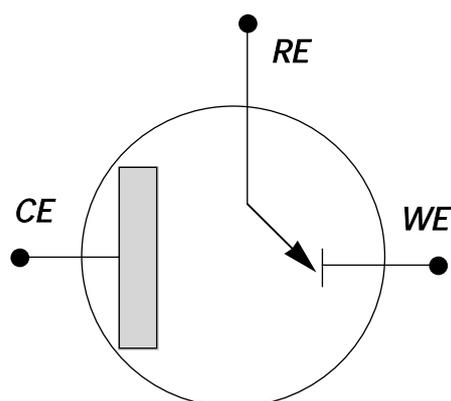


Figure 2-6 : Disposition de Piontelli

Les dimensions actives de l'électrode de travail sont très petites par rapport à celle de la contre-électrode, afin de ne pas modifier la molarité de l'espèce électroactive lors de l'étude électrochimique. Ceci permet de maintenir les conditions d'une microélectrolyse par opposition aux conditions de macroélectrolyse utilisées lors des dépôts et pour lesquelles la molarité de l'espèce électroactive est modifiée dans tout l'électrolyte.

Avant chaque nouvelle mesure, l'électrode de travail (WE) en cuivre est sablée puis subit un polissage électrolytique de manière à présenter une surface propre exempte d'alliages superficiels ainsi qu'une aire reproductible. L'électrode est ensuite immergée durant 10 minutes de manière à atteindre l'équilibre thermique.

A l'aide d'un multimètre numérique à haute impédance d'entrée du type RMS 225 (Beckman) en position ohmmètre connecté entre la cellule et une des électrodes, l'affleurement des trois électrodes à la surface du bain est repéré. Le niveau est précisément inscrit sur la gaine d'alumine. Ensuite, les trois électrodes : WE, RE et CE sont immergées respectivement de 1 cm, 1 cm et 4 cm. La hauteur immergée doit tenir compte du système de fixation des plaques qui doit être préservé de tout contact avec le bain. Avant d'effectuer les mesures électrochimiques, les trois électrodes sont laissées au repos durant 10 minutes de manière à atteindre l'équilibre thermique. Tout faux contact entre les électrodes ou avec les parois du creuset est immédiatement décelé à l'aide du multimètre.

2.1.4.2 La pré-électrolyse

Avant chaque campagne de dépôt, le bain est soumis à une pré-électrolyse de manière à éliminer les espèces électroactives étrangères ou résiduelles qui sont susceptibles de contaminer les dépôts. Pour cela, une électrolyse à courant constant est conduite à l'aide d'une alimentation stabilisée (Solired). L'anode est constituée des deux plaques de tantale soluble précédemment décrite, la cathode est une plaque de nickel préalablement polie électrochimiquement. La densité de courant cathodique est faible d'environ $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et la durée de l'électrolyse est de 12 heures. Lors de l'électrolyse, les espèces électroactives plus nobles que le tantale (e.g. Ni(II), Cu(II)) se déposent en premier sur la cathode, tandis que celles qui sont plus difficiles à réduire restent en solution (e.g. Al(III), K(I), Li(I), Na(I)).

2.1.4.3 Le contrôle de la pureté du bain

La chaîne de contrôle est constituée d'un potentiostat—galvanostat numérique modèle 273 (EG&G, PAR) relié à une table traçante XY modèle BD 91 (Kipp & Zonen).

L'enregistrement d'un voltammogramme à l'aide d'un balayage linéaire cyclique est effectué. Si plusieurs voltammogrammes avec des vitesses de balayage différentes doivent être tracés, il est impératif que le premier balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques (–) et que le balayage retour s'effectue anodiquement (+) jusqu'à une limite située à 100 mV au-dessus du potentiel de repos de l'électrode de cuivre de manière à dissoudre le dépôt formé et maintenir ainsi une surface de travail reproductible et neuve. Un bain propre doit présenter un voltammogramme dont le courant de pic cathodique permet de connaître la valeur du courant limite pour la réduction de l'ion $Ta(V)$.

2.1.5 Le choix du signal d'électrolyse

Dans le cas particulier des dépôts de tantale en milieu de fluorures alcalins fondus, les électrolyses sont conduites dans un but essentiellement préparatif (macroélectrolyses), c'est-à-dire pour la production du métal. Dans ce cas, seul le contrôle du courant permet de connaître avec précision la quantité d'électricité fournie lors de l'électrolyse pour la réduction et donc d'en déduire exactement la masse de tantale déposé à la cathode. C'est pour cela que seul le signal intensiostatique sera abordé dans cette étude. Il est donc nécessaire d'appliquer un contrôle intensiostatique en programmant soit un courant continu, soit un courant avec inversion de sens (reversal step), soit encore un courant pulsé.

Le terme *électrolyse par impulsions* ou encore *électrolyse pulsée* désigne une électrolyse effectuée à l'aide d'un signal (courant ou tension) périodique et de forme variable (e.g. rectangulaire, triangulaire, sinusoïdal, trapézoïdal) mais qui est le plus souvent de forme rectangulaire. Chaque échelon est caractérisé par sa période temporelle (T).

La forme typique d'un signal impulsionnel en courant de forme rectangulaire est représentée schématiquement **Figure 2–7**.

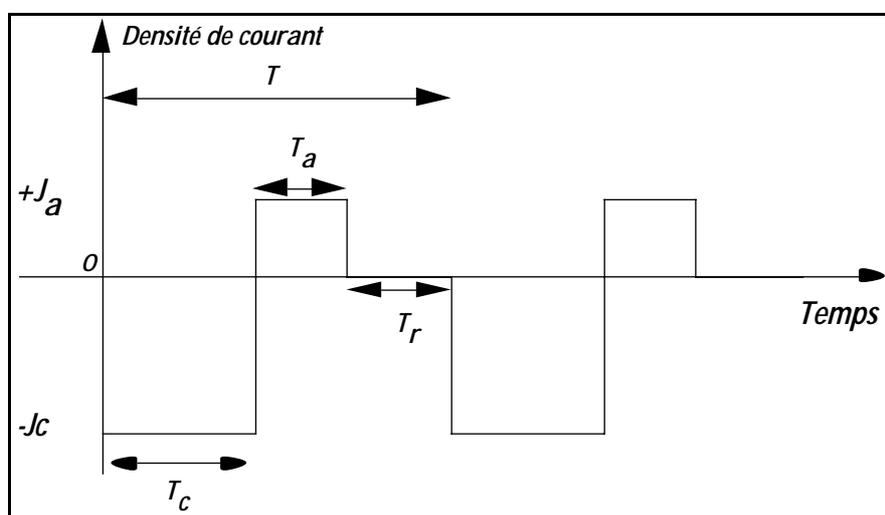


Figure 2–7 : Signal impulsionnel en courant

Les paramètres permettant de décrire le signal sont les suivants :

- J_a densité de courant anodique exprimée en $A.m^{-2}$,
- J_c densité de courant cathodique exprimée en $A.m^{-2}$,
- T_a période de l'impulsion anodique exprimée en s,
- T_c période de l'impulsion cathodique exprimée en s,
- T_r période de repos exprimée en s,
- T période temporelle totale du signal en s.

A partir de ces paramètres, il est possible de définir une nouvelle grandeur appelée ***courant cathodique moyen*** $\langle -j_c \rangle$:

$$\langle -j_c \rangle = \frac{\int_0^T j_i dt_i}{\int_0^T dt_i} = \frac{1}{T} \int_0^T j_i dt_i$$

Dans le cas particulier d'un signal intensiostatique de forme géométrique simple (e.g. rectangulaire, triangulaire, trapézoïdale), la sommation représentée par l'intégrale peut être remplacée avantageusement par une sommation discrète. La relation s'écrit donc plus simplement :

$$\langle -j_c \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n j_i T_i}{\sum_{i=1}^n T_i} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n j_i T_i$$

Dans le cas du signal périodique de forme rectangulaire décrit précédemment, la relation s'écrit :

$$\langle -j_c \rangle = \frac{j_a T_a - j_c T_c}{T_a + T_c + T_r} = \frac{j_a T_a - j_c T_c}{T}$$

Le courant moyen permet de calculer à partir de la durée totale de l'électrolyse la quantité d'électricité fournie pour la réduction des cations de tantale pentavalent.

2.1.6 Les paramètres expérimentaux

L'ensemble des paramètres expérimentaux qui gouvernent les dépôts de tantale en fluorures alcalins fondus peut se diviser en plusieurs groupes :

- Paramètres liés au signal impulsionnel : ils sont au nombre de sept, ce sont $\langle -j_c \rangle, j_a, j_c, T_a, T_c, T_r, T$,
- Paramètres liés à l'électrolyse : durée de l'électrolyse, température de travail, matériau constitutif du creuset (l'importance de traces de nickel sur la qualité du dépôt a été étudié par Los et al.²⁷⁸),
- Paramètres liés à la géométrie du système : montage et disposition des électrodes (optimisation des lignes de courant),
- Paramètres liés à l'électrolyte : nature et composition du bain, nature et concentration du soluté,
- Paramètres liés au substrat : nature du métal servant de cathode, pureté, préparation.

En ce qui concerne les quatre derniers groupes, les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- Bain eutectique, mélange binaire LiF–NaF (60–40% mol/mol),
- 40 % (m/m) de soluté sous forme de K_2TaF_7 ,
- épaisseur des dépôts 50 μm ,
- température d'électrolyse $T = 800^\circ\text{C}$,
- atmosphère inerte d'argon U,
- creuset de nickel (ou de cuivre),
- substrat : acier nuance AISI 316L (dégraissés, polis).

Les paramètres qu'il faut contrôler sont donc ceux relatifs au signal impulsionnel. Nous venons de voir que les paramètres qui caractérisent le signal sont au nombre de sept $\langle -j_c \rangle, j_a, j_c, T_a, T_c, T_r, T$. Tous ces paramètres ne sont pas indépendants, et les équations qui les lient sont au nombre de deux.

$$\langle -j_c \rangle = \frac{j_a T_a - j_c T_c}{T_a + T_c + T_r}$$

$$T = T_a + T_c + T_r$$

Pour contrôler l'électrolyse, il suffit de fixer cinq paramètres parmi les sept. Afin de simplifier l'étude, le protocole du dépôt de tantale par électrolyse pulsée ne comporte pas d'impulsion de courant anodique. Cette simplification permet de réduire le nombre de paramètres caractérisant le signal impulsionnel à cinq : $\langle -j_c \rangle, j_c, T_c, T_r, T$. Il suffit donc étant données les deux relations qui les lient de contrôler trois paramètres parmi les cinq.

Le choix adopté a été de fixer la densité de courant cathodique moyenne, la période du signal ou ce qui revient au même sa fréquence, le seul paramètre étudié restant le rapport temps de repos sur temps cathodique. L'étude des dépôts se fera donc en étudiant l'influence de ce rapport sur des propriétés macroscopiques du dépôt (e.g. microdureté) pour un courant cathodique moyen et une fréquence du signal fixe.

2.1.7 Le déroulement du dépôt

2.1.7.1 L'introduction de la cathode

L'électrode de dépôt (cathode) est introduite dans le sas. Un balayage par un courant d'argon est effectué durant 5 minutes de manière à ne pas introduire d'air dans la cellule. La vanne à glissière du sas est ouverte et l'électrode est descendue au dessus du bain. A l'aide d'un multimètre numérique à haute impédance d'entrée, l'affleurement à la surface du bain est repéré. Ensuite l'électrode est immergée à la profondeur voulue. L'immersion sans électrolyse est maintenue 30 minutes de manière à atteindre l'équilibre thermique et ce que la surface de la cathode soit bien décapée par le bain.

2.1.7.2 Le réglage du signal

Un contrôle du courant est effectué grâce à une alimentation stabilisée de forte puissance (100V, 50A) (Solired).

2.1.7.3 Le contrôle de l'électrolyse

Durant l'électrolyse, le potentiel de la cathode, mesuré par rapport à l'anode de tantale, est enregistré en fonction du temps. Cette technique permet de déceler le moindre incident survenu lors de l'électrolyse (e.g. dissolution d'une anode, mauvais contact, court-circuit). Un contrôle du débit d'argon ainsi que de la température du bain est effectué de temps en temps.

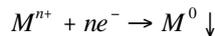
2.1.7.4 La sortie du dépôt

Après arrêt de l'électrolyse, l'électrode est remontée à un centimètre au dessus de la surface du bain durant cinq minutes de manière à éliminer par égouttage le maximum de sels. Ensuite, elle est remontée progressivement de manière à refroidir lentement le dépôt. Après sa sortie du sas, le dépôt est détaché de la tige et plongé aussitôt dans un bûcher Téflon[®] disposé dans un bac à ultrasons contenant une solution d'acide fluorhydrique à 40% m/m. Le nettoyage dure environ 10 secondes. Il est ensuite rincé à l'eau osmosée puis séché. La dernière étape consiste à peser la cathode de manière à déterminer par gravimétrie l'épaisseur réelle du dépôt.

2.2 La caractérisation des dépôts de tantale

2.2.1 L'épaisseur des dépôts

Soit la réaction électrochimique de réduction d'un cation métallique :



D'après cette réaction électrochimique, il faut fournir $nF = 96\,485\,n$ coulombs pour déposer une mole de métal à la cathode, et a fortiori pour déposer ν moles de métal, il faut fournir une quantité d'électricité Q en coulombs conformément à la loi de Faraday :

$$Q = \nu nF$$

Pour des cathodes parallélépipédiques, si ρ représente la masse volumique exprimée en kg.m^{-3} du métal de masse molaire atomique M en kg.mol^{-1} et si l'aire de la surface immergée dans le bain est notée S en m^2 , dans le cas où le rendement faradaique est égal à 1, il est possible de relier l'épaisseur théorique du dépôt à la quantité d'électricité Q en C par la relation :

$$Q = \rho \frac{S e_{th}}{M} nF$$

De cette relation, il est possible de déduire aisément le temps d'électrolyse t en fonction de l'épaisseur théorique e_{th} et de la densité de courant cathodique j sachant que $Q = i \cdot t$ et $j = i / S$

$$t = \frac{\rho e_{th} nF}{j M}$$

Dans la pratique, il est utile de transformer ces relations de manière à faire apparaître uniquement les paramètres expérimentaux que l'on doit contrôler, dans ce type de relations les constantes ainsi que les grandeurs caractéristiques du métal sont remplacées alors par leurs valeurs numériques.

Dans le cas particulier du dépôt de tantale, les valeurs numériques²⁷⁹ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \rho &= 16\,654 \text{ kg.m}^{-3}, \\ n &= 5 \text{ électrons}, \\ M &= 180.9479 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}, \\ S &= 7.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Ce qui conduit aux relations suivantes avec les unités usuelles :

$$e_{th} (\mu\text{m}) = \frac{j_c (\text{mA.cm}^{-2}) t (\text{s})}{4401.35} \quad \text{et} \quad t (\text{s}) = 4401.35 \frac{e_{th} (\mu\text{m})}{j_c (\text{mA.cm}^{-2})}$$

L'épaisseur réelle du dépôt est obtenue à partir de la différence de masse de la cathode avant et après électrolyse $\Delta m = m_f - m_i$ par la relation:

$$e_{réelle} (\mu\text{m}) = 10^4 \frac{\Delta m (\text{g})}{16.654 S (\text{cm}^2)}$$

Il est possible de calculer le rendement faradaique en prenant le rapport de l'épaisseur déterminée par gravimétrie à celle prévue par le calcul :

$$r = \frac{e_{réelle}}{e_{théorique}} = \frac{4401.35 \times 10^4 \Delta m(g)}{16.654 j_c (mA.cm^{-2}) S(cm^2) t(s)} = \frac{2.64 \times 10^6 \Delta m(g)}{j_c (mA.cm^{-2}) S(cm^2) t(s)}$$

2.2.2 La réalisation de coupes micrographiques

L'examen micrographique a pour objet principal de faire apparaître la structure métallographique de l'échantillon et la présence d'inclusions non métalliques lors de l'observation au microscope photonique ou électronique. C'est aussi une étape essentielle dans la réalisation d'échantillons pour les mesures de microdureté.

Le polissage permet d'obtenir une *section polie* de l'échantillon à étudier, c'est-à-dire une surface aux propriétés optiques excellentes. Ce polissage est obtenu classiquement par usure de l'échantillon à l'aide de poudres abrasives (e.g. corindon, carborundum®, diamant) de granulométrie décroissante disposées sur un disque métallique en rotation régulière. L'obtention de la surface d'examen nécessite une suite d'opérations allant du prélèvement effectué sur le produit à l'attaque chimique pour révéler la microstructure.

La procédure classique comporte les étapes successives : tronçonnage, découpage, enrobage, dressage, pré-polissage, polissage, finition.

A titre d'exemple, un protocole de préparation de coupe micrographique de tantale est donné dans le **Tableau 2–5**.

Tantale	<ul style="list-style-type: none"> • Préparation de l'échantillon : 10×10×1 mm, • dressage, • enrobage dans une résine polyester, • pré-polissage avec des abrasifs de granulométrie : P240, P400, P800 et P1200, • finition à la pâte diamant : 30, 9, 1 μm avec du kérosène • attaque chimique : <ul style="list-style-type: none"> 15 cm³ HF (40%) 15 cm³ H₂SO₄ (98%) 15 cm³ H₂O 5 à 20 gouttes H₂O₂ (120 vol.)
Tableau 2–5 : Protocole de préparation des coupes micrographiques de tantale ²⁸⁰ .	

2.2.3 Les mesures de microdureté Vickers

Les mesures de microdureté permettent de caractériser les propriétés mécaniques ainsi que la structure cristalline d'un métal en surface et sont particulièrement adaptées à l'étude des dépôts métalliques.

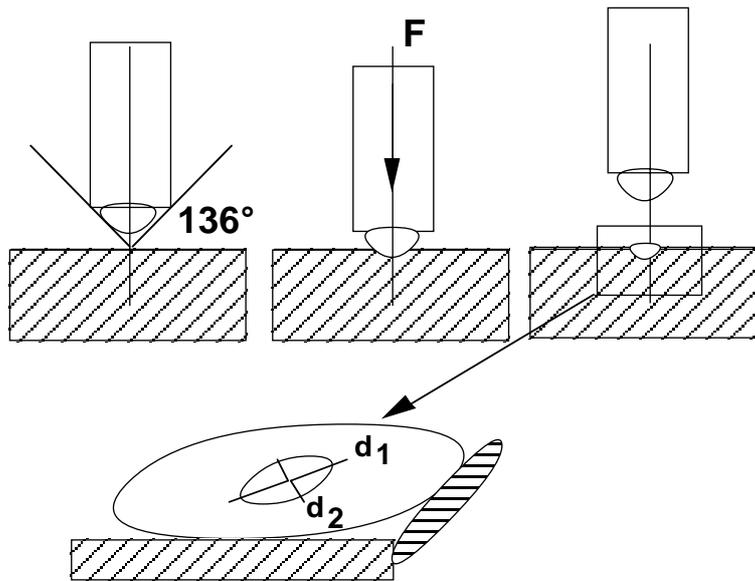


Figure 2-8 : Principe de la mesure de microdureté (pénétrateur de type Vickers)

L'essai de mesure de dureté d'un matériau consiste à imprimer dans une éprouvette de ce matériau un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée ou losange, d'angle au sommet θ . Une force F est appliquée au pénétrateur durant une période d'application fixe; il suffit ensuite de mesurer à l'aide d'un microscope photonique les deux diagonales orthogonales de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge (cf. **Figure 2-8**).

La dureté est donnée par la relation générale suivante traduisant la contrainte normale exercée par la charge sur le métal :

$$HV = \frac{2 \times \sin(\theta/2) \times F}{g_n \times d^2}$$

avec $d = (d_1 + d_2) / 2$

Où	F	Force (charge) en N (à $\pm 1\%$),
	g_n	accélération normale de la pesanteur : 9.80665 m.s^{-2} ,
	d_1	diagonale de l'empreinte en mm,
	d_2	diagonale \perp à d_1 en mm,
	d	moyenne arithmétique des diagonales en mm.

Pour ces essais le pénétrateur en diamant de type Vickers constitué d'une pyramide à base carrée d'angle au sommet valant 136° a été retenu. Dans ce cas, la microdureté est donnée par la relation :

$$HV = 0,1854F/d^2$$

avec $d = (d_1 + d_2) / 2$

L'appareil utilisé pour les essais de microdureté est un microdurimètre de type Durimet (Leitz-Weitzlar). Le protocole de mesure adopté est le suivant : l'éprouvette est fixée à l'aide de gomme, sur une sur-platine rectifiée avec précision. L'ensemble est disposé sur la platine XY du microscope-durimètre. Le choix de la zone s'effectue à faible grossissement ($\times 40$). Ensuite, la pyramide de diamant (Vickers) est mise en place. La descente du Vickers est déclenchée. La charge est appliquée progressivement, sans chocs ni vibrations et maintenue à sa valeur finale pendant un temps d'application de 15 secondes. L'observation de l'empreinte s'effectue au plus fort grossissement

($\times 100$) et l'on procède à la mesure des deux diagonales de l'empreinte à l'aide de l'oculaire micrométrique de précision.

Les résultats sont donnés en respectant la norme AFNOR ²⁸¹ sous la forme condensée du type : 200HV/4.9/15. Le premier chiffre indique la dureté Vickers, le second la charge appliquée à l'indenteur exprimée en newtons, enfin le dernier la durée d'application de l'indenteur.

Les essais sont tous conduits à température ambiante. La surface est préalablement préparée (e.g. polissage, décapage) pour éviter toute altération de la mesure. L'épaisseur de la pièce ne doit pas être inférieure ou égale à 1.5 fois la profondeur d'empreinte. Pour les essais successifs un espacement de 1 mm entre les mesures a été retenu.

2.3 L'élaboration des anodes

Dans cette seconde partie, est présenté le protocole d'élaboration des anodes. Ce mode opératoire qui s'applique à de nombreux substrats métalliques est inspiré de celui décrit dans les travaux de Comninellis et al.²⁸². Les principales étapes sont schématisées dans la **Figure 2-9**:

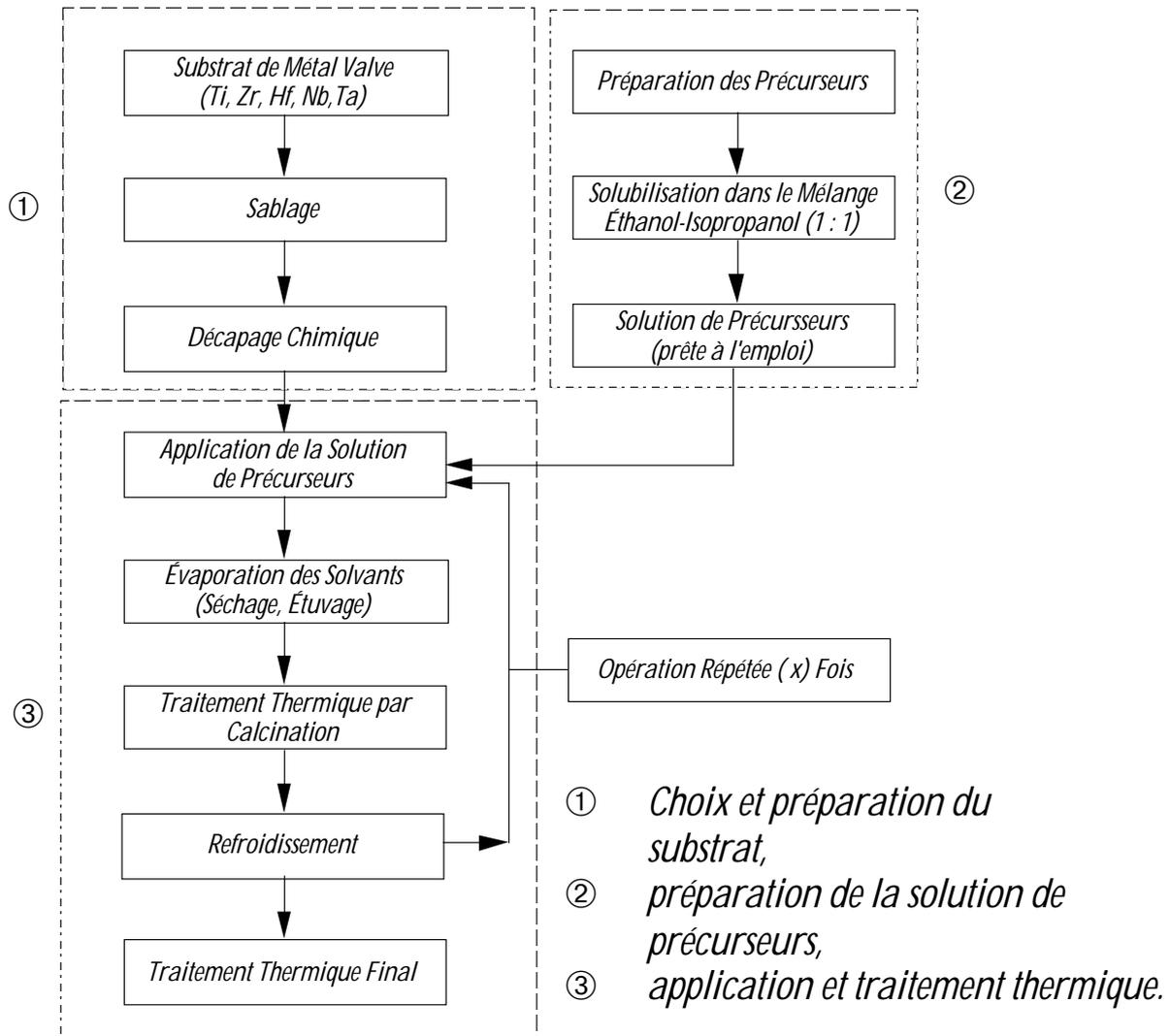


Figure 2-9 : Protocole général d'élaboration des anodes

2.3.1 La préparation du substrat

Le substrat sur lequel est déposé le catalyseur peut être constitué soit par un métal réfractaire (e.g. Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) utilisé à l'état massif, soit sous forme d'un revêtement mince déposé sur un matériau usuel (e.g. Ti, Ni, Cu). Avant d'être recouvert de catalyseur, le substrat doit être préalablement préparé.

2.3.1.1 La préparation des plaques

De manière à adapter les plaques d'électrodes aux différentes étapes de la préparation des anodes, le protocole suivant a été adopté :

- Découpe de plaques de forme rectangulaire aux dimensions suivantes 100×10×1 mm. La découpe est effectuée à la cisaille électrique ou à la scie diamantée avec une tolérance de ± 0.1 mm, elle est suivie d'un ébavurage,
- perçage de trous de $\varnothing=3,5$ mm dans la partie supérieure. Ces orifices sont indispensables pour permettre la manipulation et la fixation des plaques lors des étapes ultérieures,
- marquage d'un numéro d'ordre indélébile à l'aide d'un poinçon dans la masse de l'électrode pour permettre son identification,
- nettoyage à l'aide de détergent mélangé à de la poudre récurrente suivi d'un rinçage abondant à l'eau courante puis à l'eau osmosée. Dégraissage par reflux à chaud d'un solvant organique chloré,
- séchage à l'air comprimé,
- pesée de la plaque avant l'opération de sablage.

2.3.1.2 Le sablage

Le sablage est une technique qui permet d'obtenir une aire spécifique élevée avec une grande reproductibilité. L'appareil employé est une sableuse de laboratoire de type Solo Basic (Renfert GmbH). Le protocole adopté est le suivant :

- Sablage à l'aide de poudre de corindon (Al_2O_3) de granulométrie égale à 125 μm pendant environ 5 min; la pression d'utilisation est de 5 bar. Le sable est régulièrement remplacé et recyclé après chaque campagne,
- nettoyage dans l'eau osmosée, aux ultrasons ($f=40$ kHz) durant 10 minutes pour éliminer les grains d'abrasif éventuellement incrustés dans le métal,
- séchage à l'air comprimé,
- pesée après sablage de manière à contrôler la perte massique surfacique lors de l'opération,

A titre indicatif, la perte massique surfacique moyenne par sablage pour différents types de substrat est présentée dans le **Tableau 2–6** :

Substrat (nuance, pureté) [Fournisseur]	Conditions (Pression, abrasif, granulométrie, buse)	Perte massique surfactive (/g.m ⁻²)
• Titane ASTM grade 4 [Signer Titanium A.G.]	5 bar, SiO ₂ (90µm), buse large	– (4.78 ± 0,72), n = 18
• Titane NF T40 [Weber métaux]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse étroite	– (8.19 ± 0,91), n = 40,
• Titane ASTM grade 7 [Heraeus GmbH.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse large	– (0.86 ± 0.16), n = 30
• Titane NF TA6V4 [Goodfellow Ltd.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse étroite	– (13.90 ± 3,87), n = 5
• Titane NF TD12ZE [Goodfellow Ltd.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse étroite	– (5.12 ± 2,84), n = 5
• Zirconium (>99.8%) [Goodfellow Ltd.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse large	– (1.27 ± 0.32), n = 8
• Hafnium (>97.0%) [Goodfellow Ltd.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse large	– (2.00 ± 0.21), n = 8
• Niobium (>99.9%) [Goodfellow Ltd.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse large	– (0.41 ± 0.05), n = 8
• Tantale (>99.9%) [Goodfellow Ltd.]	5 bar, Al ₂ O ₃ (125µm), buse large	– (2.13 ± 0.42), n = 8

Tableau 2–6 : Perte massique surfactive lors du sablage des principaux substrats.

nota : Les incertitudes sur les pertes par sablage sont données avec un intervalle de confiance de 95%, et n représente le nombre de mesures effectuées.

2.3.1.3 Le décapage chimique

L'opération de décapage chimique consiste à éliminer la couche protectrice d'oxyde naturellement présente à la surface de tous les métaux valves et à rendre la surface du substrat plus rugueuse de manière à faciliter l'adhérence du catalyseur. Le milieu ainsi que le protocole du décapage dépend uniquement de la nature du métal. Une étude de la cinétique de dissolution a permis de choisir la nature du milieu décapant dans le cas de certains substrats (e.g. Nb, Ta, Zr, Hf). D'autre part, la cinétique de dissolution d'un métal dépend de la nature de l'agent de décapage, de sa concentration et des conditions hydrodynamiques les divers métaux et alliages étudiés résistent à la corrosion chimique de manière différente selon la nature et la concentration des divers agents de décapage. De manière à comparer facilement deux substrats métalliques différents comme support d'anodes, il est nécessaire de connaître a priori la durée de l'attaque qui entraîne pour chacun des deux la même perte massique par unité d'aire ($\Delta m/S$). Des courbes de perte de masse par décapage ont donc été dressées en fonction de la durée de l'attaque afin de déterminer la vitesse moyenne d'attaque d'un substrat dans un milieu donné.

2.3.1.3.1 Le choix du milieu d'attaque

Dans le cas de la préparation d'anode, l'état de surface le plus rugueux possible doit être atteint afin de faciliter l'adhérence du dépôt de catalyseur. Le **Tableau 2–7** présente un étude de sélection des réactifs d'attaque en fonction de l'état de surface obtenu pour chacun des cinq métaux réfractaires et certains de leur alliages :

	HF 40% (25°C)	HF–HNO ₃ (25°C)	HCl–HNO ₃ (25°C)	HNO ₃ 70% (Éb.)	H ₂ SO ₄ 80% (Éb.)	NaOH–KO H (Éb.)	H ₂ C ₂ O ₄ 10% (Éb.)	HCl 37% (Éb.)
Ti	P	P	N	N	R	F	R	R
Zr	P	P	N	N	R	N	N	N
Hf	P	P	N	N	R	N	N	N
Nb	P	P	N	N	P	F	R	N
Ta	R	P	N	N	N	F	N	N

Tableau 2–7 : Les milieux de décapage chimique des principaux métaux réfractaires utilisés comme substrat.
[P : poli, N : inattaqué, R : rugueux, F : fragilisation par l'hydrogène].

Grâce à cette étude un milieu d'attaque a été retenu pour chaque substrat.

2.3.1.3.2 La cinétique de dissolution

Les essais par immersion²⁸³ permettent d'établir très simplement par gravimétrie la cinétique de dissolution d'un métal. Une éprouvette de métal est immergée dans le milieu d'attaque étudié et la perte massique surfacique est mesurée à intervalles de temps réguliers. Ce test par immersion est classique dans les études de corrosion chimique des métaux, nous avons suivi les recommandations fournies par la norme NACE TM–01–69²⁸⁴. Cette norme préconise un rapport entre l'aire et la masse de l'éprouvette élevé, un rapport entre la surface des bords de l'éprouvette et de l'aire totale faible ainsi qu'un volume de solution élevé pour minimiser la variation de concentration due à la formation de produits de corrosion. De façon à prévenir tout couplage galvanique qui fausserait les résultats, l'échantillon testé ne doit pas être en contact avec d'autres éprouvettes métalliques placés dans la même solution; pour cette raison chaque échantillon a subi le test isolément.

2.3.1.3.3 Le test d'immersion

Une éprouvette de métal possède la forme d'une plaque rectangulaire de dimensions suivantes : 100×10×1mm. L'éprouvette est dégraissée au solvant organique chloré puis sablée. L'attaque est effectuée dans un ballon rond en verre borosilicaté à 5 cols avec des rodages normalisés (cf. **Figure 2–10**), sur lesquels est disposé un réfrigérant à boules pour le reflux, un thermomètre à mercure pour contrôler avec précision la température, une ampoule à brome pour rajouter de l'acide en cours d'opération, les deux autres orifices servant à disposer les plaques de titane à décaper. Le chauffage est assuré par un chauffe ballon. Une ébullition régulière est assurée par la présence dans le ballon de billes de verre, de pierre ponce, etc.

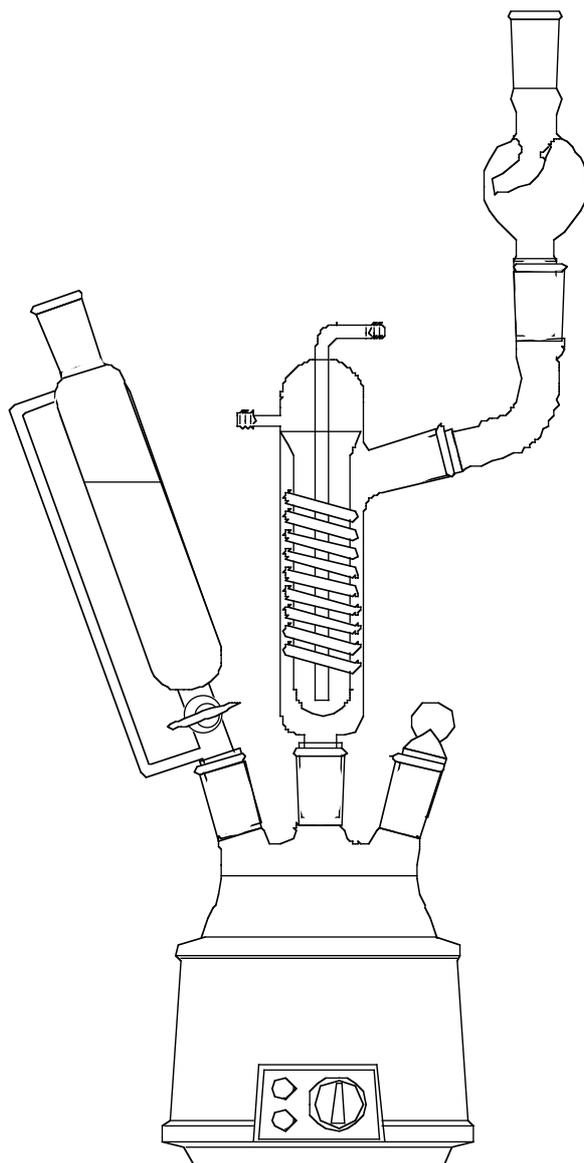


Figure 2–10 : L'installation pour le décapage chimique

L'opération se déroule selon le protocole suivant : l'acide est porté à ébullition à reflux, les plaques, fixées à l'aide de ruban Téflon[®], sont immergées dans la solution. L'attaque se poursuit durant 10 minutes, les plaques sont ensuite retirées de la solution puis rincées à l'eau osmosée et séchées à l'air comprimé. Elles sont ensuite pesées de manière à déterminer la perte massique surfacique lors de ces 10 minutes de décapage. Une fois la pesée effectuée, les plaques sont à nouveau soumises au décapage durant 10 minutes. L'opération terminée, les éprouvettes décapées sont stockées à l'abri de l'air, immergées dans un flacon contenant de l'eau osmosée pour subir d'éventuelles études microscopiques.

Le contrôle du titre de la solution de décapage s'effectue quantitativement par titrimétrie acide–base ou rédox. Lorsque le titrage indique que la concentration de l'acide a diminuée de plus de 5%, la solution est remplacée par une solution neuve. Néanmoins, lorsque les produits de corrosion sont fortement colorés (e.g. titane et alliages) un appréciation visuelle de la couleur de la solution permet d'estimer le moment du contrôle.

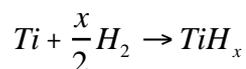
Les résultats de cinétiques de dissolution dans les réactifs de décapage des divers métaux sont données dans le **Tableau 2–8** :

<i>Métal ou alliage</i>	<i>Nuance, pureté</i> (fournisseur)	<i>Milieu de décapage</i> (fraction massique, température, durée de l'attaque)	<i>Perte massique surfacique</i> (/g.m ⁻² .min ⁻¹)
• Titane	NF T40 (Weber métaux)	HCl 37%, à ébullition, 30 min	4.46
		H ₂ C ₂ O ₄ 10%, à ébullition, 1 h.	0.62
		H ₂ SO ₄ 30%, à ébullition, 30 min.	2.38
• Titane	ASTM grade 4 (Signer Titanium GmbH)	HCl 32%, à ébullition, 30 min	3.10
• Ti–0.2Pd	ASTM grade 7 (Heraeus GmbH)	HCl 37% , à ébullition, 30 min	12.31
		H ₂ C ₂ O ₄ 10%, à ébullition, 1 h.	0.15
		H ₂ SO ₄ 30%, à ébullition, 30 min.	2.49
• Ti–6Al–4V	NF TA6V4 (Goodfellow Ltd.)	HCl 37% , à ébullition, 30 min	4.87
		H ₂ SO ₄ 30%, à ébullition, 30 min.	2.745
• Ti–12Mo–6Zr–4.5Sn	NF TD12ZE (Goodfellow Ltd.)	HCl 37% , à ébullition, 30 min	1.48
		H ₂ SO ₄ 30%, à ébullition, 30 min.	0.34
• Ti–15Mo	NF TD 8 (Goodfellow Ltd.)	HCl 37% à ébullition	9.17
• Zirconium	>99.8% (Goodfellow Ltd.)	H ₂ SO ₄ 80%, à ébullition, 10 min	27.52
• Hafnium	>99.7% (Goodfellow Ltd.)	H ₂ SO ₄ 80%, à ébullition, 10 min	12.05
• Niobium	>99.9% (Goodfellow Ltd.)	HCl 36% (m/m) à ébullition	
		H ₂ C ₂ O ₄ 10%, à ébullition, 1 h.	0.04
		H ₂ SO ₄ 80% (m/m) à ébullition	33.26
• Tantale	>99.9% (Goodfellow Ltd.)	HF 40%, 25°C, 1 min	2.94
		HF–HNO ₃ (1:1), 25°C, 1min	93.13

Tableau 2–8 : Vitesses de décapage chimique des divers substrats métalliques.

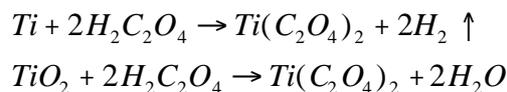
2.3.1.3.4 Le décapage chimique du titane et de ses alliages

Lors de cette attaque l'oxyde de titane superficiel TiO₂ (de type rutile) ainsi que le titane métal sous-jacent sont dissous avec formation de chlorures et d'hydrure selon les réactions suivantes²⁸⁵ :



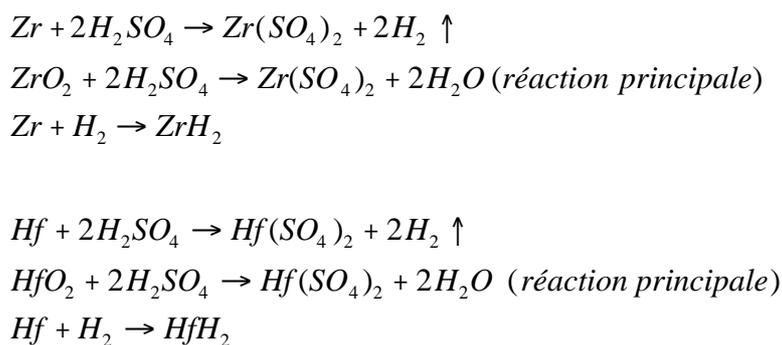
Après ce décapage, la surface du titane possède une aire spécifique élevée par suite d'une forte corrosion par piqûre. Dans le cas particulier où le titane est décapé à l'aide d'une solution d'acide oxalique (H₂C₂O₄) à 10%

(m/m) contrairement à l'attaque par HCl, il y a formation de Ti(IV) qui est aussitôt complexé (solution jaune) par l'acide selon la réaction suivante :



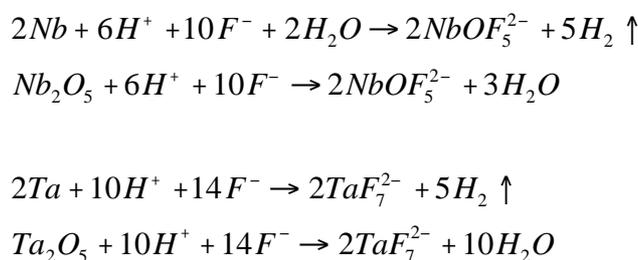
2.3.1.3.5 Le décapage chimique du zirconium et du hafnium

Les deux métaux sont décapés durant 10 min dans une solution d'acide sulfurique à 80% m/m portée à ébullition. Les réactions intervenant lors de la dissolution sont les suivantes :



2.3.1.3.6 Le décapage chimique du niobium et du tantale

Le décapage du niobium et du tantale s'effectue à température ambiante à l'aide d'acide fluorhydrique 40% (m/m) durant 60 secondes dans un bûcher Téflon[®] sous une hotte aspirante. Les réactions intervenant lors de l'attaque sont :



2.3.2 La préparation des précurseurs

2.3.2.1 Le précurseur à base d'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène

La composition de la solution de précurseur est donnée **Tableau 2-9** :

Nom IUPAC (nom usuel) MM ($/10^{-3}$ kg.mol $^{-1}$)	Formule brute [CARN]	Fournisseur	Quantité théorique
Dihydrogène hexachloroiridate (IV) (acide hexachloroiridique) 406.952 (anhydre)	H ₂ IrCl ₆ .xH ₂ O [16941–92–7]	Alfa Gmbh	280 mg
Tantale (V) chlorure 358.212	TaCl ₅ [7721–01–9]	Alfa Gmbh	430 mg
Éthanol HPLC grade (alcool éthylique) 46.070	C ₂ H ₅ OH [64–17–5]	Carlo Erba	5 cm ³ $d_4^{20} = 0.7908$ g.cm $^{-3}$
Isopropanol HPLC grade (alcool isopropylique) 60.097	C ₃ H ₇ OH [67–63–0]	Carlo Erba	5 cm ³ $d_4^{20} = 0.7850$ g.c m $^{-3}$

Tableau 2–9 : Composition de la solution de précurseurs à base d'acide hexachloroiridique.

Les réactifs doivent être impérativement ajoutés dans l'ordre indiqué : en premier lieu, on procède à la pesée et l'introduction de TaCl₅ dans la fiole, le mélange de solvants 1/1 vol. (EtOH–iPrOH) préalablement préparé par pesée est ajouté, la fiole est agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux. Enfin les cristaux d'acide hexachloroiridique hexahydrate sont dissous. Étant donné la grande volatilité des solvants employés et la sensibilité du précurseur à la lumière, la solution doit être conservée dans un flacon inactinique et hermétique, dans un endroit frais (e.g. réfrigérateur à –4°C). Dans ces conditions, la solution peut être conservée au maximum durant deux semaines. La solution neuve est opaque et présente une couleur rouge-brun, tandis que la solution vieillie est translucide et présente une couleur vert-olive.

Remarques :

- La composition de cette solution correspond après traitement thermique au mélange d'oxydes IrO₂–Ta₂O₅ dans les proportions respectives de 70–30% molaire²⁸⁶ (soit en fraction massique 54.22% et 45.78 %),
- Le choix d'un milieu entièrement organique (éthanol–isopropanol) provient du fait que TaCl₅ s'hydrolyse spontanément en présence d'eau en acide tantalique (Ta₂O₅.x H₂O).

2.3.2.2 Le précurseur à base de chlorure d'iridium (IV)

La composition de la solution de précurseurs est donnée **Tableau 2–10**:

Nom IUPAC (nom usuel) MM ($/10^{-3}$ kg.mol $^{-1}$)	Formule brute [CARN]	Fournisseur	Quantité théorique
Iridium (IV) chlorure (tétrachlorure d'iridium) 334.142	IrCl $_4$ [13569–57–8]	Alfa GmbH.	900 mg
Éthanol HPLC grade (alcool éthylique) 46.070	C $_2$ H $_5$ OH [64–17–5]	Carlo Erba	10 cm 3 $d_4^{20} = 0.7908$ g.c m $^{-3}$
Isopropanol HPLC grade (alcool isopropylique) 60.097	C $_3$ H $_7$ OH [67–63–0]	Carlo Erba	10 cm 3 $d_4^{20} = 0.7850$ g.c m $^{-3}$

Tableau 2–10 : Composition de la solution de précurseur à base de chlorure d'iridium (IV).

2.3.2.3 L'application du précurseur et le traitement thermique

Remarque préliminaire concernant le traitement thermique : Le terme de *calcination* est le terme le mieux adapté à ce type d'opération. En effet, la *pyrolyse* sensu—stricto concerne un chauffage à l'abri de l'air alors que dans le cas présent l'oxygène de l'air est nécessaire pour obtenir un mélange d'oxydes. D'autre part, le terme de *décomposition thermique* implique l'obtention de corps purs simples ce qui n'est pas le cas puisque l'iridium se trouve sous forme de dioxyde. Enfin, le terme thermolyse correspond à l'étape de transformation du précurseur par hydrolyse lors du chauffage à l'air des premières couches, il sera donc employé systématiquement pour désigner les premières étapes de cuisson tandis que la calcination désignera le traitement final.

2.3.2.3.1 L'application au pinceau

Les plaques sont disposées sur un râtelier de titane; elles peuvent ainsi être peintes et introduites dans le four sans être manipulées. Chaque électrode est repérée par sa position exacte sur le râtelier de manière à éviter toute confusion lors des phases de peinture. Le mode opératoire est le suivant:

- (1) Application de la solution au pinceau, sur les deux faces et sur les bords,
- (2) étuvage à 100°C durant 10 minutes pour évaporer les solvants,
- (3) thermolyse au four à T $_1$ durant 5 minutes,
- (4) refroidissement,

La succession d'opérations allant de 1 à 4 constitue le protocole de dépôt pour une couche. D'une manière générale, on procédera au dépôt d'un nombre de couche variant de 5 à 40.

- (5) l'étape finale consiste en une calcination à T $_2$ durant 2 heures.

2.3.2.3.2 L'application par immersion

- (1) immersion complète de la plaque durant 10 secondes, dans un tube à essais contenant la solution, à l'aide d'une pince brucelles,
- (2) égouttage durant 10 secondes le long des parois du tube,
- (3) séchage au föhn durant 10 minutes pour évaporer les solvants,
- (4) thermolyse au four à T $_1$ durant 5 minutes,
- (5) refroidissement,

La succession d'opérations allant de 1 à 5 constitue le protocole de dépôt pour une couche. D'une manière générale, on procédera au dépôt de 5 à 40 couches.

- (6) l'étape finale consiste en une calcination à T_2 durant 2 heures.

2.3.2.3.3 L'application par rotation

La technique d'application par rotation est utilisée dans le cas des travaux réalisés à Lausanne sur des échantillons cylindriques. Le barreau de métal est monté sur le mandrin d'un agitateur inversé.

- (1) Dépôt d'une goutte de solution de 100 mm^3 à l'aide d'une micropipette calibrée sur la section supérieure du barreau,
 (2) séchage à l'aide du föhn durant 10 secondes de la zone recouverte par la goutte jusqu'à évaporation complète du solvant, la tige étant soumise à une vitesse de rotation régulière de $4t/s$,
 (3) thermolyse à l'aide d'un épiradiateur IR durant 2 minutes de la même zone, la tige étant soumise à une vitesse de rotation régulière de $4t/s$,
 (5) refroidissement,

La succession d'opérations allant de 1 à 5 constitue le protocole de dépôt pour une couche. D'une manière générale, on procédera au dépôt de 5 à 40 couches.

- (6) l'étape finale consiste en une calcination effectuée en disposant la tige dans un four à la température T_2 durant 2 heures.

2.3.2.3.4 La température de calcination

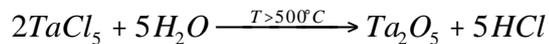
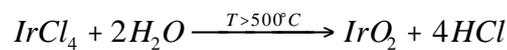
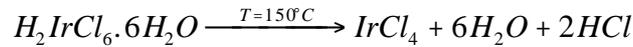
La température de thermolyse T_1 et de calcination T_2 dépendent de la nature du précurseur et du métal. L'influence de la température sur la longévité des anodes est exposée en détails au chapitre suivant. Néanmoins, il est possible de donner les principaux résultats concernant les substrats les plus courants et les deux précurseurs utilisés.

<i>Métal</i>	<i>Type de précurseur</i>	<i>Température T_1</i> [étapes 1–4]	<i>Température T_2</i> [étape finale 5]
• Titane et alliages	$\text{H}_2\text{IrCl}_6\text{—TaCl}_5$	530°C	530°C
	IrCl_4	450°C	490°C
• Zirconium, Hafnium	$\text{H}_2\text{IrCl}_6\text{—TaCl}_5$	530°C	530°C
	IrCl_4	450°C	490°C
• Niobium	$\text{H}_2\text{IrCl}_6\text{—TaCl}_5$	400°C (1–3) 430°C (4)	430°C
	IrCl_4	400°C	430°C
• Tantale	$\text{H}_2\text{IrCl}_6\text{—TaCl}_5$	410°C (1–3) 450°C (4)	490°C
	IrCl_4	430°C	450°C

Tableau 2–11 : Conditions de température lors du traitement thermique

Remarques:

Lors du traitement thermique, il y a une dissociation des sels suivie d'une hydrolyse qui donne des oxydes stables selon les réactions schématisées suivantes (confirmées par analyse thermogravimétrique dans le **Chapitre II**), cette réaction globale est appelée thermolyse dans la suite de l'exposé :

**2.3.2.4 Le contrôle du titre de la solution**

Pour contrôler avec précision le titre de la solution de précurseurs, un volume de solution égale à 0.1 cm³ connu avec exactitude soit par pesée à la microbalance ou mesuré à l'aide d'une micropipette calibrée, est déposée dans une nacelle de silice fondue préalablement tarée. Le solvant est ensuite évaporé avec précaution dans l'étuve à 100°C durant 10 minutes en évitant les projections à l'extérieur de la nacelle qui pourraient entraîner une erreur de mesure. La nacelle est ensuite disposée dans le four et soumise à une calcination à 530°C durant deux heures. Après un lent refroidissement pour éviter tout choc thermique, la nacelle est pesée. Cet essai est systématiquement effectué pour chaque solution neuve, au début ainsi qu'à la fin d'une campagne de dépôt. Cette précaution permet de contrôler la variation de concentration des précurseurs durant la campagne de dépôt du catalyseur.

2.3.2.5 L'estimation de la masse surfacique de catalyseur et de l'épaisseur du dépôt

Pour cela, il suffit simplement de déterminer par pesée la masse de l'électrode avant le dépôt de la première couche et après le traitement final. Il suffit ensuite de rapporter la masse de dépôt par unité d'aire géométrique d'électrode, cette masse surfacique de dépôt est notée $[\Delta m/S]^*_{\text{dépôt}}$ dans la suite de l'exposé. Lorsque le dépôt consiste en un mélange d'oxydes Ta₂O₅—IrO₂, il est utile d'exprimer la masse surfacique rapportée à l'oxyde de métal noble, en l'occurrence le dioxyde d'iridium, cette dernière grandeur est notée $[\Delta m/S]^{**}_{IrO_2}$.

L'épaisseur de la couche de catalyseur est estimée simplement par la mesure gravimétrique du dépôt. En effet, il est possible en connaissant la masse volumique de l'oxyde ou du mélange d'oxydes de calculer à partir de la masse de dépôt et de l'aire géométrique de l'électrode l'épaisseur théorique du film catalytique. Une estimation de l'épaisseur de la couche catalytique en fonction de la masse surfacique du dépôt est fournie **Tableau 2–12**.

<i>Oxyde(s) constitutif(s) de la couche</i>	$\left[\frac{\Delta m}{S} \right]_{\text{dépôt}}^*$ (/g _{dépôt} ·m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S} \right]_{\text{IrO}_2}^{**}$ (/g _{IrO₂} ·m ⁻²)	<i>Épaisseur de la couche</i> (/μm)
• Ta ₂ O ₅ —IrO ₂ (30—70% mol.) (ρ=10 076 kg.m ⁻³)	5	2.71	0.50
	10	5.42	0.99
	15	8.13	1.49
	20	10.84	1.99
	25	13.56	2.48
	30	16.26	2.98
• IrO ₂ (ρ=11 660 kg.m ⁻³)	—	5	0.43
	—	10	0.86
	—	15	1.29
	—	20	1.72
	—	25	2.14
	—	30	2.57

Tableau 2—12: Estimation de l'épaisseur de la couche catalytique en fonction de l'oxyde et de la masse surfacique du dépôt.

Néanmoins, cette estimation ne fournit qu'un ordre de grandeur car elle ne rend pas compte de la réalité. En effet, le dépôt électrocatalytique se présente toujours sous l'observation microscopique sous forme d'une mosaïque de grains réguliers d'oxydes séparés par des crevasses aboutissant au substrat²⁸⁷ (cf. **Photographies 4, 5, et 6**). Ces accidents résultent de contraintes mécaniques liées à la grande différence entre les coefficients volumiques de dilatation thermique du catalyseur de nature céramique et du substrat métallique qui le supporte. Par conséquent, les dépôts sont toujours poreux.

2.4 La caractérisation des anodes

2.4.1 L'étude du précurseur par analyse thermique

Au cours du traitement thermique le précurseur se transforme pour donner l'oxyde catalytique. A la température où se produisent ces transformations le substrat peut être lui-même oxydé par l'oxygène. Les méthodes d'analyses thermiques sont bien adaptées pour identifier les différentes étapes de la transformation du précurseur et déterminer les températures correspondantes.

2.4.1.1 L'analyse par thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie permet d'enregistrer la variation de masse d'un échantillon soumis à une progression régulière de température. Les variations négatives ou pertes traduisent le départ d'un composé volatil (e.g. eau d'hydratation, eau de constitution, gaz carbonique, etc.) ou un changement d'état (e.g. vaporisation, sublimation); à l'inverse une variation positive ou gain traduit une réaction chimique avec le gaz constituant l'atmosphère du four (e.g. oxydation, nitruration, etc.). Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance du type TC 11 (Metler Toledo) interfacée via une RS 232 avec un micro-ordinateur de type PC. L'échantillon est disposé dans un micro—creuset en alumine préalablement étuvé sous vide à 600°C durant 5 heures. La rampe de température programmée est de 10°C/min. L'atmosphère du four est constituée par de l'air ou de l'oxygène pur.

2.4.1.2 L'analyse thermique différentielle (ATD)

La thermo—analyse par la technique ATD consiste à mesurer en continu les différences de températures, au cours d'une rampe de température programmée, entre l'échantillon et une substance de référence stable

thermiquement dans le domaine de température étudié. Cette méthode permet de déterminer les transformations exo— ou endothermiques. L'appareil du type DTA 404 EP (Netzsch gerätebau GmbH) comporte un four thermique tubulaire à spire en Kanthal avec une unité de contrôle de la température et un enregistreur. L'échantillon et la substance de référence placés dans deux creusets d'alumine sont disposés côte à côte sur un portoir en alumine électrofondue dans le four. La température est mesurée par deux thermocouples Pt—Pt90Rh10 (type S) disposés dans chaque support. La température est également contrôlée de manière indépendante par l'opérateur à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament (Nachet).

2.4.1.3 Le couplage des techniques thermiques et de la spectrométrie de masse

Une analyse détaillée des processus intervenant lors de la calcination des précurseurs a été menée en couplant les trois techniques suivantes : l'ATD, l'ATG et la détection par spectrométrie de masse des produits volatils formés lors de la calcination. L'appareil utilisé, disponible au Service d'analyse thermique du Laboratoire de Chimie de Coordination, est constitué d'une thermobalance modèle TGDT A92 (Setaram) couplée avec un spectromètre de masse dont le séparateur magnétique est un quadropole (Leybold). Pour chaque analyse d'échantillon, une montée progressive en température de 10°C/min est appliquée. En fin d'analyse, on dispose pour chaque produit de la courbe de variation de masse par ATG, de sa courbe dérivée, du tracé de la courbe par ATD et des spectres de masse de l'atmosphère du four enregistrés pour chaque température.

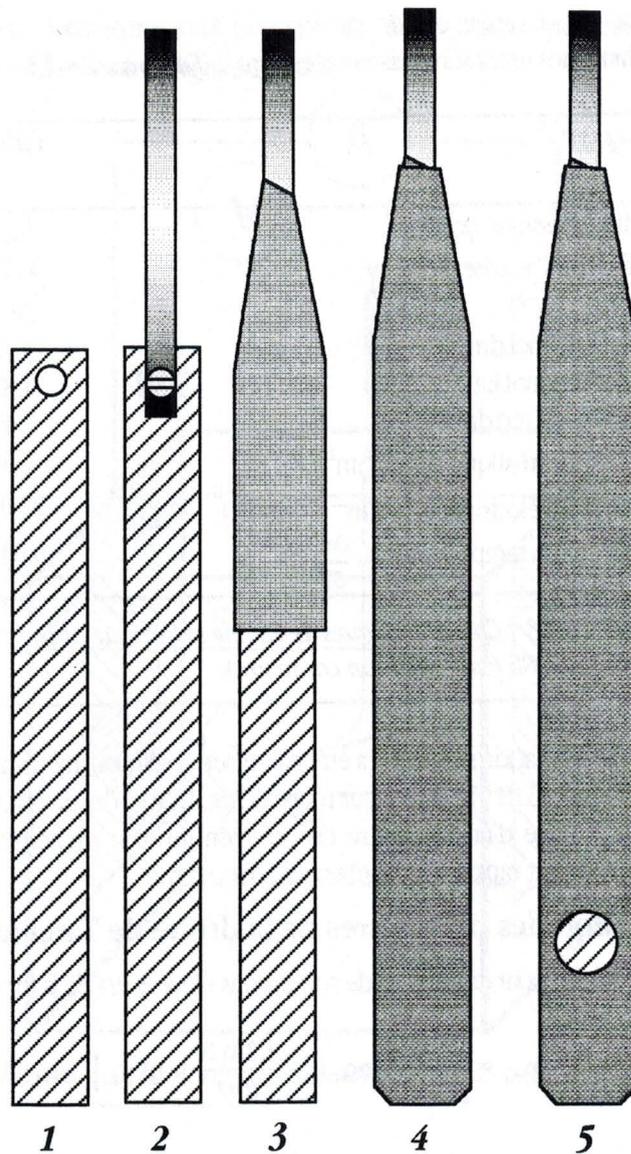
2.4.2 Les techniques de la cinétique électrochimique

Les techniques d'investigation électrochimiques sont employées pour caractériser les anodes une fois leur élaboration terminée. L'objectif de ces mesures est d'étudier les propriétés électrocatalytiques du matériau d'électrode afin de pouvoir comparer ses performances (e.g. surtension de dégagement d'oxygène, longévité sous forte densité de courant, etc.) à celles obtenues avec d'autres matériaux électrodes décrits dans la littérature ou utilisées industriellement.

2.4.2.1 La préparation des anodes avant les essais

Afin d'appliquer à l'électrode de travail une densité de courant anodique précise, une fenêtre de dimensions très précises et parfaitement reproductible doit être délimitée sur la plaque rectangulaire recouverte du catalyseur. Cette aire a été choisie arbitrairement égale à 0.2 cm² pour pouvoir effectuer le test de longévité accéléré sous une intensité de courant de 1A compatible avec l'alimentation stabilisée disponible. En effet, cet essai, décrit en détail dans la suite de l'exposé, nécessite une densité de courant anodique constante de 50 kA.m⁻².

Afin d'obtenir une aire de surface active aussi petite et reproductible, les anodes, qui sont constituées de plaques rectangulaires (100×10×1 mm) d'aire totale égale à 22.01 cm², sont insérées dans une gaine de Viton[®] thermorétractable (Hellerman) de largeur égale à 12.5 mm dont le coefficient de rétreint est égal à 2. Une fois l'ensemble chauffé, à l'aide d'une turbine à air chaud, la gaine se rétracte et recouvre hermétiquement toute la plaque exceptée une ouverture circulaire préalablement découpée à l'emporte pièce. Des mesures systématiques de l'aire de la fenêtre, après rétraction de la gaine ont démontré la fiabilité de la technique. Un collecteur de courant sous forme d'une tige de titane massif préalablement décapé est directement vissé sur la partie haute de l'anode. L'ensemble des étapes d'enrobage de l'électrode sont schématisées sur la **Figure 2-11** :



- 1 - anode initiale,
- 2 - anode et collecteur de courant,
- 3 - protection de la vis par un morceau de gaine,
- 4 - insertion de l'électrode dans la gaine,
- 5 - ouverture calibrée à l'emporte pièce.

Figure 2-11 : Enrobage des anodes avant les essais.

2.4.2.2 La cellule électrochimique

Le dispositif de mesure utilisé dans la plupart des essais comporte une cellule en verre borosilicaté épais de 200 cm³ à double enveloppe (Metrohm A.G.) permettant de thermostatier l'ensemble à 80°C. La cellule est montée en série avec un bain chauffant à circulation d'eau (OSI). Le montage des électrodes est un ensemble de trois électrodes ou montage de Piontelli. L'électrode de travail (ou électrode indicatrice) est constituée par l'anode à tester dont la surface active est délimitée à l'aide de la technique précédemment décrite. La contre-électrode (ou électrode auxiliaire) est constitué par un fil torsadé de Pt90—Rh10 (CLAL) de grande surface (≈ 20 cm²). Les deux compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un diaphragme en verre fritté (Prolabo). L'électrode de référence est constituée d'une électrode au sulfate mercureux saturée ($Pt/Hg / Hg_2SO_4, K_2SO_4, sat.$) (Tacussel—Radiometer) dont le potentiel d'électrode par rapport à l'ESH est de +658 mV à 25°C. L'électrolyte, sauf mention

mV à 25°C. L'électrolyte, sauf mention contraire, est constitué par une solution d'acide sulfurique 30% (m/m) dont une sélection des principales caractéristiques physico-chimiques utiles sont rassemblées dans le **Tableau 2–13**.

<i>Propriétés</i> ²⁸⁸	<i>Valeur</i>
• Fraction massique (x%)	30.00
• Coefficient d'activité moyen γ	0.124
• Titre (t/g.dm ⁻³)	365.7
• Molarité (C/mol.dm ⁻³)	3.729
• Molalité (m/mol.kg ⁻¹)	4.371
• Normalité (N/eq.dm ⁻³)	7.458
• Viscosité cinématique ($\nu/10^{-6}$ m ² .s ⁻¹)	1.641
• Conductivité électrique ($\kappa/S.m^{-1}$) [291K]	73.880
• Coefficient de température $\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ (K ⁻¹)	0.0162

Tableau 2–13 : Caractéristiques de l'acide sulfurique utilisé comme électrolyte à 298K (sauf mention contraire).

Remarque: Le contrôle du titre de l'acide sulfurique a été réalisé sur la solution mère par titrimétrie acido-basique classique de la seconde acidité par NaOH 1N (indicateur rouge de méthyle). Lors de chaque essais de durée de vie la mesure précise de la densité à l'aide d'un aréomètre de précision ou d'un pycnomètre étalon adaptés pour les liquides a été effectuée pour réajuster rapidement le niveau de l'électrolyte.

2.4.2.3 La détermination des paramètres de la droite de Tafel anodique

L'équation de Tafel valable pour des valeurs de surtensions élevées est de la forme

$$\eta_{a,j} \approx \frac{RT \ln 10}{b_a} \log_{10} |j| - \frac{RT \ln 10}{a_a} \log_{10} |j_{eq}|$$

Soit sous forme condensée :

$$\eta_{a,j} \approx b_a \log_{10} |j| - a_a$$

Où b_a pente anodique de Tafel anodique en $v / \log_{10} |j|$

a_a ordonnée à l'origine en $\log_{10} |j|$

Comme cela a été vu au **Chapitre I**, cette équation ne est valable lorsque la cinétique de la réaction électrochimique est contrôlée par le transfert de charge.

2.4.2.3.1 Les mesures aux fortes densités de courant

Pour les densités de courant élevées, c'est-à-dire supérieures à 100 mA.cm⁻², les mesures de potentiels deviennent très délicates. En effet, la chute ohmique iR liée à la résistivité de l'électrolyte devient importante. D'autre part, le dégagement gazeux produit un rideau de bulles d'oxygène qui masque partiellement la surface active de l'électrode, l'électrode de travail est alors soumise à une densité de courant anodique locale plus élevée que celle prévue. Ces corrections peuvent devenir très importantes lorsque les courants deviennent très élevés. A titre d'exemple, l'erreur de mesure d'un potentiel d'électrode peut atteindre 50 mV pour une densité de courant de l'ordre de 100 mA.cm⁻².

Il est possible d'estimer la résistance ohmique R_{sd} liée à l'électrolyte seul dans le cas d'un montage d'électrode simple tel qu'il est schématisé **Figure 2-12**.

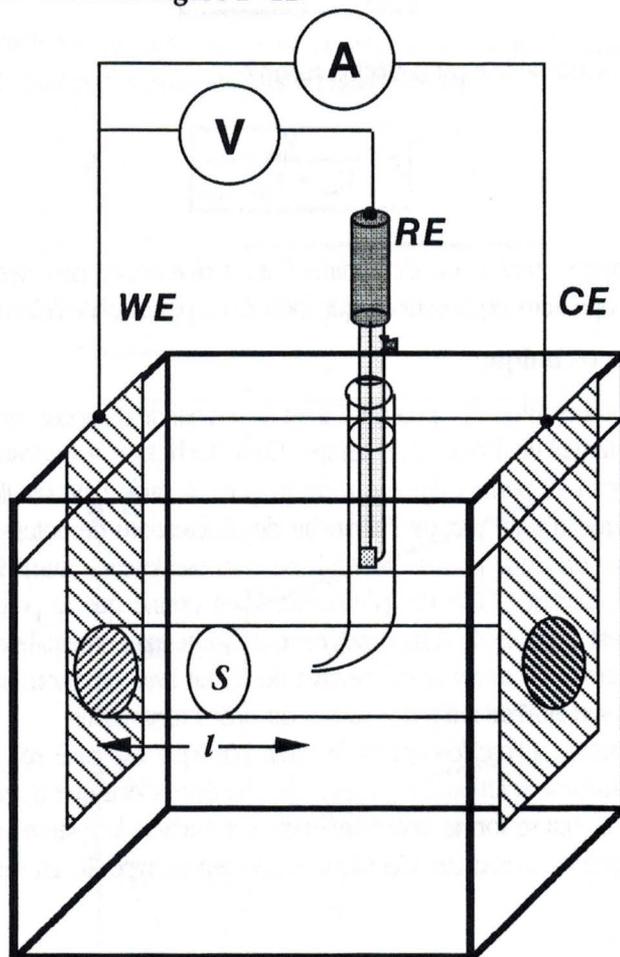


Figure 2-12 : Montage pour la mesure de la chute ohmique.

La cellule de mesure comporte une électrode de travail (WE) dont la surface active S est délimitée sous forme d'un disque par une gaine de thermorétractable, la contre-électrode (CE) est située à grande distance. Enfin, l'extrémité du capillaire de Luggin du compartiment contenant l'électrode de référence (RE) est placée au voisinage immédiat de l'électrode de travail. Compte tenu de cette géométrie, le tube de courant entre les deux électrodes peut être assimilé en première approximation à un cylindre droit dont le diamètre équivaut à celui de la surface active de l'électrode de travail. Dans ces conditions particulières, il est possible de résoudre analytiquement l'équation de Laplace. La résistance de l'électrolyte s'écrit donc :

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

- Où
- R_{sd} Résistance de la portion d'électrolyte en Ω ,
 - ρ résistivité électrique de l'électrolyte en $\Omega.m$,
 - l longueur de l'élément de volume en m,
 - s aire de la section du tube de courant en m^2 .

En pratique, cette correction est insuffisante, car il faut tenir compte de la chute ohmique liée au dégagement gazeux. Il est cependant possible d'évaluer la chute ohmique liée aux bulles de gaz, cette correction en utilisant par exemple la relation empirique de Bruggemann :

$$\kappa_{el/gaz} = \kappa_{el} \cdot (1 - f)^n$$

Où f est la fraction de gaz définie par la relation suivante :

$$f = \frac{V_{Gaz}}{V_{Gaz} + V_{Électrolyte}}$$

En l'absence de moyens simples pour déterminer f , il est plus sûr de faire des mesures de chute ohmique globale à l'aide d'un oscilloscope numérique pour chaque mesure de potentiel de l'électrode de travail.

2.4.2.3.2 Le choix de la technique

Pour le tracé des courbes intensité—potentiel, il est recommandé d'imposer un courant fixe à l'électrode de travail et d'enregistrer le potentiel en fonction du temps. Cette technique galvanostatique de détermination des courbes voltampérométriques I—E permet d'une part de mesurer à l'aide d'un oscilloscope numérique le terme correctif dû à la chute ohmique, d'autre part de s'affranchir des fluctuations de potentiel en raison du dégagement gazeux. La mesure de la chute ohmique peut se faire à l'aide d'un oscilloscope numérique. Il suffit de programmer des échelons progressifs de courant à l'aide du galvanostat. Étant donné que le potentiel d'abandon des anodes étudiées n'est pas défini, il est possible de contourner cette difficulté expérimentale en appliquant un courant très faible ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) à l'électrode de travail ce qui permet de définir avec précision un quasi ou pseudo—potentiel d'équilibre de l'électrode qui sert ainsi de référence dans le calcul des surtensions.

Le principe de la mesure à l'oscilloscope de la chute ohmique est basé sur le principe suivant : lorsque l'électrode est immergée dans une solution d'électrolyte de résistivité électrique ρ_e en raison de la double couche électrochimique de capacité C_d qui se forme instantanément à sa surface, le système anode—électrolyte peut être assimilé en première approximation à un circuit électrique équivalent de type RC en série schématisé sur la **Figure 2-13**.

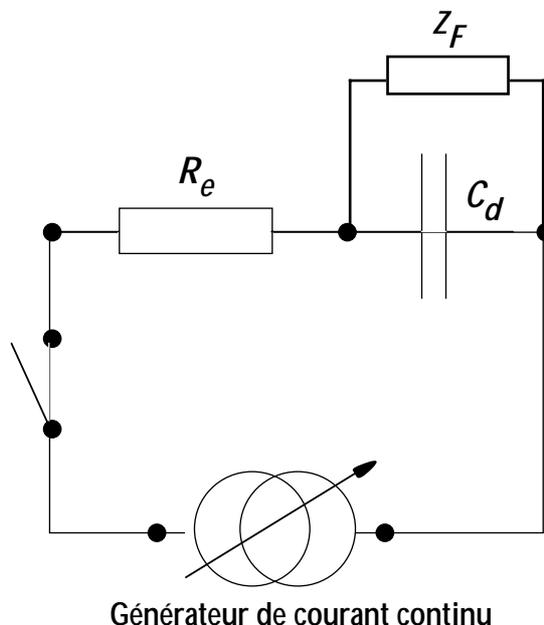


Figure 2-13 : Schéma électrique équivalent d'une électrode soumise à un échelon de courant

Lorsqu'un échelon de courant d'intensité constante i est imposé au circuit $R_e C_d$, il est possible de montrer que la réponse temporelle du potentiel de l'électrode est de la forme simple suivante :

$$E(t) = i \left[R_e + \frac{(t - t_1)}{C_d} \right]$$

La réponse à cet échelon intensiostatique en supposant que la capacité de double couche est constante, est une augmentation linéaire de potentiel représentée sur la **Figure 2-14**:

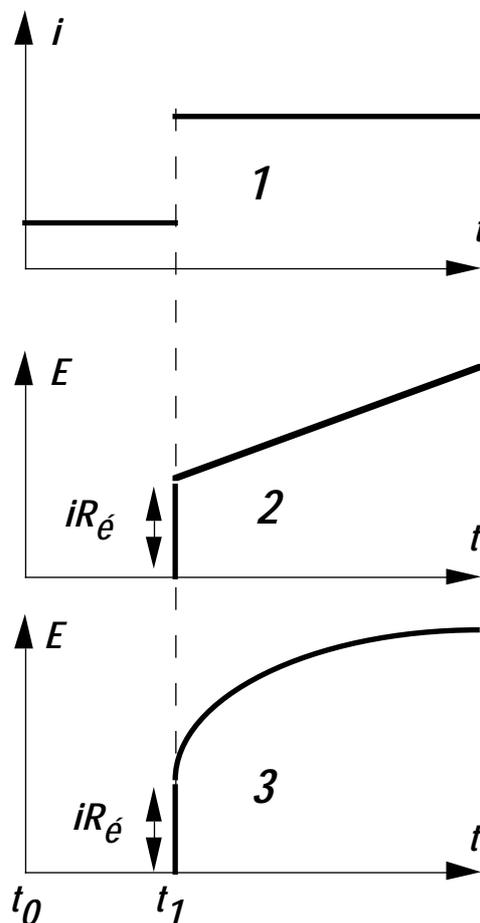


Figure 2-14 : Réponse d'un circuit RC série à un échelon de courant.
 [(1) échelon de courant, (2) réponse théorique (C_d cste), (3) réponse expérimentale (C_d variable)].

A titre d'exemple, la **Figure 2-15** représente la partie anodique d'une courbe I-E pour une électrode du type Ta/IrO₂. La courbe est tracée avant et après correction de la chute ohmique ce qui permet d'apprécier l'importance du terme iR.

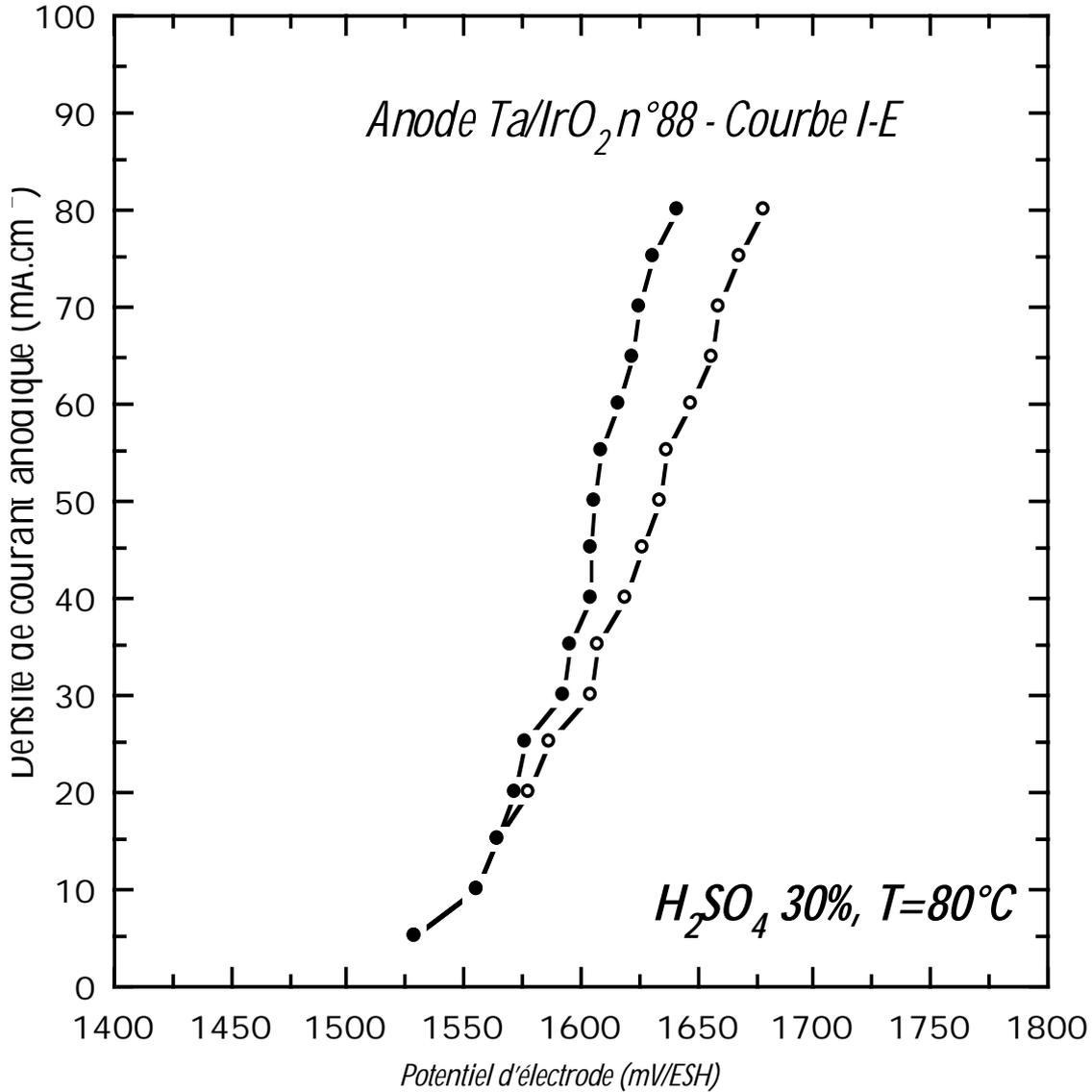


Figure 2-15 : Importance de la chute ohmique sur le tracé des courbes I-E
(les points ● désignent les mesures après correction de iR)

2.4.2.4 La mesure de la résistance de polarisation anodique

Lorsque la surtension anodique est très faible, c'est-à-dire que l'on s'écarte peu du potentiel d'équilibre du couple O/R, il est possible d'effectuer un développement limité du facteur exponentiel à l'intérieur de la formule de Butler-Volmer selon la variable η . On obtient alors la relation linéaire courant-surtension suivante :

$$j = j_{eq} \cdot \frac{nF}{RT} \eta_a$$

Où la grandeur $R_{p_a} = \frac{1}{j_{eq}} \cdot \frac{RT}{nF}$ est la résistance de polarisation liée au transfert de charge anodique exprimée en $\Omega \cdot m^2$. C'est la pente de la tangente à la courbe de polarisation au voisinage du potentiel d'équilibre. Par extension, pour tous les systèmes électrochimiques, on définit la résistance de polarisation par la pente de la courbe I-E au point $E = E_{eq}$ par la relation générale :

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right)_{E=E_e}$$

2.4.2.4.1 Les mesures à faible densité de courant

Aux très faibles densités de courant anodiques nécessaires pour effectuer les mesures de résistance de polarisation, il apparaît un certain nombre de difficultés expérimentales d'un autre ordre que celles rencontrées aux forts courants. En premier lieu, la présence d'espèces électroactives oxydables (e.g. composées organiques) toujours présents à l'état de traces dans la solution gênent la mesure en participant à la réaction d'oxydation. D'autre part, même en séparant les deux compartiments de la cellule, les traces d'hydrogène produites à la cathode participent à la réaction d'oxydation à l'anode. Les mesures précises de résistance de polarisation imposent de travailler avec des réactifs très purs en présence d'un barbotage d'argon et avec une cellule compartimentée.

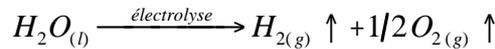
2.4.2.5 Le calcul du potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O dans les conditions des tests

Les essais de longévité accélérés ainsi que les mesures électrochimiques sont effectués à la température de 353K. En conséquence, il faut connaître, à cette température, la valeur du potentiel standard d'électrode E_{O_2/H_2O}^0 du couple oxydant—réducteur oxygène/eau.

En milieu acide les deux réactions électrochimiques qui se déroulent aux électrodes lors de l'électrolyse de l'eau sont les suivantes :

- à l'anode, il y a oxydation de l'eau : $2H_2O \xrightarrow{\text{anode}} O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-$
- à la cathode, il y a réduction du proton : $2H^+ + 2e^- \xrightarrow{\text{cathode}} H_2 \uparrow + 2e^-$

La réaction globale de décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit pour les corps purs dans leur état standard :



La force électromotrice à 298K, qui correspond à la différence des deux potentiels standards d'électrode, se déduit de l'enthalpie libre standard de la réaction ΔG_{298K}^0 à cette même température à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta E_{298.15K} = E_{O_2/H_2O}^{298.15K} - E_{H^+/H_2}^{298.15K} = - \frac{\Delta G_{298.15K}^0}{2F} \quad E-2-1$$

Il suffit donc simplement de calculer l'enthalpie libre standard ΔG^0 de la réaction à 353K pour déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode du couple oxygène—eau à cette température.

L'expression de la variation de l'enthalpie libre standard de la réaction avec la température ΔG_T^0 se décompose comme la somme des contributions des variations avec la température de l'enthalpie et de l'entropie standard qui s'écrivent :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298.15K}^0 + \int_{298.15K}^T [\Delta C_p^T] dT \quad E-2-2$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298.15K}^0 + \int_{298.15K}^T [\Delta C_p^T] \frac{dT}{T} \quad E-2-3$$

Où ΔC_p^T représente la variation des capacités thermiques molaires isobares des corps purs intervenants dans la réaction globale. Cette grandeur correspond à la somme des capacités molaires de chaque corps pur affectées du coefficient stoechiométrique algébrique. La relation s'écrit par conséquent de la manière suivante :

$$\Delta C_p^T = \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p,i}^T \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \nu_i < 0 \Leftrightarrow \text{réactifs} \\ \nu_i > 0 \Leftrightarrow \text{produits} \end{array} \quad \text{E- 2-4}$$

Dans le cas présent, il est donc possible d'écrire que :

$$\Delta C_p^T = C_{p,H_2}^T + 1/2 C_{p,O_2}^T - C_{p,H_2O}^T \quad \text{E- 2-5}$$

Par ailleurs, l'enthalpie libre standard de la réaction s'écrit comme la somme $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$, il est donc facile d'aboutir à la relation générale de la variation de l'enthalpie libre standard de la réaction avec la température :

$$\Delta G_T^0 = \left[\Delta H_{298.15K}^0 - T\Delta S_{298.15K}^0 \right] + \left\{ \int_{298.15K}^T [\Delta C_p^T] dT - T \cdot \left[\int_{298.15K}^T \frac{[\Delta C_p^T]}{T} dT \right] \right\} \quad \text{E- 2-6}$$

Par ailleurs, la capacité thermique molaire isobare d'un corps pur i en fonction de la température peut s'écrire sous la forme polynomiale simple suivante : $C_{p,i}^T = a_i + b_i T + c_i T^2$, où les coefficients expérimentaux a_i , b_i et c_i sont fournis dans les tables de données numériques²⁸⁹ (cf. **Tableau 2-14**). En ce qui concerne l'eau seule une forme polynomiale de la capacité thermique molaire en fonction de la température pour l'état gazeux est donnée dans les tables. En conséquence, nous avons introduit dans le calcul précédent l'enthalpie de vaporisation de l'eau ainsi que la capacité thermique massique moyenne du liquide. Ceci permet de calculer la chaleur nécessaire pour élever la température de l'eau de son état standard à son point d'ébullition.

Composé(état)	a/J.K⁻¹.mol⁻¹	b/10⁻³ J.K⁻².mol⁻¹	c/10⁻⁶ J.K⁻³.mol⁻¹
H ₂ (g)	29.1	-0.84	2.01
O ₂ (g)	25.7	13.00	-3.86
H ₂ O(g)	30.0	10.71	0.335

Tableau 2-14: Coefficients expérimentaux intervenants dans l'équation de la capacité thermique molaire isobare en fonction de la température pour l'oxygène, l'hydrogène dans leur état standard et l'eau dans son état gazeux.

D'autre part, les grandeurs thermodynamiques utiles sont :

$$\begin{aligned} \Delta H_v &= +40.66 \text{ kJ.mol}^{-1}, \\ C_p(H_2O) &= +75.35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \\ \Delta H_{298K}^0 &= -285.834 \text{ kJ.mol}^{-1}, \\ \Delta S_{298K}^0 &= +69.958 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \\ \Delta G_{298K}^0 &= -237.140 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Une fois obtenue l'enthalpie libre standard de la réaction à la température T , il est possible d'exprimer la différence des deux potentiels standard d'électrode à la température T par la relation :

$$\Delta E_T = E_{O_2/H_2O}^{0,T} - E_{H^+/H_2}^{0,T} = -\frac{\Delta G_T^0}{2F} \quad E-2-7$$

D'où la relation cherchée :

$$-\frac{\Delta G_T^0}{2F} = -\left[\frac{\Delta H_f^0 + \Delta H_v - \bar{C}_{pH_2O} T_0}{2F} \right] + \left[\frac{AT_0 - AT_0 \ln T_0 - (B/2)T_0^2 - (C/6)T_0^3}{2F} \right] \quad E-2-8$$

$$+ \left[\frac{(\Delta S_f^0 - A - \bar{C}_{pH_2O})T - AT \ln T - (B/2)T^2 - (C/6)T^3}{2F} \right]$$

Par conséquent, la différence de potentiel électrique en fonction de la température est donnée par une corrélation du type :

$$\Delta E_T = \xi - \alpha T + \beta T \ln T + \gamma T^2 + \delta T^3 \quad E-2-9$$

L'utilisation des données numériques rassemblées plus haut, permet de donner une valeur précise pour les coefficients :

$$\begin{aligned} \xi &= 1.5121 \quad \text{V} \\ \alpha &= 1.523 \times 10^{-3} \text{ V.K}^{-1} \\ \beta &= 11.659 \times 10^{-5} \text{ V.K}^{-1} \cdot \ln \text{K} \\ \gamma &= 8.601 \times 10^{-8} \text{ V.K}^{-2} \\ \delta &= -3.625 \times 10^{-12} \text{ V.K}^{-3} \end{aligned}$$

L'équation de Nernst permet d'écrire le potentiel standard d'électrode à la température T pour chaque couple :

$$E_{a,éq.}^T = E_{O_2/H_2O}^{0,T} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{f_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} \right) \quad E-2-10$$

$$E_{c,éq.}^T = E_{H^+/H_2}^{0,T} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^4}{f_{H_2}^2} \right) \quad E-2-11$$

Il est alors possible d'écrire :

$$-\frac{\Delta G_T^0}{2F} = \left[E_{O_2/H_2O}^T - E_{H^+/H_2}^T \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{f_{O_2}^{1/2} \cdot f_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) \quad E-2-12$$

En admettant que les fugacités des deux gaz qui se dégagent dans chaque compartiments sont égales à l'unité, il est possible d'obtenir la relation simple à $pH=0$.

$$E_{O_2/H_2O}^{0,T} = E_{H^+/H_2}^{0,T} - \frac{\Delta G_T^0}{2F} \quad E-2-13$$

Étant donné que le potentiel standard d'électrode de l'ESH est pris par convention égal à zéro quelle que soit la température mais pour $P=10^5$ Pa (conditions standards, anciennement 101 325 Pa) :

$$\left[\frac{\partial E_{H^+/H_2}^0}{\partial T} \right]_{P_{H_2}=1bar} = 0 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1} \quad E-2-14$$

D'où la relation cherchée :

$$E_{O_2/H_2O}^{0,T} (V / ENH) = -\frac{\Delta G_T^0}{2F} \quad E-2-15$$

Application numérique : les calculs effectués en utilisant les données numériques rassemblées plus haut, les principaux résultats sont rassemblés dans le *Tableau 2–15*.

Température thermodynamique absolue (T/K)	298.15	353.15
Enthalpie libre standard ($\Delta G_T^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-237.140	-230.81
Potentiel standard d'électrode ($E_T^0 / \text{V/ESH}$)	+1.229	+1.196
<i>Tableau 2–15</i> : Enthalpie libre standard et potentiel standard d'électrode du couple oxygène—eau respectivement à 298K et 353K		

Remarque : Lors des mesures une électrode de référence au sulfate mercurique saturée est utilisée. Le potentiel standard de cet électrode est à 298K de 0.658 V/ESH. Néanmoins pour connaître le potentiel standard de cette électrode il faut tenir compte de l'équation du potentiel d'électrode en fonction de la température fournit dans la littérature²⁹⁰ :

$$E(\text{V/ESH}) = 0.658 - 2.54 \times 10^{-4} [T(\text{K}) - 298.15] - 1.22 \times 10^{-6} [T(\text{K}) - 298.15]^2 - 6.1 \times 10^{-10} [T(\text{K}) - 298.15]^3$$

A l'aide de cette formule, le potentiel d'équilibre de l'électrode au sulfate mercurique saturée à 353K est de 0.644 V/ESH. Le potentiel d'équilibre du couple devient donc :

$$E_{353K}^0 = +0.692 \text{ V/ESMS}$$

2.4.2.5.1 Le calcul du potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O dans l'acide sulfurique concentré à 353K

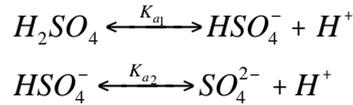
En raison des conditions d'acidité rencontrées dans le test de durée de vie et dans les mesures électrochimiques, il faut corriger la valeur du potentiel d'équilibre de l'électrode en tenant compte du *pH* de l'électrolyte et des conditions d'écart à l'idéalité. Le potentiel d'équilibre du couple est donné par la relation de Nernst :

$$E-2-16$$

En supposant que la fugacité de l'oxygène au dessus du compartiment anodique est égale à 1 bar dans la nouvelle convention de l'état standard, la relation ne dépend plus que du pH de l'anolyte et de l'activité de l'eau.

E- 2-17

Étant donné les conditions de concentration de l'acide sulfurique servant d'électrolyte support et la température, l'acide sulfurique donne lieu aux deux équilibres acido-basiques suivants :



Où les deux constantes de dissociation s'écrivent :

$$pK_{a1} = co \log_{10} \frac{a_{H^+} a_{HSO_4^-}}{a_{H_2SO_4}} = -7$$

E- 2-18

$$pK_{a2} = co \log_{10} \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} = 1.92$$

Alors que pour des solutions aqueuses d'acide très dilué ($[H_2SO_4] < 0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$), seul le second équilibre est prépondérant, ce n'est plus le cas dans des solutions concentrées. Le pH de l'électrolyte est donc donné par la relation suivante obtenue sans aucune approximations :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) + \frac{1}{2} \log_{10} \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2SO_4}} \quad \text{E- 2-19}$$

19

Application numérique : Il nous a été difficile d'obtenir des données concernant l'activité des espèces présentes dans l'électrolyte pour une fraction massique de 30% en acide sulfurique, à la température de 353K; ceci malgré les travaux de Pitzer et al²⁹¹ relatif au calcul de l'activité moyenne de l'acide sulfurique à 298K pour des molalités comprises entre 0.05 et 6.0 mol/kg. En effet, l'activité moyenne de l'acide sulfurique n'est pas utilisable dans ce calcul. Cependant, afin d'estimer très approximativement le potentiel d'équilibre du couple dans les conditions du test, nous avons utilisé les données numériques extraites du travail de Young et Blatz²⁹². Ces auteurs ont mesuré par spectroscopie Raman les proportions des espèces dans l'acide sulfurique à toutes les concentrations mais uniquement à la température de 298K. Il ressort de ces travaux que pour une molarité de H_2SO_4 égale à 3.729 mol.dm⁻³ la proportion et la molarité des espèces dans l'électrolyte à 298K sont les suivantes :

H_2SO_4	9.4% mol/mol	soit	$[H_2SO_4]$	= 0.3505 M,
HSO_4^-	85.0% mol/mol	soit	$[HSO_4^-]$	= 3.169 M,
SO_4^{2-}	5.6% mol/mol	soit	$[SO_4^{2-}]$	= 0.209 M.

Il est évident que les molarités des espèces à 353K sont légèrement différentes de celles présentées ci-dessus, néanmoins ce sont ces dernières qui ont été utilisées dans ce calcul. Par conséquent, le *pH* de l'électrolyte, en assimilant activités et fractions molaires, est approximativement égal à -2.765 et le terme correctif lié à l'activité de l'eau ($\gamma_{H_2O} \approx 0.65$ pour H_2SO_4 3.8M) est d'environ -7 mV; ce qui entraîne une correction globale de potentiel de +0.332 V sur le potentiel standard d'électrode. Cette valeur anormale de *pH* qui correspond à une activité des ions hydronium de 575 provient de la grande imprécision sur la valeur du pK_{a1} . D'où une valeur estimée du potentiel :

$$E_{353K}^O \text{ [dans H}_2\text{SO}_4 \text{ 30\% m/m]} = +1.450 \text{ V/ESH}$$

$$E_{353K}^O \text{ [dans H}_2\text{SO}_4 \text{ 30\% m/m]} = +0.760 \text{ V/ESMS}$$

2.4.2.6 La mesure de la densité de charge anodique surfacique

Un moyen direct pour contrôler la quantité de dépôt consiste à enregistrer un voltammogramme cyclique dans un domaine de potentiel situé entre le dégagement d'hydrogène dans la région cathodique et le dégagement d'oxygène dans la région anodique. Au cours d'un cycle, un courant anodique et cathodique résiduel sont observés ce qui correspond au processus de charge et décharge de la couche active de l'électrode.

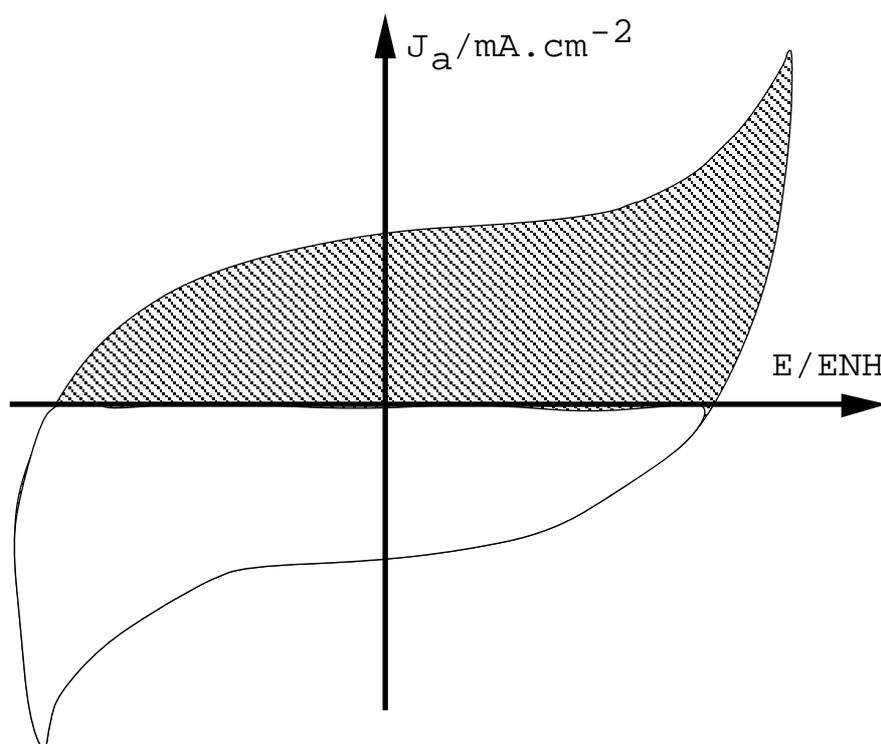


Figure 2-16 : Allure d'un voltammogramme cyclique effectué sur une anode pour la détermination de la charge anodique surfacique

La charge de nature capacitive est obtenue par intégration du courant résiduel pour la partie anodique (zone hachurée). Elle est proportionnelle à la masse surfacique du dépôt de catalyseur. Cette technique permet donc un contrôle de qualité des électrodes produites par décomposition thermique et permet aussi le contrôle en ligne de l'épaisseur du dépôt pendant le test de durée de vie.

La cellule de mesure ainsi que les conditions de la mesure sont celles décrites au paragraphe 2.4.2.2. Le domaine de potentiel s'étendant de -650 à 800 mV/ER est balayé à la vitesse de 50 mV/s à l'aide d'un potentiostat PAR modèle 362.

La charge surfacique anodique Q_a est déterminée par intégration de l'aire de la région anodique du voltammogramme. La charge Q_a est corrélée à la masse surfacique de dépôt σ déterminée par la méthode gravimétrique. Cette corrélation possède l'allure d'une courbe en cloche caractéristique. On constate que pour les faibles masses surfaciques la portion à gauche du maximum est quasi-linéaire et peut s'écrire sous la forme :

$$Q(C.m^{-2}) = K \times \left[\frac{\Delta m}{S} \right]_{IrO_2}^{**} (g.m^{-2})$$

La coefficient de proportionnalité dépend de la technique employée pour la déposition (e.g. pinceau, rouleau, spray, micropipette, immersion, etc).

2.4.2.7 L'essai de longévité accéléré des anodes

Le banc d'essais comprend plusieurs cellules électrochimiques de façon à multiplier le nombre d'électrodes testées. Les cellules en cours de test fonctionnent 24h/24h. Chaque cellule est constituée d'un réacteur en verre borosilicaté de 200 cm³ à double enveloppe (Metrohm A.G.) permettant de thermostatier l'ensemble à 80°C. Chaque cellule est équipée d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre à mercure de précision et de deux réfrigérants à boules pour condenser la vapeur d'eau et recycler une partie de l'entraînement vésiculaire de l'électrolyte dû au dégagement gazeux. L'électrolyse est conduite à l'aide d'un générateur de courant stabilisé de type AX 322 2x(2,5A–30V) (ITT–metrix). Un schéma de la cellule est présenté **Figure 2–18**. Le montage des électrodes est le suivant :

- L'électrode de travail (anode, +) est constituée par l'électrode à tester préparée selon le protocole décrit au paragraphe 2.4.2.1.
- La contre-électrode (cathode, –) est constituée par une longue tige de Ø=2 mm en zirconium de pureté 97% (Goodfellow) offrant une grande surface (20 cm²). La cathode est entourée par un diaphragme en verre fritté. Pour éviter les risques d'explosion dus à la présence en milieu confiné du mélange oxygène–hydrogène.
- Électrolyte support en excès : H₂SO₄ 30% (m/m).

Le test de longévité est débuté en appliquant une rampe de courant anodique de $\frac{\partial j_a}{\partial t} = +0.5 \text{ kA.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ en partant de $j_a = 0$ jusqu'à $j_a = 50 \text{ kA.m}^{-2}$. Lorsque la densité de courant anodique de travail est atteinte, la différence de potentiel initiale ΔU_0 à $t=t'_0$, aux bornes de la cellule est de $(4.0 \pm 0.1) \text{ V}$ pour un écartement des électrodes de 3 cm. La durée de vie de l'anode est déterminée arbitrairement lorsque à $t=t_F$, la différence de potentiel ΔU_F au bornes de la cellule a dépassé de 2V la tension de cellule initiale. Il est donc possible d'écrire cette condition sous la forme d'une équation simple suivante :

$$\Delta U_F(V) = \Delta U_0 * (V) + 2$$

Une représentation schématique d'un essai de durée de vie avec les différents paramètres le décrivant est proposé dans la **Figure 2–17**.

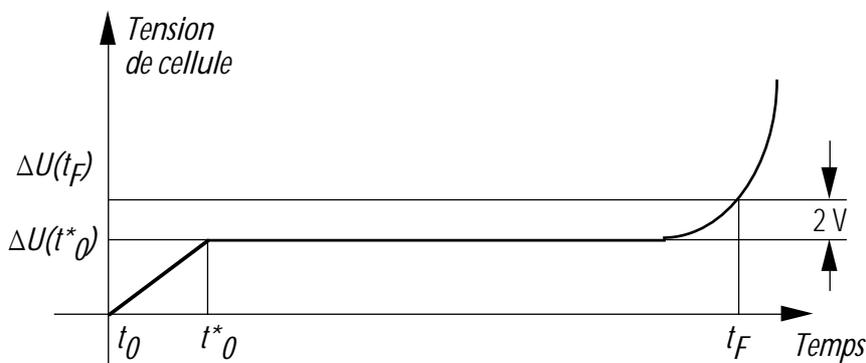


Figure 2–17 : Paramètres lors d'un essai de longévité.

La durée de vie Δt , obtenue lors des essais dans des conditions plus sévères que lors du fonctionnement réel, ne fournit dans l'absolu qu'une indication de tendance sur la longévité réelle τ de l'anode. Il serait donc hasardeux de calculer simplement la longévité de l'anode en service réel opérant sous une densité de courant $j = x/100 \text{ kA.m}^{-2}$ en multipliant la durée de vie Δt obtenue lors du test par le facteur 100.

Remarques :

la température de 80°C est choisie de manière à prévenir la formation de peroxodisulfates instables (e.g. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$),

Il est nécessaire de vérifier fréquemment le niveau de l'électrolyte, car malgré les réfrigérants l'évaporation d'une part et l'entraînement vésiculaire par les gaz d'électrolyse d'autre part ne sont pas négligeables (40 cm^3 par 24 h et par cellule).

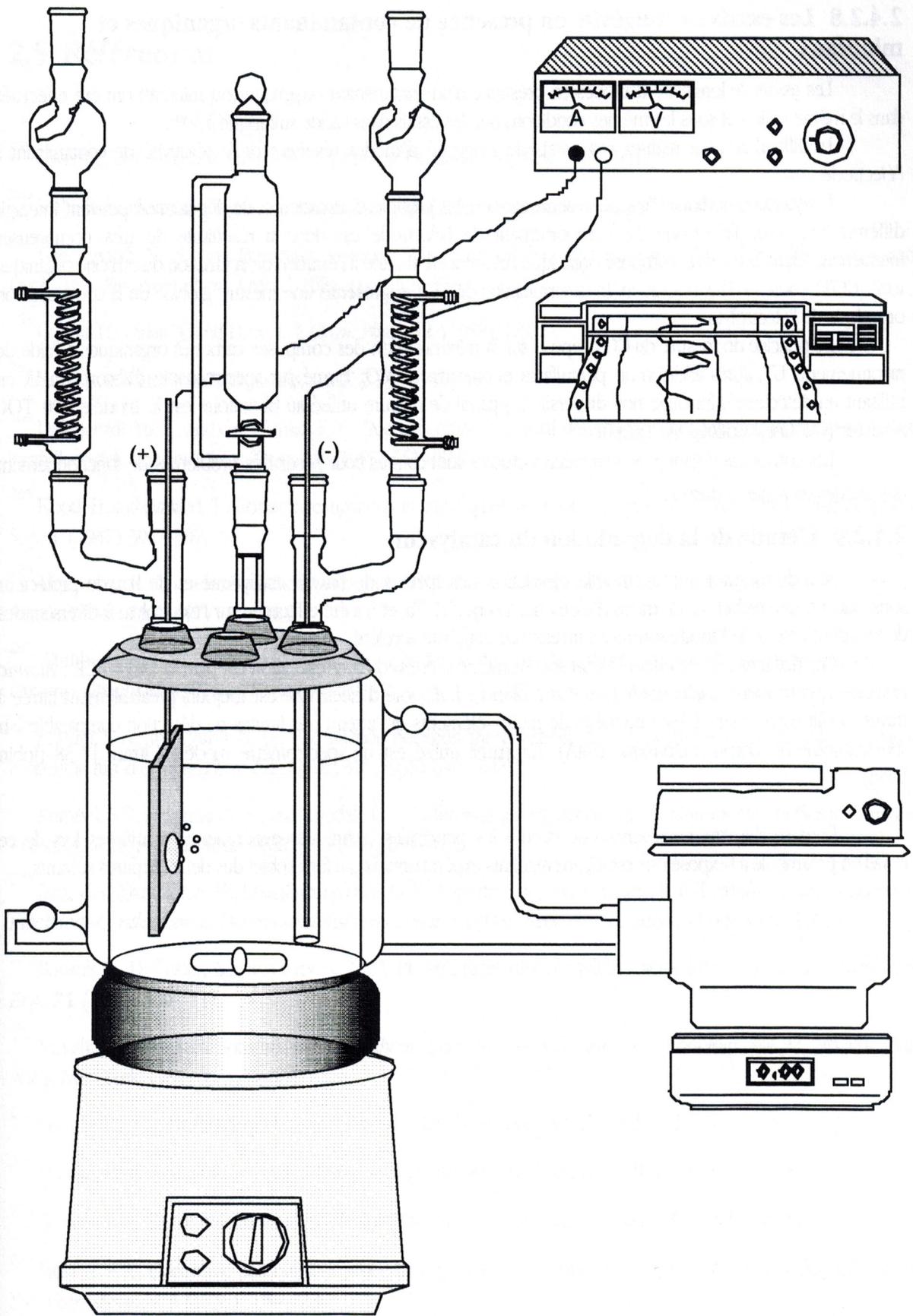


Figure 2-18 : Cellule d'électrolyse de l'eau pour essais de longévité.

2.4.2.8 Les essais de longévité en présence de contaminants organiques et minéraux

Les essais de longévité d'anodes en présence d'un contaminant organique (ou minéral) ont été effectués dans le même milieu et sous les mêmes conditions que les essais dans l'acide sulfurique à 30%.

La difficultés pour réaliser ces essais de longévité d'anodes résultent de la réactivité du contaminant à l'électrode.

L'oxydation anodique diminue sa concentration, les produits d'oxydation et de dégradation peuvent interagir différemment avec l'électrode. Le comportement de l'électrode est donc la résultante de très nombreuses interactions. Dans le cas d'un composé organique l'étude a été limitée à l'examen de la variation du carbone organique total (COT) contenu dans la solution. La détermination du COT représente une mesure globale de la contamination organique de l'électrolyte.

Le principe de mesure du COT repose sur la minéralisation des composés carbonés organiques à l'aide de rayonnements UV, après addition de persulfates et mesure du CO₂ formé par spectroscopie d'absorption IR en utilisant un détecteur infrarouge non dispersif. L'appareil de mesure utilisé au laboratoire est le modèle 700 TOC Analyser (O.I. Corp. College St., Texas).

Les composés organiques ou minéraux étudiés sont connus pour poser des problèmes de fonctionnement des anodes en milieu industriel²⁹³.

2.4.2.9 L'étude de la dégradation du catalyseur

Afin de mesurer une éventuelle dissolution des métaux de l'oxyde catalytique et de l'oxyde protecteur sous-jacent, une recherche de traces d'éléments tels que Ti, Ta, et Ir a été effectuée sur l'électrolyte à divers stades de fonctionnement de l'anode soumise à un essai de longévité accéléré.

Ces dosages ont été effectués par spectrométrie d'émission avec excitation par plasma (AES—ICP : *Atomic Emission Spectrometry Inductively Coupled Plasma*). L'aliquote d'électrolyte est toujours préalablement filtrée à travers un filtre à 0.22 µm. C'est une méthode multi—éléments qui atteint des limites de détection comparable à la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). L'appareil utilisé est un spectromètre modèle Ultrace JY 38 (Jobin Yvon).

Dans ce chapitre, nous venons de décrire les principales techniques expérimentales utilisées lors de ce travail en préambule à l'exposé des principaux résultats expérimentaux qui font l'objet des deux chapitres suivants.

2.5 Références

- ²⁵⁹ Lovering, D. G. (ed.), *Molten Salt Technology*, Plenum Press, New York, 1982.
- ²⁶⁰ Sethi, R. S., Electrocoating from molten salts, *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979) 411–426.
- ²⁶¹ Greenwood, N. N., and Earnshaw, A. (eds.), *Chemistry of the Elements*, Chap. 22 : V, Nb, Ta, Halides and Oxohalides, Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 1152–1157.
- ²⁶² Coriou, H., Dirian, J., and Hure, J., *J. Chim. Phys.*, **52** (1958) 479.
- ²⁶³ Yang, L., and Hudson, R. G., *Trans. AIME*, **215** (1959) 589.
- ²⁶⁴ Delimarskii, Yu. K., and Grigorenko, F. F., Decomposition potential determination of fused alkali metal and alkali earth fluorides, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **21** (1955) 561–568.
- ²⁶⁵ Flood, H. and Førlund, T., Some investigations in the oxygen overpotential in molten salts, *Discussion Faraday Soc.*, **1** (1947) 302–307.
- ²⁶⁶ Grjotheim, K., The electrochemical series of metals in the eutectic melt of sodium and potassium fluorides, *Z. Physik. Chem.*, **11** (1957) 150–164.
- ²⁶⁷ Cuthbertson, J. W., and Waddington, J., A study of the cryolite–alumina cell with particular reference to decomposition voltage, *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936) 745–760.
- ²⁶⁸ Antipin, L. N., and Tyurin, N. G., The relation between the reference carbon electrode potential and the oxygen content in fused cryolite, *Zhur. Fiz. Khim.*, **32** (1958) 640–643.
- ²⁶⁹ Rempel, S. I., Anisheva, N. A., and Khodak, L. P., Reference gas electrode for measurements in cryolite–alumina fusions, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **97** (1954) 859–862.
- ²⁷⁰ Janz, G. J., Dampier, F. W., Lakshininarayanan, G. R., Lorentz, P. K., and Tomkins, R. P. T., *Molten Salts : Volume 1, Electrical Conductance, Density and Viscosity Data*, NSRDS–NBS 15, U.S. Dept. of Commerce, 1968.
- ²⁷¹ Powers, W. D., Cohen, S.I., and Greene, N. D., Physical properties of molten reactor fuels and coolants, *Nucl. Sci. Eng.*, **71** (1963) 200–211.
- ²⁷² Parrish, C. F., Industrial Solvents, in *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 22, 3rd. ed., John Wiley, New York, 1984, pp. 377–401.
- ²⁷³ Lide, D. R., Jr., *Handbook of Organic Solvents*, CRC Press, Boca Raton Florida, 1995.
- ²⁷⁴ Jacquet, P. A., Mechanism of electrolytic polishing of copper, *C. R. Acad. Sc.*, **202** (1936) 402–404.
- ²⁷⁵ Jacquet, P. A., Electrolytic method for obtaining bright copper surfaces, *Nature*, **135** (1935) 1076.
- ²⁷⁶ Jacquet, P. A., Electrolytic polishing of copper, lead, tin, and their alloys and its application to metallography, *Bull. Soc. Chim. France*, **3** (1936) 705–723.
- ²⁷⁷ American Society of Metals, *ASM Handbook of Metals, Volume 5 : Surface Engineering*, ASM Books, Metal's Park, Ohio, 1994, pp. 1056.

- ²⁷⁸ Los, P., Josiak, J., Bogacz, A., and Sklarsky, W., Tantalum coatings deposition from molten fluoride electrolytes, *Archiwum Hutnictwa*, **29** (1984), 515–527.
- ²⁷⁹ Emsley, J., *The Elements*, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford, 1991.
- ²⁸⁰ American Society of Metals, *ASM Handbook of Metals, Volume 9 : Metallography and Microstructure*, ASM Books, Metal's Park, Ohio, 1985, pp. 439–447.
- ²⁸¹ Normes NF A 03–153 et NF A 03–154, Méthodes d'essais mécaniques : essais de dureté Vickers et Rockwell (Aciers), Afnor, Paris, 1988.
- ²⁸² Rolewicz, J., Comninellis, Ch., Plattner, E., and Hinden, J., Caractérisation des électrodes de type DSA[®] pour le dégagement de O₂—I. L'électrode Ti/Ir O₂—Ta₂O₅, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 573–580.
- ²⁸³ ASTM Standard G31, Laboratory immersion testing of material, 1970.
- ²⁸⁴ Standard NACE TM–01–69, Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industry, *Mater. Prot.*, 13–24, May 1969.
- ²⁸⁵ Vercesi, G. P., Rolewicz, J., and Comninellis, Ch., Characterization of DSA[®] — Type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Thermochim. Acta*, **176** (1991) 31–47.
- ²⁸⁶ Rolewicz, J., Comninellis, Ch., Plattner, E., and Hinden, J., Caractérisation des électrodes de type DSA[®] pour le dégagement d'oxygène — L'électrode Ti/IrO₂—Ta₂O₅, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 573–580.
- ²⁸⁷ Trasatti, S., and Lodi, G., Properties of conductive transition metal oxides with rutile—type structure, in S. Trasatti (ed.), *Electrode of Conductive Metallic Oxides*, Part A, Chap. 7, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp. 301–358.
- ²⁸⁸ Dobos, D., *Electrochemical Data : a Handbook for Electrochemist in Industry and Universities*, Elsevier, New York, 1975.
- ²⁸⁹ Barin, I., and Knacke, O., *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances*, Springer–Verlag, New York, 1973.
- ²⁹⁰ Ives, D.J.G., and Janz, G.J., (eds.), *Reference Electrodes, Theory and Practice*, 2nd. ed., Academic Press, New York, 1961.
- ²⁹¹ Pitzer, K. S., Roy, R. N., and Silvester, L. F., Thermodynamics of electrolytes. Part 7. sulfuric acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977) 4930–4936.
- ²⁹² Young, T. F., and Blatz, L. A., Variations of the properties of electrolytic solutions with degrees of dissociation, *Chem. Revs.*, **44** (1949) 93–115.
- ²⁹³ Savall, A., L'électrosynthèse organique, in Électrochimie, Numéro Spécial, *L'Actualité Chim.*, Janvier 1992.

Table des Matières

3. Les dépôts de tantale obtenus par électrolyse dans les fluorures de métaux alcalins fondus _____	116
3.1 Les dépôts préparés par électrolyse en courant continu _____	116
3.1.1 La composition des bains successifs _____	116
3.1.2 Les essais d'optimisation de la densité de courant et sélection du matériau cathodique	117
3.1.3 Les essais d'augmentation de la vitesse d'électrolyse _____	120
3.2 Les dépôts de tantale préparés par électrolyse par impulsions de courant _____	121
3.3 La caractérisation des dépôts par microdureté Vickers _____	123
3.3.1 Adaptation de la mesure de microdureté aux dépôts de tantale _____	123
3.3.2 Les dépôts de tantale préparés par électrolyse en courant continu _____	124
3.3.3 Les dépôts de tantale préparés par électrolyse en courant pulsé _____	126
3.3.4 Conclusion _____	128
3.4 Références _____	129

3. Les dépôts de tantale obtenus par électrolyse dans les fluorures de métaux alcalins fondus

L'électrolyse en milieu de fluorures de lithium et de sodium fondus a été utilisée dans le présent travail pour préparer un revêtement protecteur de tantale, déposé sur un substrat métallique ordinaire susceptible de remplacer le tantale massif dans ses applications. Les conditions optimales d'électrolyse ont déjà été décrites par Senderoff et Mellors, puis optimisées plus récemment pour le mélange LiF—NaF par Balikhin (cf. *Chapitre I*); par conséquent ces dernières ont été retenues dans ce travail et sont présentées ci-dessous :

Électrolyte :	LiF—NaF—K ₂ TaF ₇ ,
température de l'électrolyte :	800°C,
atmosphère inerte :	argon,
creuset :	nickel ou cuivre.

Les trois paramètres : fraction massique du soluté K₂TaF₇ dans l'électrolyte, nature du substrat et type de signal en courant ont été adaptés en fonction des objectifs de recherches.

Les caractéristiques concernant la conception et la construction des deux fours pilotes qui ont servi dans ce travail ont été décrites au *Chapitre II*.

3.1 Les dépôts préparés par électrolyse en courant continu

Dans un premier temps, les dépôts de tantale devant servir à l'élaboration d'anodes ont été réalisés par électrolyse en courant continu.

3.1.1 La composition des bains successifs

Le *Tableau 3—1* donne la composition de tous les bains LiF—NaF—K₂TaF₇ référencés en chiffre romain et qui sont utilisés dans les travaux décrits dans ce chapitre. Ces bains possèdent la même masse de solvant (environ 144 g de LiF et 156 g de NaF).

<i>Bain No.</i>	<i>Masse K₂TaF₇ (m/g)</i>	<i>Masse du bain (m/g)</i>	<i>Fraction massique soluté (x/%)</i>
I	30.0000	331.0000	9.1
II	48.2329	349.1329	13.8
III	52.3909	353.2909	14.8
IV	50.3119	351.2119	14.3
V	51.9310	352.1310	14.7
VI	90.3792	390.7792	23.1
VII	115.6533	415.6533	27.8
VIII	131.2000	431.2000	30.4
IX	136.6000	436.6000	31.3

Tableau 3–1 : Composition massique des bains
LiF—NaF—K₂TaF₇

3.1.2 Les essais d'optimisation de la densité de courant et sélection du matériau cathodique

Faisant suite à une série d'essais de dépôt destinée à l'apprentissage de la technique d'électrolyse ignée dans les fluorures de métaux alcalins fondus, les résultats obtenus lors de la seconde série et de la troisième sont présentés respectivement dans le *Tableau 3–2* et dans le *Tableau 3–3*. Les matériaux cathodiques utilisés lors de cette étude sont : le nickel, le cuivre électrolytique et la nuance d'acier inoxydable AISI 304. Le but de ces essais était de vérifier la faisabilité de la méthode et d'optimiser des dépôts de tantale d'épaisseur variable.

Remarque préliminaire : le rendement faradaique expérimental est déterminé par la pesée des dépôts après avoir détaché la colerette.

<i>No.</i>	j_c (/mA.cm ⁻²)	<i>Durée</i> <i>électrolyse</i> (/min)	<i>e</i> <i>théor.</i> (/μm)	<i>e</i> <i>réelle</i> (/μm)	<i>Rdt.</i> (/%)	<i>État</i> <i>surf.</i>
1 II C Ni	40	120	65.43	32.30	49.36	L
2 II C Ni	60	122	99.79	55.10	55.22	L
3 II C Ni	40	184	100.33	87.49	87.20	L
4 II C Ni	60	123	100.61	92.86	92.30	L
5 II C Ni	80	92	100.33	93.48	93.17	R
6 II C Ni	80	92	100.33	95.38	95.06	R
7 II C Ni	100	120	163.59	154.13	94.22	R
8 II C Ni	120	120	196.30	187.75	95.64	D
9 II C Ni	150	139	284.23	229.92	80.89	D
11 II C Ni	100	139	189.49	179.54	94.75	R
12 II C AISI 304	40	45.85	25.00	23.78	95.10	L
13 II C AISI 304	80	23	25.08	23.85	95.09	R
14 II C AISI 304	120	15.28	25.00	21.92	87.71	D
15 II C AISI 304	40	92	50.17	45.75	91.20	L
16 II C AISI 304	80	46	50.17	48.28	96.24	R
17 II C AISI 304	120	30.58	50.02	48.75	97.44	D
18 II C AISI 304	80	91.7	100.01	92.72	92.72	R
19 II C AISI 304	120	62	101.42	94.64	93.31	D
20 II C AISI 304	40	183.4	100.01	93.55	93.55	L
21 II C AISI 304	40	275.1	150.01	135.93	90.61	L
22 II C AISI 304	80	137.55	150.01	142.16	94.77	R
23 II C AISI 304	120	91.7	150.01	36.87	24.58	D
25 II C AISI 304	40	366.78	200.00	184.00	92.00	TL
26 II C AISI 304	80	183.39	200.00	172.77	86.39	R
30 II C Cu	40	45.85	25.00	23.17	92.67	TL
31 II C Cu	80	46	50.17	49.98	99.63	R
32 II C Cu	40	275.1	150.01	135.94	90.62	TL

Tableau 3–2 : Dépôts de tantale obtenus sur cuivre, nickel et acier inoxydable nuance AISI 304, préparés par électrolyse en courant continu dans le bain LiF–NaF–K₂TaF₇, No. II (14 % m/m de soluté) : Rendement faradaique et appréciation de l'état de surface.

État de surface : TL parfaitement lisse, L lisse, R rugueux, et D dendritique

No.	j_c (/mA.cm ⁻²)	Durée électrolyse (/min)	e théor. (/μm)	e réelle (/μm)	Rdt. (/%)	État surf.	
1	III C AISI 304	36.00	18.34	8.9	8.1	90.56	TL
2	III C AISI 304	36.96	18.34	9.2	8.8	96.08	TL
3	III C AISI 304	36.96	18.34	9.2	8.8	96.01	TL
4	III C AISI 304	36.00	18.34	8.9	8.6	95.88	TL
5	III C AISI 304	36.00	18.34	8.9	8.6	96.48	TL
6	III C AISI 304	36.00	36.68	17.8	17.3	96.68	TL
7	III C AISI 304	36.00	36.68	17.8	17.5	97.83	TL
8	III C AISI 304	32.73	37.00	16.4	16.3	99.38	TL
9	III C AISI 304	32.73	36.68	16.2	16.1	99.48	TL
10	III C AISI 304	32.73	36.68	16.2	16.2	99.58	TL
11	III C AISI 304	32.73	55.02	24.3	24.1	99.22	TL
12	III C AISI 304	32.73	55.02	24.3	7.3	29.85	TL
13	III C AISI 304	30.00	55.02	22.3	22.1	99.20	TL
14	III C AISI 304	30.00	55.02	22.3	6.0	26.91	TL
15	III C AISI 304	30.00	55.02	22.3	11.9	53.29	TL
16	III C AISI 304	30.00	75.00	30.4	30.2	99.44	TL
17	III C AISI 304	30.00	73.36	29.7	28.1	94.40	TL
18	III C AISI 304	30.00	73.36	29.7	28.1	94.31	TL
19	III C AISI 304	30.00	73.36	29.7	—	—	TL
21	III C AISI 304	30.00	98.00	39.7	39.2	98.58	TL
22	III C AISI 304	31.25	91.70	38.7	36.5	94.29	TL
23	III C AISI 304	98.00	91.70	121.5	102.5	84.41	D
26	III C AISI 304	31.75	125.00	53.6	43.6	81.21	TL
27	III C AISI 304	31.75	120.00	51.5	49.6	96.29	TL
28	III C AISI 304	33.33	122.00	55.0	54.3	98.70	TL
29	III C AISI 304	33.00	120.00	53.5	—	—	TL
31	III C AISI 304	32.33	210.00	91.8	91.4	99.55	TL
32	III C AISI 304	33.33	180.00	81.1	80.3	99.02	TL
33	III C AISI 304	35.42	250.00	119.7	117.4	98.10	TL
34	III C AISI 304	28.33	745.00	285.3	279.0	97.80	TL
35	III C AISI 304	34.67	285.00	133.5	133.1	99.63	TL
36	III C AISI 304	34.17	240.00	110.8	108.6	97.95	TL

Tableau 3–3 : Dépôts de tantale obtenus sur acier AISI 304, préparés par électrolyse en courant continu dans le bain LiF–NaF–K₂TaF₇, No. III (14.8 %m/m de soluté) : Rendement faradaique et appréciation de l'état de surface.

État de surface : **TL** parfaitement lisse, **L** lisse, **R** rugueux, et **D** dendritique

On remarquera sur ces deux tableaux que les rendements faradaiques sont pratiquement toujours supérieurs à ±90%. Il apparaît ensuite que l'état de surface régulier, notamment l'absence de dendrites, est obtenu pour une densité de courant cathodique voisine de 40–50 mA.cm⁻². La majorité de ces dépôts ont été utilisés à Lausanne puis ensuite à Toulouse pour les essais d'optimisation de l'élaboration des anodes du type M/Ta/Ta₂O₅–IrO₂.

Compte tenu du mode de préparation des revêtements de tantale laissant la partie supérieure du matériau cathodique M à nu (cf. **Chapitre II**), la sélection de M doit prendre également en compte les conditions expérimentales auxquelles l'ensemble sera soumis lors de l'élaboration de l'anode d'une part, et de

son utilisation dans la cellule d'électrolyse pour les essais de longévité d'autre part, comme nous le verrons au **Chapitre IV**.

Malgré les avantages représentés par le cuivre et le nickel, très bon et bon conducteurs électroniques, et l'acier inoxydable de nuance AISI 304 bon marché, ces métaux ont dû être éliminés car ils ne résistaient pas à ces conditions expérimentales.

Par conséquent, dans la suite de la production de dépôt de tantale, les substrats de cuivre, de nickel et d'acier inoxydable AISI 304 ont été remplacés par la nuance d'acier inoxydable AISI 316L dont la résistance contre la corrosion en milieu sulfurique est sensiblement améliorée par la présence de molybdène comme élément d'alliage. Par ailleurs, le coût de la nuance AISI 316L est intermédiaire entre celui de la nuance AISI 304 et celui du nickel. Nous avons donc réalisé une nouvelle série de dépôt de tantale sur l'acier inoxydable AISI 316L en utilisant la densité de courant optimisée précédemment et des durées d'électrolyse donnant des épaisseurs de revêtement croissantes. Ces échantillons sont destinés à servir de substrats pour les anodes. Leurs caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 3–4**.

No.	j_c (/mA.cm ⁻²)	Durée (/min)	e théor. (/μm)	e réelle (/μm)	Rdt. (/%)	État surf.
1 V C AISI 316L	46.37	92.50	58	53	91.7	TL
2 V C AISI 316L	46.37	92.50	58	46	79.1	TL
3 V C AISI 316L	46.37	92.50	58	53	91.2	TL
4 V C AISI 316L	45.09	92.50	56	52	93.0	TL
5 V C AISI 316L	45.09	92.50	56	51	90.1	TL
6 V C AISI 316L	44.33	92.50	55	50	90.8	TL
7 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	99	89.5	TL
8 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	103	93.0	TL
9 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	101	91.5	TL
10 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	100	89.9	TL
11 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	102	92.4	TL
12 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	100	90.2	TL
13 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	103	93.2	TL
14 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	102	92.3	TL
15 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	105	95.0	TL
16 V C AISI 316L	44.33	185.00	111	67	60.4	TL

Tableau 3–4 : Dépôts de tantale obtenus sur un substrat d'acier inoxydable de nuance AISI 316L et préparés par électrolyse en courant continu dans le bain LiF—NaF—K₂TaF₇ No. V (14.7 %m/m de soluté) : Rendement faradaique et appréciation de l'état de surface.

État de surface : TL parfaitement lisse, L lisse, R rugueux, et D dendritique

3.1.3 Les essais d'augmentation de la vitesse d'électrolyse

La valeur optimale de densité de courant égale à 40–50 mA.cm⁻² impose des durées d'électrolyse relativement longues pour des dépôts d'épaisseur égale à 100 μm : pour 45 mA.cm⁻² la durée d'électrolyse est de 3 heures. Si on augmente la densité de courant cathodique, on se rapproche de la densité de courant limite de diffusion de l'espèce électroactive, ce qui se traduit par l'apparition de dendrites. Pour éviter le contrôle de l'électrolyse par la diffusion et conserver la qualité des dépôts on peut augmenter la concentration du soluté dans le bain. Une nouvelle série d'essais de dépôts de tantale a donc été entreprise avec un bain d'électrolyse plus concentré en tantale : des revêtements d'état de surface réguliers ont été obtenus avec des densités de

courant supérieures à 100 mA.cm^{-2} (cf. **Tableau 3–5**). Avec de fortes concentrations de K_2TaF_7 , il est donc possible d'obtenir des dépôts de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur en une heure d'électrolyse.

No.	j_c (/mA.cm ⁻²)	Durée (/min)	e théor. (/μm)	e réelle (/μm)	Rdt. (/%)	État surf.
1 VII C 316L	40	60	32	23	71.8	TL
2 VII C 316L	41	180	99	91	91.7	TL
3 VII C 316L	81	90	99	93	94.3	TL
4 VII C 316L	122	60	99	97	98.0	L
5 VII C 316L	163	45	99	98	98.5	R
6 VII C 316L	20	360	99	83	83.7	TL
7 VII C 316L	203	36	99	99	99.7	R
8 VII C 316L	89	90	108	104	96.7	TL
9 VII C 316L	22	360	108	93	86.0	TL
10 VII C 316L	133	60	108	107	99.5	L
11 VII C 316L	41	180	99	91	92.1	TL
12 VII C 316L	160	45	97	97	99.8	R
13 VII C 316L	80	90	97	91	93.4	TL

Tableau 3–5 : Dépôts de tantale obtenus sur un substrat d'acier inoxydable de nuance AISI 316L et préparés par électrolyse en courant continu dans le bain $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TaF}_7$, No. VII (27.8 %m/m de soluté) : Rendement faradaique et appréciation de l'état de surface.

État de surface : **TL** parfaitement lisse, **L** lisse, **R** rugueux, et **D** dendritique

A ce stade ces premiers travaux ont permis de vérifier l'excellente qualité des dépôts obtenus par électrolyse en courant continu, à une vitesse raisonnable. Une étude par électrolyse par impulsion de courant fut entreprise à titre exploratoire uniquement, cette technique étant connue pour permettre d'obtenir des revêtements réguliers à grande vitesse.

3.2 Les dépôts de tantale préparés par électrolyse par impulsions de courant

L'intérêt représenté par l'électrolyse par impulsion et les principaux paramètres de cette technique sont présentés au **Chapitre II**.

Dans un premier temps, une étude exploratoire en faisant varier aléatoirement les principaux paramètres du signal fut entreprise dans un but d'optimisation de ces paramètres.

<i>No.</i>	$\langle j_c \rangle$ (/mA.cm ⁻²)	<i>Durée</i> (/min)	j_c (/mA.cm ⁻²)	j_a (/mA.cm ⁻²)	T_c (/ms)	T_a (/ms)	T_r (/ms)	f (/Hz)	e <i>théor.</i> (/μm)	e <i>exp.</i> (/μm)	<i>Rdt.</i> (/%)	<i>État surf.</i>
14 VII P 316L	89	90	178	44	200	50	125	—	108	105	97	R
15 VII P 316L	89	90	178	44	20	5	12.5	—	108	106	99	D
16 VII P 316L	89	90	178	110	20	5	8.75	—	108	98	90	D
17 VII P 316L	89	90	178	154	20	5	6.25	—	108	106	98	R
18 VII P 316L	80	90	160	160	20	5	5	—	97	96	98	R
19 VII P 316L	80	90	160	200	20	5	2.5	—	97	94	97	D
20 VII P 316L	80	90	300	250	20	5	34.38	—	97	95	98	D
21 VII P 316L	80	45	600	350	20	5	9.17	—	49	-190	-391	D
22 VII P 316L	80	45	—	—	—	—	—	—	49	22	44	R
24 VII P 316L	80	45	160	0	200	0	200	400	49	48	98	D
25 VII P 316L	80	45	—	—	—	—	—	—	49	69	141	D
26 VII P Cu	80	45	160	0	100	0	100	200	49	48	99	R
27 VII P Cu	80	45	240	0	67	0	133	200	49	48	99	D
28 VII P Cu	80	45	320	0	50	0	150	200	49	48	100	R
29 VII P Cu	80	45	400	0	40	0	160	200	49	48	99	D
30 VII P Cu	80	45	480	0	33	0	167	200	49	48	98	D
31 VII P Cu	80	45	560	0	28	0	172	200	49	46	94	D

Tableau 3–6 : Première série d'essais par électrolyse d'impulsion de courant cathodique : Rendement faradaique et appréciation de l'état de surface.

État de surface : **TL** parfaitement lisse, **L** lisse, **R** rugueux, et **D** dendritique

Dans une seconde étape, une étude systématique fut adoptée en fixant la densité de courant cathodique moyenne $\langle j_c \rangle$ ainsi que la fréquence du signal f . Seuls le rapport du temps de repos sur le temps de l'impulsion de courant cathodique était variable. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

<i>No.</i>	$\langle j_c \rangle$ (/mA.cm ⁻²)	<i>Durée</i> (/min)	<i>R</i> <i>Tr/Tc</i>	j_c <i>cath.</i> (/mA.cm ⁻²)	T_c (/ms)	T_r (/ms)	T (/ms)	f (/Hz)	e <i>théor.</i> (/μm)	e <i>réelle</i> (/μm)	<i>Rdt.</i> (/%)	<i>État surf.</i>
2 VIII P 316L	80	45	1	160	100	100	200	5	49	43	87.63	R
3 VIII P 316L	80	45	2	240	67	133	200	5	49	48	97.68	TL
4 VIII P 316L	80	45	3	320	50	150	200	5	49	47	96.38	D
5 VIII P 316L	80	45	4	400	40	160	200	5	49	47	97.61	TL
6 VIII P 316L	80	45	5	480	33	167	200	5	49	47	97.18	D
7 VIII P 316L	80	45	6	560	29	171	200	5	49	46	95.47	D
8 VIII P 316L	80	45	7	640	25	175	200	5	49	48	97.95	D
9 VIII P 316L	80	45	8	720	22	178	200	5	49	48	97.95	D
10 VIII P 316L	80	45	9	800	20	180	200	5	49	47	96.02	TL
11 VIII P 316L	80	45	10	880	18	182	200	5	49	47	97.38	D
12 VIII P 316L	462	45	1	960	17	183	353	3	281	156	55.57	D
13 VIII P 316L	80	45	11	960	17	183	200	5	49	49	99.9	D
14 VIII P 316L	80	45	1	160	10.0	10.0	20	50	49	48	98.1	D
15 VIII P 316L	80	45	2	240	6.7	13.3	20	50	49	49	99.7	D
16 VIII P 316L	80	45	3	320	5.0	15.0	20	50	49	48	99.38	TL
17 VIII P 316L	80	45	5	480	3.3	16.7	20	50	49	39	81.06	D
18 VIII P 316L	80	45	4	400	4.0	16.0	20	50	49	57	116.9	TL
19 VIII P 316L	80	45	6	560	2.9	17.1	20	50	49	48	97.99	D
20 VIII P 316L	80	45	7	640	2.5	17.5	20	50	49	65	133.3	D

Tableau 3–7: Seconde série de dépôt par électrolyse par impulsion de courant cathodique à fréquence et densité de courant cathodique moyenne constante : Rendement faradaique et appréciation de l'état de surface.

État de surface : **TL** parfaitement lisse, **L** lisse, **R** rugueux, et **D** dendritique

Ces premiers résultats n'ont pas permis de dégager les conditions idéales pour réaliser un dépôt de qualité obtenu à forte densité de courant moyenne. Une étude systématique de plus grande ampleur devrait permettre d'obtenir ce type de résultats, comme cela a été réalisé au laboratoire pour les dépôts de niobium (cf. références au **Chapitre I**).

Il n'a pas été possible d'entreprendre cette étude dans le cadre de cette thèse dont l'objectif prioritaire était de démontrer l'aptitude du tantale massif ou à l'état de revêtement sur un substrat usuel, à servir de support catalytique dans une DSA[®] pour le dégagement d'oxygène en milieu acide.

3.3 La caractérisation des dépôts par microdureté Vickers

L'objectif de cette mesure dont le protocole est décrit en détail au **Chapitre II** est de permettre un contrôle simple, rapide et précis de la qualité des dépôts de tantale obtenus par électrolyse ignée. Cette technique est particulièrement adaptée pour le contrôle des dépôts sur le site de production en raison des faibles dimensions du microdurimètre, de la simplicité du protocole, et du caractère non destructif de la mesure.

3.3.1 Adaptation de la mesure de microdureté aux dépôts de tantale

En raison de la faible épaisseur des revêtements de tantale sur le métal de base, le choix de la charge appliquée à l'indenteur pour effectuer la mesure de microdureté du dépôt électrolytique de tantale dépend du substrat sur lequel a été effectué le dépôt (cf. **Figure 3–1**).

En effet, plus la charge appliquée à l'indenteur est importante plus la zone affectée par la déformation élastique due à la pénétration de l'indenteur de diamant dans le matériau est grande. Par conséquent, le volume sous contrainte s'étend sur une profondeur plusieurs fois supérieure à celle de la couche mince. Il est

possible qu'à partir d'une certaine charge, cette zone atteint le substrat et la mesure de dureté n'est plus représentative de la couche mince mais de l'ensemble composite couche mince–substrat.

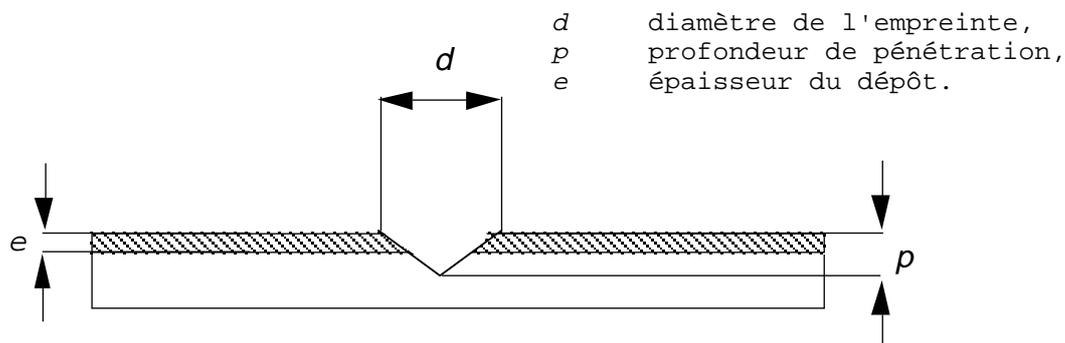


Figure 3–1 : Paramètres de l'indentation

D'après les nombreux travaux de H. Buckle^{294,295} l'influence du substrat sur les mesures de dureté est négligeable pour des enfoncements p inférieurs au 1/7 de l'épaisseur de la couche mince e ^{296,297} ou, ce qui revient au même, lorsque la diagonale de l'empreinte d équivaut au tiers de l'épaisseur de la couche. Tant que cette profondeur de pénétration n'est pas dépassée, la contribution du substrat n'est que d'environ 0.1% sur la mesure totale.

Il faut préciser également que pour des charges trop faibles appliquées au pénétrateur de diamant, l'empreinte n'est plus assez nette pour que les deux diagonales (d_1 et d_2) puissent être mesurées avec précision. Ce qui explique que les mesures à faible charge aient été limitées à 100 grammes. Les principaux résultats sont rassemblés **Tableau 3–8**. A titre de comparaison, des essais de dureté effectués sur un échantillon massif de tantale de haute pureté (99.9%) et sur le substrat massif d'acier inoxydable sont présentés également.

No.	Densité courant cath. (j _c /mA.cm ⁻²)	e réelle (/μm)	d_1 (/μm)	d_2 (/μm)	$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (/μm)	Masse (/g)	Force (/N)	Dureté HV
AISI 316L	sans objet	massif	77	76	76.5	500	4.903	158
1 VII C 316L	40	23	129	126	127.5	1500	14.701	171
1 VII C 316L	40	23	53	49	51	300	2.940	214
1 VII C 316L	40	23	27	26	26.5	100	0.980	264
Ta (99.9%)	sans objet	massif	58	58	58	500	4.903	270

Tableau 3–8 : Influence de la charge sur la mesure de microdureté Vickers d'un dépôt de tantale (ayant subi un recuit à 800°C puis un polissage mécanique suivi d'un décapage chimique par HF à 40%) sur un substrat d'acier inoxydable AISI 316L

D'après l'étude effectuée sur un même dépôt de tantale, la charge critique semble donc se situer aux alentours de 100 grammes pour une épaisseur de dépôt de 23 micromètres. Au dessus de cette charge, la microdureté ne cesse de diminuer jusqu'à atteindre celle du substrat, tandis que pour des charges inférieures, l'essai de dureté concerne la couche mince et les mesures semblent caractériser la dureté du dépôt de tantale.

La valeur de la charge critique augmente avec l'épaisseur du dépôt. Elle est de 500 grammes pour un revêtement d'épaisseur égale à 50μm. Par conséquent, les essais de microdureté effectués sur des dépôts d'épaisseur supérieure à 50 μm utilisent une charge de 500 g.

3.3.2 Les dépôts de tantale préparés par électrolyse en courant continu

L'étude de la microdureté des couches minces de tantale en fonction des conditions d'électrolyse en courant continu a fourni les résultats suivants :

<i>No.</i>	<i>Densité courant cath. réelle</i> (/mA.cm ⁻²)	<i>e</i> (/μm)	<i>d₁</i> (/μm)	<i>d₂</i> (/μm)	$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (/μm)	<i>HV</i>	<i>{HV} moy.</i>
2 VII C 316L	40	91	88 96 102 95	85 88 86 88	86.5 92 94 91.5	124 109 105 111	112
3 VII C 316L	81	93	90 90 88	83 80 94	86.5 85 91	124 128 112	121
4 VII C 316L	122	97	79 88 78	80 86 80	79.5 87 79	147 122 148	139
5 VII C 316L	163	98	80 86,5	80 80	80 83.25	145 134	144
6 VII C 316L	20	83	80	75	77.5	154	154
7 VII C 316L	203	99	68	60	64	226	226
<p>Tableau 3–9: Étude de la microdureté Vickers (HV/500g/15s) en fonction des conditions d'électrolyse en courant continu. Les dépôts de tantale (ayant subi un recuit à 800°C puis un polissage mécanique suivi d'un décapage chimique par HF à 40%) sur un substrat d'acier inoxydable AISI 316L</p>							

La corrélation entre les valeurs moyennes de la microdureté Vickers des dépôts (90 μm) et la densité de courant cathodique, utilisée pour effectuer le dépôt, est représenté **Figure 3–2**.

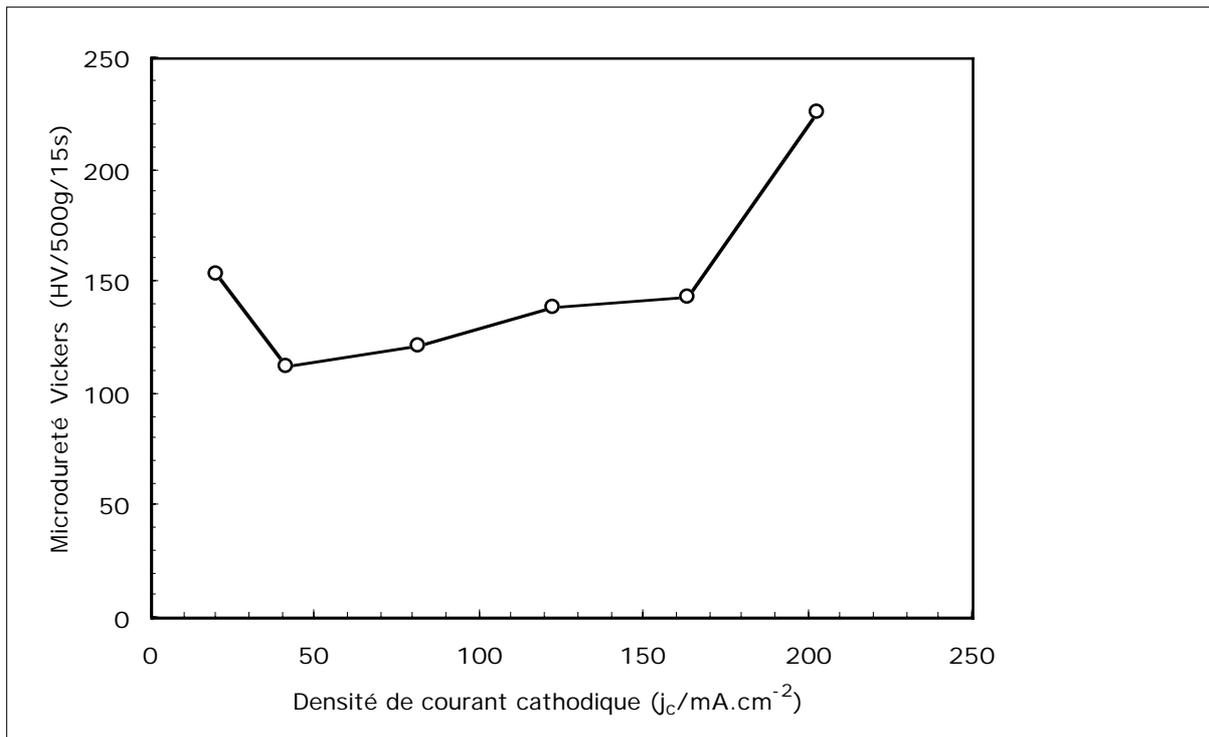


Figure 3-2 : Évolution de la microdureté Vickers en fonction de la densité de courant cathodique

Il ressort de cette étude que la microdureté Vickers des échantillons préparés dans le domaine de densité de courant cathodique qui s'étend de 50 à 150 mA.cm⁻² présente une dureté moyenne (HV 100–150). En revanche, en dessous de 50 mA.cm⁻² et au dessus 200 mA.cm⁻² la dureté est plus élevée (HV 150–250).

3.3.3 Les dépôts de tantale préparés par électrolyse en courant pulsé

Les résultats de l'étude de la microdureté des couches minces de tantale en fonction des conditions d'électrolyse en courant pulsé sont présentés dans le **Tableau 3-10**.

<i>No.</i>	J_m (/mA.cm ⁻²)	J_c (/mA.cm ⁻²)	$\rho = \frac{T_r}{T_c}$	f (/Hz)	e <i>réelle</i> (/μm)	d_1 (/μm)	d_2 (/μm)	$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (/μm)	HV	$\{HV\}$ <i>moy.</i>
2 VIII P 316L	80	160	1	5	43	49 63 68	60 64 69	54.5 63.5 68.5	312 230 197	246
3 VIII P 316L	80	240	2	5	48	83,5 80	85 84	84.25 82	131 138	134
4 VIII P 316L	80	320	3	5	47	92 90 80	69 76 83	80.5 83 81.5	143 135 140	139
5 VIII P 316L	80	400	4	5	50	85 80 60 49	79 82 62 50	82 81 61 49.5	138 141 149 151	140
6 VIII P 316L	80	480	5	5	47	80 77 80	77 75 78	78.5 76 79	150 160 148	153
14 VIII P 316L	80	160	1	50	48	85 87 84	76 88 77	80.5 87.5 80.5	143 121 143	136
16 VIII P 316L	80	320	3	50	48	82 91	83 78	82.5 84.5	136 130	133

Tableau 3–10 : Étude de la microdureté Vickers (HV/500g/15s) en fonction des conditions d'électrolyse en courant pulsé. Les dépôts de tantale ont subi un recuit à 800°C puis un polissage mécanique suivi d'un décapage chimique par HF à 40%.

La corrélation entre les valeurs moyennes de la microdureté Vickers du dépôt et la densité de courant cathodique, utilisée pour effectuer le dépôt, est représenté **Figure 3–3**.

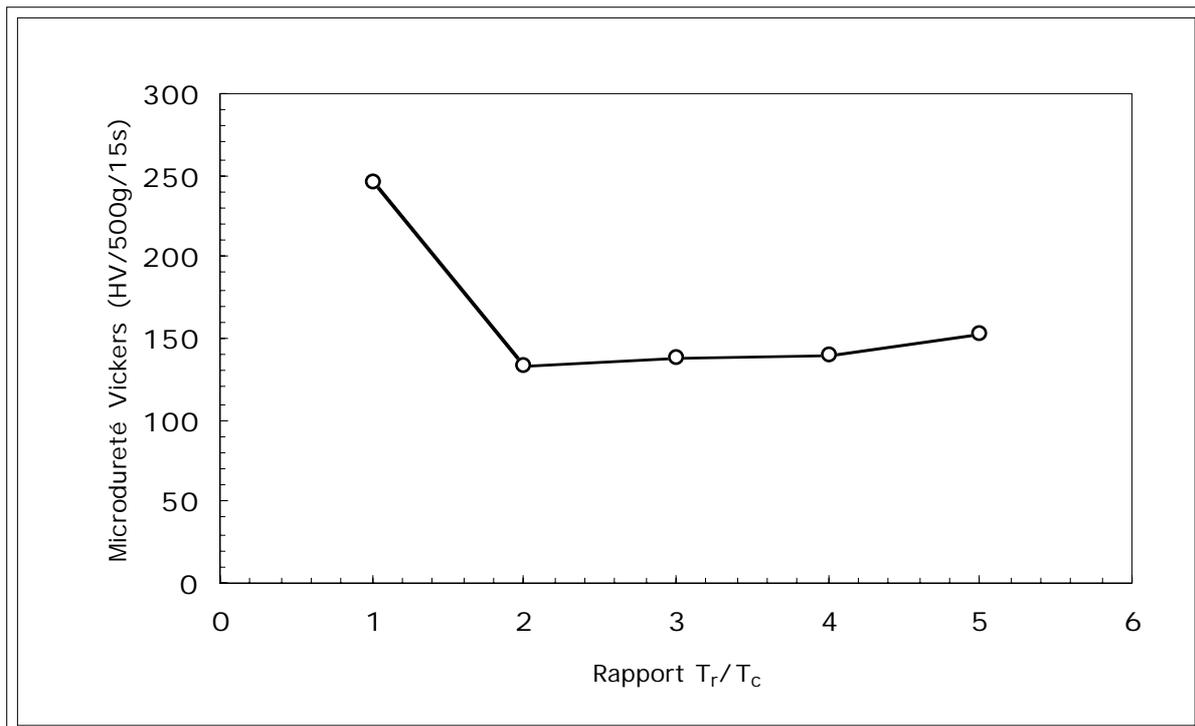


Figure 3-3 : Évolution de la microdureté Vickers en fonction du rapport T_r/T_c pour une fréquence de 5Hz et un courant cathodique moyen de 80 mA.cm^{-2}

L'observation de la figure précédente indique une microdureté Vickers des échantillons préparés pour un rapport R compris entre 2 et 4, est voisine de celle observé sur les échantillons préparés par électrolyse en courant continu, soit 150HV. En revanche, pour des valeurs de R inférieures à l'unité, la microdureté augmente pour atteindre 250HV.

3.3.4 Conclusion

La mesure de microdureté Vickers permet d'apprécier de façon indirecte l'état de pureté du métal tantale déposé. En effet, la microdureté d'un échantillon de tantale de très haute pureté (>99.999%) est proche de 150HV²⁹⁸, alors qu'elle est de 800HV pour un échantillon de pureté commerciale²⁹⁹. Cette différence importante de dureté du métal a été attribuée à la présence d'impuretés interstitielles (e.g. C, H, O, N)³⁰⁰³⁰¹ dont la présence a été confirmée par des mesures structurales effectuées par radiocristallographie et par analyse chimique élémentaire³⁰². Par conséquent, les mesures de dureté effectuées sur les dépôts de tantale qui se situent entre 100 et 200HV semblent indiquer une relative pureté du métal déposé, et confirmer le rôle de raffinage du procédé électrolytique de dépôt à partir d'anodes solubles.

L'observation de la **Figure 3-2** indique une microdureté Vickers de 100–150HV pour des échantillons déposés à faible densité de courant cathodique et cette dureté augmente avec la densité de courant. De même lorsque l'on utilise l'électrolyse en courant pulsé, il semble que la pureté des revêtements soit favorisée par l'utilisation de rapport temps de repos sur temps cathodique élevés. Néanmoins, nous ne possédons pas d'éléments suffisants pour confirmer cette tendance et lui donner une explication cohérente.

Par ailleurs, les faibles valeurs de dureté traduisent la bonne ductilité des revêtements de tantale. Cette ductilité permet lors d'une déformation mécanique du substrat recouvert du dépôt d'éviter la cassure du dépôt. Elle représente donc un avantage certain pour la réalisation d'anodes aux formes complexes par des techniques comme le cintrage ou l'emboutissage ou plus simplement lors de la manutention de ces électrodes.

3.4 Références

- ²⁹⁴ Buckle, H., Methods of applications of microhardness., *Metall.*, **9** (1955) 549—554.
- ²⁹⁵ Buckle, H., Methods of applications of microhardness II., *Metall.*, **9** (1955) 1067—1074.
- ²⁹⁶ Buckle, H., Load dependence of Vickers microhardness I, *Z. Metallkunde.*, **45** (1954) 623—632.
- ²⁹⁷ Buckle, H., Load dependence of Vickers microhardness II, *Z. Metallkunde.*, **45** (1954) 694—701.
- ²⁹⁸ Brookes, C. A., and Atkins, A. G., The friction and hardness of refractory compounds, *Plansee Proc. Pap. Plansee Seminar, 5th Reutte*, Tyrol, Austria, pp. 712—720, 1964.
- ²⁹⁹ Ivan'ko, A.A., Microhardness of chemical elements, *Ser. Mkh.—Tekhnol.*, **2** (1965) 55—58.
- ³⁰⁰ Epprecht, W., Causes of hardness and of its changes, *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech.*, **30**(1964) 75—84.
- ³⁰¹ Perkins, R. H., Tantalum annealing and degassing and hardness effect of dissolved gases, *U. S. Atomic Energy Comm.*, LA—2136, 41 pp., 1957.
- ³⁰² Glazov, V. M., Vigdorovich, V. N., and Korol'kov, G. A., Investigation of microhardness as a method of physicochemical analysis, *Moskov. Inst. Tsvetnykh Metal. i Zolota.*, **29** (1958) 135—142.

Table des Matières

4. Analyse des performances des anodes pour le dégagement d'oxygène : optimisation du substrat et du précurseur_____	132
4.1 Les anodes du type métal/Ta₂O₅—IrO₂_____	132
4.1.1 Les anodes élaborées à partir d'un substrat de titane_____	132
4.1.1.1 Les diverses nuances de titane disponible commercialement _____	132
4.1.1.2 La longévité des anodes élaborées à partir de titane commercialement pur _____	134
4.1.2 Les anodes élaborées à partir d'alliages de titane _____	136
4.1.3 Les anodes élaborées à partir d'un substrat de tantale _____	139
4.1.3.1 L'influence du prétraitement des électrodes sur la longévité_____	139
4.1.3.1.1 L'influence du décapage chimique_____	140
4.1.3.1.1.1 L'influence de l'état de la surface décapée _____	140
4.1.3.1.1.2 L'optimisation de la durée de décapage chimique _____	140
4.1.3.2 L'influence du traitement thermique sur le substrat de tantale _____	142
4.1.3.2.1 Le traitement thermique initial _____	142
4.1.3.2.2 L'influence globale du prétraitement sur le substrat de tantale _____	143
4.1.3.2.3 L'optimisation du traitement thermique pour le tantale_____	144
4.2 Les anodes du type métal/IrO₂_____	146
4.2.1 La sélection du précurseur _____	147
4.2.1.1 L'analyse thermique de H ₂ IrCl ₆ et IrCl ₄ _____	147
4.2.1.1.1 La thermolyse de H ₂ IrCl ₆ _____	148
4.2.1.1.2 L'étude de la thermolyse de IrCl ₄ anhydre _____	151
4.2.1.1.3 L'étude de la thermolyse de IrCl ₄ en solution alcoolique _____	154
4.2.1.2 Optimisation de la température du traitement thermique avec le précurseur IrCl ₄ _____	157
4.2.2 Les anodes élaborées à partir de titane et ses alliages _____	159
4.2.3 Les anodes élaborées à partir de tantale massif _____	161
4.2.4 Les anodes élaborées à partir d'un revêtement de tantale _____	161
4.2.5 Les anodes élaborées à partir de substrats de zirconium, de hafnium et de niobium massifs_____	162
4.2.5.1 L'optimisation du décapage chimique _____	163
4.2.5.2 Les conditions de préparation_____	163
4.2.5.3 Les longévité des anodes élaborées à partir de zirconium, de hafnium et de niobium _____	163

4.3 La caractérisation électrochimique des anodes	165
4.3.1 Les paramètres cinétiques de la réaction anodique	165
4.3.2 La densité de charge anodique surfacique	167
4.3.3 L'évolution de diverses caractéristiques d'une électrode Ta/IrO ₂ en fonction de la durée de fonctionnement	169
4.3.4 Conclusions	170
4.4 La longévité des anodes en présence de contaminants	171
4.4.1 Les contaminants organiques et minéraux testés	171
4.4.2 L'évaluation du temps nécessaire à la dégradation d'un nitroalcool par oxydation anodique	172
4.4.3 L'évolution du carbone organique total (COT)	172
4.4.4 Les résultats de longévité en présence de polluants	173
4.4.5 L'étude des traces d'iridium et de tantale lors de l'essai de durée de vie accéléré en présence de contaminants	177
4.5 Références	179

4. Analyse des performances des anodes pour le dégagement d'oxygène : optimisation du substrat et du précurseur

Au cours de ce travail de recherche sur la préparation des anodes, le LGCE s'est équipé des installations pour leur élaboration et d'un banc d'essais nécessaire à leur caractérisation. Des électrodes préparées avec un dépôt mixte d'oxydes $Ta_2O_5-IrO_2$ sur le titane ont permis dans un premier temps de vérifier que la technique d'élaboration implantée au laboratoire de Génie Chimique était bien au point par comparaison avec des échantillons du même type préparés à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Les mêmes dépôts électrocatalytiques ont ensuite été réalisés sur du tantale, massif ou déposé par voie électrochimique en milieu de sels fondus, pour comparer les deux types de substrats. La grande sensibilité du tantale à l'oxydation sèche lors du traitement thermique dans l'air a conduit à l'utilisation d'un nouveau précurseur dont le comportement a été caractérisé par une analyse thermique. Les électrodes à substrat de tantale ainsi préparées étant du type Ta/IrO_2 nous avons été conduits à comparer le comportement de l'oxyde d'iridium pur déposé sur divers métaux valves.

Tous les échantillons préparés ont été soumis à des tests accélérés et normalisés afin d'estimer comparativement leur durée de vie.

4.1 Les anodes du type métal/ $Ta_2O_5-IrO_2$

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats obtenus sur des électrodes du type $M/Ta_2O_5-IrO_2$ pour lesquelles M est choisi parmi le titane et ses alliages ainsi que le tantale ou les revêtements de tantale déposés sur un métal usuel par électrolyse dans les fluorures de métaux alcalins fondus.

Les anodes du type $Ti/Ta_2O_5-IrO_2$ sont obtenues par traitement thermique d'un mélange d'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène hydraté ($H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$) et de chlorure de tantale (V) anhydre ($TaCl_5$). Une solution de ces deux précurseurs dans le mélange éthanol-isopropanol est d'abord déposée sur le substrat puis l'échantillon est traité thermiquement. Une succession de ces opérations décrites en détail au **Chapitre II** conduit à une couche électrocatalytique d'activité optimale, à condition de respecter les proportions préconisées par Cominellis et al.³⁰³, c'est à dire 70% mol. d' IrO_2 et 30% mol. de Ta_2O_5 (ce qui correspond à une fraction massique de 54.21% en IrO_2).

4.1.1 Les anodes élaborées à partir d'un substrat de titane

4.1.1.1 Les diverses nuances de titane disponibles commercialement

Il existe une grande diversité de nuances de titane dit « pur » disponibles sur le marché. Par conséquent, certaines caractéristiques de ces nombreuses nuances sont indiquées dans ce préambule.

L'appellation *titane commercialement pur* correspond à une fraction massique du métal supérieure ou égale à 98%³⁰⁴. Néanmoins, la présence d'éléments d'addition ou d'impuretés interstitielles (e.g. H, C, N, O, Fe) modifie fortement les caractéristiques physico-chimiques du métal pur (e.g. propriétés mécaniques, résistance à la corrosion, conductivité électrique).

D'autre part, la désignation exacte de ces nuances varie selon les organismes de normalisation propres à chaque pays (e.g. ASTM, AFNOR, DIN, etc.). En France, L'*Association Française de Normalisation* (AFNOR) définit la désignation des nuances de titane. Cependant, il n'existe pas toujours de correspondance directe entre les diverses désignations étrangères ce qui rend difficiles les comparaisons entre les substrats étudiés dans divers laboratoires, en l'occurrence entre Lausanne et Toulouse. D'une manière générale, malgré l'existence de normes nationales, ce sont souvent les désignations établies suivant les normes américaines établies par l'ASTM (*American Society for Testing and Materials*)³⁰⁵ qui sont utilisées pour la désignation commerciale du titane et de ses alliages. Les désignations établies par l'AFNOR sont reportées dans le

Tableau 4–1, celles établies suivant la norme B 265³⁰⁶ de l'ASTM sont présentées dans le **Tableau 4–2**. Afin de faciliter la comparaison entre les nombreux substrats chaque alliage de titane est identifié par son code unique UNS (*Unified Numbering System of Alloys* défini par la SAE/ASTM³⁰⁷) qui évite la confusion et facilite la recherche de ses spécifications.

Nuance AFNOR	UNS	Oxygène (/ % m/m)	Fer (/ % m/m)	$R_{p0.2}$ (/MPa)	R_m (/MPa)	A (/ %)
NF T 35	sans	0.080	0.080	260	350	40
NF T 40	R50100	0.100	0.100	340	450	30
NF T 60	sans	0.250	0.200	530	640	25

Tableau 4–1 : Désignation selon l'AFNOR et caractéristiques mécaniques des nuances de titane commercialement pur disponible sur le marché français pour l'industrie chimique.
 [$R_{p0.2}$: Limite d'élasticité conventionnelle à 0.2%, R_m : Résistance à la traction, A : Allongement après rupture]

Parmi les trois nuances de l'AFNOR disponibles, celle fournie par Weber (NF T40) a été retenue en raison de son utilisation fréquente dans l'industrie chimique comme matériau résistant à des milieux corrosifs³⁰⁸. En revanche pour les travaux réalisés à Lausanne c'est la nuance ASTM grade 4 fournie par Signer Titanium qui a été employée.

<i>Composition en fractions massique</i> (% m/m)										
<i>Nuance ASTM</i> (B 265)	<i>UNS</i>	N (a)	C (a)	H (a)	Fe (a)	O (a)	Autre	indv	tot	Ti (min)
Grade 1	R50250	0.03	0.10	0.015	0.20	0.18	—	0.05	0.3	99.175
Grade 2	R50400	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25	—	0.05	0.3	98.885
Grade 3	R50550	0.05	0.10	0.015	0.30	0.35	—	0.05	0.3	98.885
Grade 4	R50700	0.05	0.10	0.015	0.50	0.40	—	0.05	0.3	98.635
Grade 5	R56400	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25	5.5—6.5 Al 3.5—4.5 V	0.05	0.3	90.025 88.025
Grade 6	R54520	0.05	0.10	0.020	0.50	0.20	4.0—6.0 Al 2.0—3.0 Sn	0.05	0.3	
Grade 7	R52400	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25	0.12—0.25 Pd	0.05	0.3	98.885 98.755
Grade 9	R56320	0.02	0.05	0.015	0.30	0.12	2.5—3.5 Al 2.0—3.0 V	0.05	0.3	94.695 92.695
Grade 10	R58030	0.05	0.10	0.020	0.35	0.18	3.75—5.25 Sn 4.50—7.50 Zr	0.05	0.3	
Grade 11	R52250	0.03	0.10	0.015	0.20	0.18	0.12—0.25 Pd	0.05	0.3	
Grade 12	R53400	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25	0.2—0.4 Mo 0.6—0.9 Ni	0.05	0.3	98.225 97.125

Tableau 4–2: Désignation et composition des nuances du titane commercialement pur et du titane faiblement allié selon la norme B 265 de l'ASTM.

(a) teneur maximale admise

Il ressort de la comparaison des deux nuances de *titane commercialement pur* utilisées respectivement à Lausanne et à Toulouse que la teneur en impuretés, principalement l'oxygène et le fer, varie de manière importante entre le grade 4 de l'ASTM et la nuance NF T40.

L'influence de cette différence de concentration en impuretés sera illustrée dans les résultats présentés dans le prochain paragraphe.

4.1.1.2 La longévité des anodes élaborées à partir de titane commercialement pur

Les résultats des essais de longévité réalisés à Lausanne avec le grade 4 de l'ASTM sont présentés dans le **Tableau 4–3** indiquant notamment la durée de vie de l'électrode Δt pour une masse surfacique de catalyseur (durée de vie normalisée).

No.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^*$ <small>(/g_{dépôt}.m⁻²)</small>	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^{**}$ <small>(/g_{IrO₂}.m⁻²)</small>	NC	Durée vie (h)	Δt^* <small>(/h g_{dépôt}⁻¹.m²)</small>	Δt^{**} <small>(/h g_{IrO₂}⁻¹.m²)</small>
1L	15.6	8.46	8	8.3	0.53	0.98
2L	23.4	12.69	12	13.4	0.57	1.06
3L	31.2	16.92	16	17.0	0.54	1.00
4L	54.6	29.60	28	40.2	0.74	1.36
5L	109.2	59.21	56	30.5	0.28	0.52

Tableau 4–3 : Résultats de longévité des anodes Ti/Ta₂O₅–IrO₂ préparées à partir d'un substrat de titane nuance ASTM grade 4.

[IL : numéro d'ordre des échantillons utilisés à Lausanne, NC : nombre de couches de solution de précurseurs. Perte par sablage de –5 g.m⁻², décapage chimique dans HCl 32% à ébullition durant 30 min entraînant une perte de –280 g.m⁻². La solution de précurseur No. I a été appliquée par rotation de l'électrode.]

Les anodes du type Ti/Ta₂O₅–IrO₂ ainsi élaborées présentent des durées de vie qui ne dépassent jamais 40 h, même dans le cas de masses surfaciques de catalyseurs élevées (30 g.m⁻²). Les durées de vie normalisées (longévité de l'électrode rapportée à la masse surfacique de catalyseur IrO₂) sont également médiocres et ne dépassent pas dans le meilleur des cas 1.4 h.g⁻¹.m². Ces résultats sont en conformité avec les mauvaises performances de ces anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide.

Dans une première série d'essais sur les anodes Ti/Ta₂O₅–IrO₂ élaborées à Toulouse à partir d'un substrat de titane pur de nuance NF T40, la surface active de l'électrode était délimitée en pratiquant une ouverture circulaire à l'emporte pièce sur une électrode enrobée par la gaine de thermorétractable. Ce protocole provoquait ainsi un endommagement du dépôt. Dans ces conditions les durées de vie des anodes étaient abrégées à cause de cette blessure, mais restaient néanmoins supérieures à celles des anodes du **Tableau 4–3**, réalisés à partir de titane ASTM grade 4.

La seconde série de résultats présentée dans le **Tableau 4–4** est obtenue sur les électrodes en effectuant l'ouverture au préalable dans la gaine de thermorétractable, donc sans endommager la surface active de l'anode. En raison du diamètre fixe de l'emporte pièce égal à 10 mm et du coefficient de rétreint du polymère égal à 2/1, le diamètre de l'orifice circulaire dans la gaine après chauffage était égal à 5 mm, soit une aire de 0.2 cm².

No	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB.}$ <small>(/g.m⁻²)</small>	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC.}$ <small>(/g.m⁻²)</small>	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^*$ <small>(/g_{dépôt}.m⁻²)</small>	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^{**}$ <small>(/g_{IrO₂}.m⁻²)</small>	NC	Durée vie (h)	Δt^* <small>(/h g_{dépôt}⁻¹.m²)</small>	Δt^{**} <small>(/h g_{IrO₂}⁻¹.m²)</small>
35	–8.03	–158.98	11.66	6.32	6	35	3.00	5.54
2B	–4.78	–216.11	15.54	8.43	10	62	3.97	7.35
6B	–7.52	–235.16	33.12	17.96	20	127	3.83	7.07
5B	–6.56	–162.87	44.97	24.38	25	105	2.33	4.31
4B	–10.13	–237.45	57.71	31.02	28	103	1.78	3.32

Tableau 4–4 : Longévité des anodes Ti/Ta₂O₅–IrO₂ élaborées à partir d'un substrat de titane commercialement pur nuance NF T40 (protocole sans endommagement de l'électrode).

[Décapage chimique dans HCl 37% à ébullition durant 40 min. La solution de précurseur No. III a été appliquée par peinture.]

Nous constatons sur ce tableau que la représentation de la durée de vie des anodes du type Ti/Ta₂O₅–IrO₂, élaborées à partir de NF T40 en fonction de la quantité de catalyseur déposée suit une allure de

courbe en cloche caractéristique³⁰⁹. Le maximum de la courbe permet donc de définir une composition optimale de l'anode en terme de masse surfacique de catalyseur. Cette corrélation est représentée sur la **Figure 4-1**.

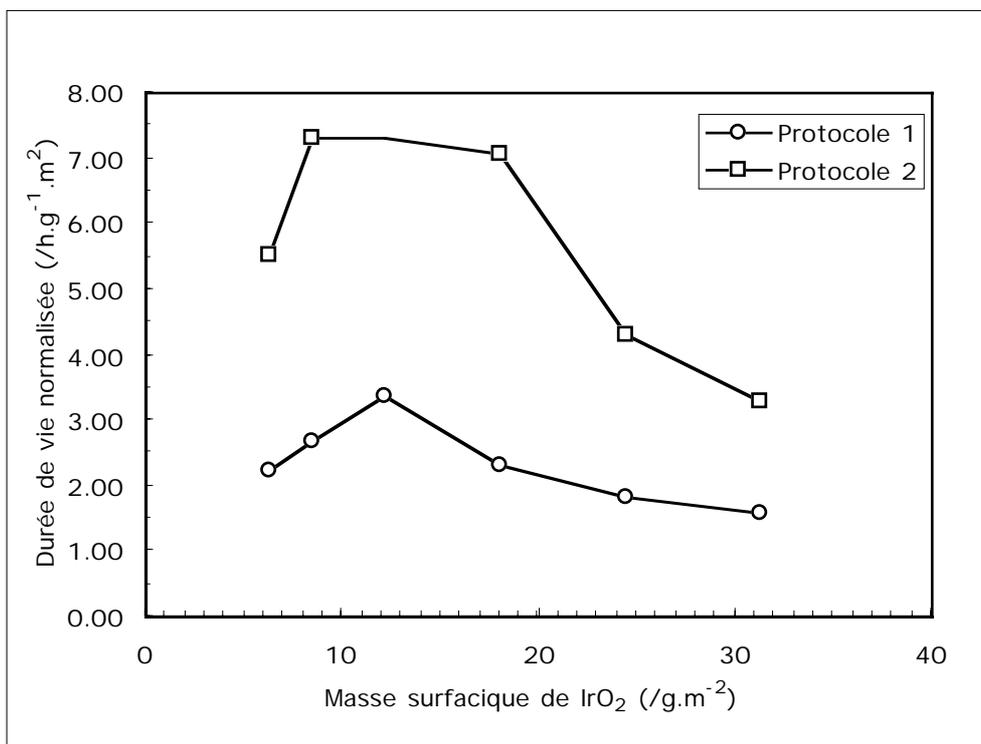


Figure 4-1 : Durée de vie normalisée des anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂, élaborées à partir d'un substrat titane de nuance NF T40, en fonction de la quantité de catalyseur et suivant le protocole adopté.

Cette quantité de dépôt optimale se situe vers 12–13 g.m⁻² de IrO₂ et permet d'atteindre une durée de vie normalisée d'au moins 7 h.g⁻¹.m² soit une durée totale de 130 h.

Par ailleurs, si l'on compare les durées de vie obtenues avec la nuance NF T40 à celle obtenues avec le grade 4 de l'ASTM pour une même quantité de catalyseur égale à 13 g.m⁻² IrO₂, les résultats montrent que les durées de vie normalisées sont multipliées par un facteur 7. Cette grande différence de longévité observée entre les deux substrats de titane semble provenir de la différence de teneur en impuretés (e.g. O, Fe) de ces deux nuances. En effet, certaines impuretés comme le fer en plus grande teneur dans l'ASTM grade 4 augmentent la vitesse de corrosion du métal dans l'acide sulfurique. Cette influence générale des éléments d'alliage ou des impuretés sur la durée de vie des anodes M/Ta₂O₅-IrO₂ sera détaillée dans le paragraphe suivant.

4.1.2 Les anodes élaborées à partir d'alliages de titane

Il nous a paru intéressant de caractériser la longévité d'anodes élaborées à partir d'alliages de titane. Les alliages sélectionnés sont connus pour leur bonne résistance contre la corrosion supérieure à celle des aciers inoxydables et sont destinés au départ à d'autres usages que la fabrication d'anodes (e.g. aéronautique, industrie chimique, et industrie automobile). Malgré les nombreuses études qui ont été effectuées sur les alliages de titane, la majorité des travaux concernent l'étude de leurs propriétés mécaniques et thermiques. Néanmoins, leur comportement électrochimique a été étudié depuis une quinzaine d'années afin de connaître leur résistance à la corrosion. Certaines nuances ont cependant fait l'objet d'études électrochimiques approfondies dans les milieux acides³¹⁰. A l'exception du titane-palladium (ASTM grade 7) utilisé comme substrat d'anodes DSA[®] pour le dégagement de chlore, l'utilisation d'alliages de titane comme substrat d'anodes ne semble pas avoir été envisagée. Comme pour les nuances de titane commercialement pur, il existe de nombreuses désignations quelques unes sont données à titre d'exemple dans le **Tableau 4-5**.

<i>Alliage de titane</i>	<i>UNS</i>	<i>AFNOR</i>	<i>CARN</i>	<i>ASTM</i> (B 265)	<i>Type</i>	<i>État</i>
Ti-0.2Pd	R52240	T 35 P	—	Grade 7	α	recuit
Ti-10V-2Fe-3Al	R56410	TV 10 A 3 Fe	[51809-47-3]	—		recuit
Ti-12.5V-12.5Cr-2.9Al	R58010	TV 13 CA	—	—	β	recuit
Ti-12Mo-6Zr-4.5Sn (bêta 3)	R58030	TD 12 ZrE	—	—	β	recuit
Ti-3Al-2.5V	R56320	TA 3 V	[11109-25-2]	Grade 9	$\alpha+\beta$	recuit
Ti-5Al-2.5Sn	R54520	TA 5 E	[11109-19-6]	Grade 6	α	recuit
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	R54620	TA 6E Zr D	[11109-15-2]			recuit
Ti-6Al-4V	R56400	TA 6 V 4	[12743-70-3]	Grade 5	$\alpha+\beta$	recuit
Ti-6Al-6V-2Sn	R56620	TA 6 V 6 E	[12606-77-8]		$\alpha+\beta$	recuit
Ti-8Al-1Mo-1V	R54810	TA 8 DV	[39303-55-4]		α	recuit

Tableau 4-5 : Principaux alliages de titane disponibles commercialement. Dans la désignation de l'alliage la quantité d'élément allié est donnée en fractions massiques (%).

Lors de cette étude, notre choix s'est orienté vers des alliages de titane répondant aux critères suivants : (i) disponibilité auprès de l'industrie et des fournisseurs de métaux, (ii) éléments d'alliages choisis de préférence parmi des métaux valves (e.g. Mo, Zr, V) ou (iii) parmi les métaux présentant une bonne résistance contre la corrosion en milieu oxydant et acide (e.g. Pd, Sn). Les quatre alliages sélectionnés selon ces critères sont définis dans le **Tableau 4-6**.

Il faut remarquer que la nuance ASTM grade 7 n'est en fait qu'une variété de titane commercialement pur, mais la fraction massique de 0.2% de palladium permet de le considérer comme un alliage très faiblement allié.

<i>Alliage</i>	<i>Fournisseur</i>
NF T40	Wéber métaux
ASTM grade 4	Signer Titanium A.G.
ASTM grade 7	Heraeus GmbH.
NF TA6V4	Goodfellow Ltd.
NF TD 12ZE	Goodfellow Ltd.

Tableau 4-6 : Les fournisseurs des alliages de titane utilisés.

Les principaux résultats de durée de vie des anodes élaborées avec une composition en oxyde optimisée (cf. paragraphe 4.1) à partir de titane et des alliages cités ci-dessus sont présentés dans le **Tableau 4-7**

No.	Substrat	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB.}$ (/g.m ⁻²)	Décapage chim. HCl 37% Éb.(40min)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC.}$ (/g.m ⁻²)	Soln. III (p)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^*$ $\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}$ (/g _{dépôt} .m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^{**}$ $\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	NC	Durée vie (/h)	Δt^* (/h) g _{dépôt} ⁻¹ .m ²	Δt^{**} (/h) g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²
2B	NF T40	-4.78	HCl 37% Éb.(40min)	-216.11	III (p)	15.54	8.43	10	62	3.97	7.35
2L	ASTM grade 4	-5	HCl 32% Éb.(30min)	-280	I(r)	23.40	12.69	12	13.4	0.57	1.06
98	ASTM grade 7	-0.86	H ₂ SO ₄ 30% Éb.(120min)	-306.71	XV (i)	30.67	16.64	15	30.80	1.01	1.85
31	NF TD12ZE	-3.17	HCl 37% Éb.(30min)	-45.74	VI (i)	13.08	7.09	10	14.5	1.11	2.02
32	NF TD12ZE	-6.29	HCl 37% Éb.(30min)	-47.50	VI (i)	19.57	10.61	15	24.2	1.24	2.25
33	NF TD12ZE	-4.96	HCl 37% Éb.(30min)	-46.49	VI (i)	27.11	14.70	20	100.0	3.69	6.71
37	NF TA6V4	-20.43	HCl 36% Éb.(30min)	-35.52	VI (i)	17.70	9.60	15	7.5	0.42	2.20
40	NF TA6V4	-15.41	HCl 36% Éb.(30min)	-47.32	VI (i)	6.29	3.41	5	15.0	2.38	1.57
41	NF TA6V4	-9.17	HCl 36% Éb.(30min)	-62.05	VI (i)	11.02	5.98	10	22.0	2.00	3.63
43	NF TA6V4	-13.32	HCl 36% Éb.(30min)	-49.76	VI (i)	17.62	9.56	15	42.5	2.41	3.30
46	NF TA6V4	-11.19	HCl 36% Éb.(30min)	-51.91	VI (i)	23.74	12.87	20	82.5	3.47	6.32

Tableau 4-7: Essais de longévité d'anodes du type M/Ta₂O₅-IrO₂ élaborées à partir d'alliages de titane [les nuances NF T40 et ASTM grade 4 sont présentées à titre de comparaison].

L'examen détaillé du **Tableau 4-7** confirme la grande influence de la nature de l'alliage de titane sur la durée de vie des anodes du type M/Ta₂O₅-IrO₂. En particulier, il est possible d'observer que pour des quantités voisines de catalyseur (9-12 g.m⁻²) les deux nuances NF T40 (2B), NF T6VA4 (46) présentent une durée de vie normalisée équivalente (6 à 7 h.g⁻¹.m²) alors que la longévité de la nuance ASTM grade 7 (98) est près de 4 fois moindre. En revanche, la nuance NF TD12ZE (33) nécessite une quantité de catalyseur légèrement plus importante (15 g.m⁻²) pour obtenir une longévité de 7 h.g⁻¹.m².

En ce qui concerne la durée de vie totale, il faut noter l'excellente performance (100 h) obtenue avec la nuance NF TD12ZE et dans une moindre mesure celle obtenue (82.5 h) avec la nuance NF TA6V4 et 62 h avec la nuance NF T40. D'une façon générale, il faut noter la nette amélioration de la longévité des anodes du type M/Ta₂O₅-IrO₂ élaborées à partir des nuances NF T40, NF TA6V4 et NF TD12ZE comparées à celles obtenues avec les grades 4 et 7 de l'ASTM.

La durée de vie des anodes peut être corrélée avec la résistance à la corrosion en milieu acide des substrats. La disparité de résistance contre la corrosion pour ces différents alliages a été mise en évidence par la mesure de la vitesse de décapage chimique (cf. **Chapitre II**). La cinétique de dissolution des divers alliages de titane a été déterminée dans l'acide chlorhydrique 37% m/m et dans l'acide sulfurique à 30% m/m qui est utilisée comme électrolyte lors des essais de durée de vie. La corrélation entre la vitesse de corrosion de l'alliage et la durée de vie totale de l'anode est représentée dans la **Figure 4-2**. Cette représentation montre bien que plus la résistance contre la corrosion du substrat dans l'électrolyte est bonne plus la dissolution de l'électrode est difficile, ce qui se traduit par une durée de vie plus grande.

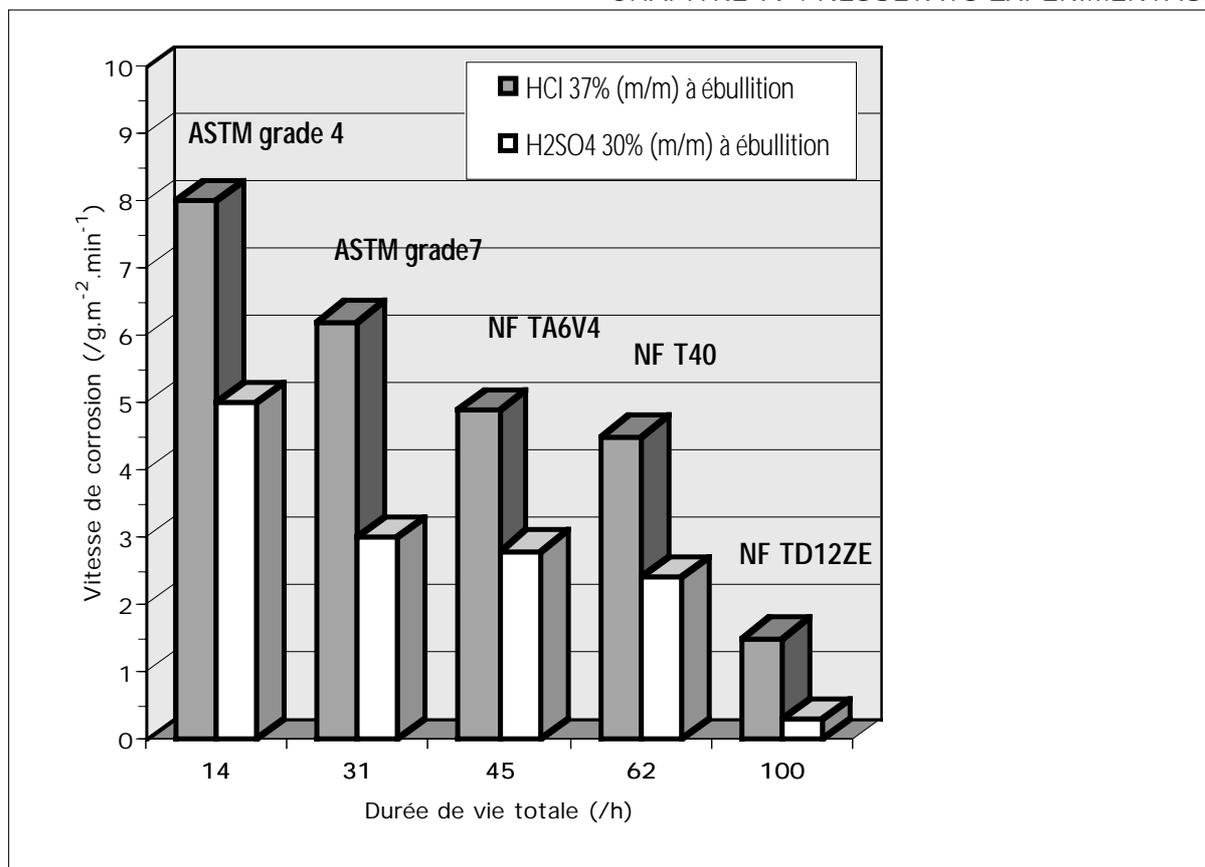


Figure 4-2 : Corrélation entre la durée de vie des anodes $M/Ta_2O_5-IrO_2$ et la vitesse de corrosion des substrats de titane utilisés. (Toutes les anodes possèdent des masses surfaciques de IrO_2 de l'ordre de 9–15 $g.m^{-2}$).

Néanmoins, malgré la nette amélioration de la longévité des anodes du type $M/Ta_2O_5-IrO_2$ apportée par l'utilisation de certaines nuances de titane pur ou de ses alliages, la durée de vie maximale (130h) observée dans le cas de la nuance NF TD12ZE est encore trop faible pour envisager une utilisation pratique dans l'industrie. Pour cette raison, l'étude s'est alors orientée vers d'autres substrats en l'occurrence le tantale dont la résistance à la corrosion est bien supérieure à celle du titane et de ses alliages.

4.1.3 Les anodes élaborées à partir d'un substrat de tantale

Le tantale a été utilisé comme substrat de DSA[®]—oxygène par Cominellis et al.(cf. **Chapitre I**). Ce métal valve est particulièrement résistant à la corrosion en milieu acide, mais il présente l'inconvénient d'être onéreux et de s'oxyder plus facilement que le titane lors du traitement thermique du précurseur. Il est possible de pallier ces deux inconvénients : (i) en remplaçant le tantale massif par le revêtement de ce métal sur un métal usuel (AISI 316L) suivant la technique exposée au **Chapitre II**; (ii) en adaptant le traitement thermique de ce substrat de manière à limiter au maximum l'oxydation sèche du tantale.

4.1.3.1 L'influence du prétraitement des électrodes sur la longévité

Avant d'aborder le traitement thermique, nous nous sommes intéressé à deux paramètres important intervenant dans l'élaboration d'une anode : le sablage et le décapage chimique du métal. Ces étapes sont nécessaires pour favoriser, d'une part, le début de profil obtenu par l'opération de sablage et ,d'autre part, pour détruire par décapage la couche d'oxyde isolante présente naturellement à sa surface.

En effet, l'étude du diagramme potentiel—pH³¹¹ montre que le tantale se passive spontanément au contact de l'eau en se recouvrant d'une couche très fine d'oxyde Ta_2O_5 . Le décapage chimique permet de réduire la couche d'oxyde de quelques dixièmes de nanomètres, alors qu'elle est de 4 à 8 nm naturellement. Les conditions de décapage décrites en détails au **Chapitre II** ont nécessité une étude particulière en ce qui concerne le tantale.

4.1.3.1.1L'influence du décapage chimique

4.1.3.1.1.1L'influence de l'état de la surface décapée

En raison de l'excellente résistance à la corrosion du tantale dans de nombreux milieux corrosifs, les réactifs de décapage sont peu nombreux (c.f. *Chapitres I et II*) : ce sont l'acide fluorhydrique concentré ainsi que le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique concentrés. L'expérience montre que la surface du tantale obtenue après décapage avec ces deux réactifs n'est pas la même. L'acide fluorhydrique produit une surface très rugueuse, favorable à l'accrochage mécanique du dépôt. En revanche, malgré une action rapide le mélange HF—HNO₃ (1:1 vol.) ne produit qu'une surface lisse. Cette différence d'action de ces deux réactifs a une conséquence importante sur la durée de vie des électrodes comme le montre le **Tableau 4–8**.

No.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB.}$ (/g.m ⁻²)	Décapage chim.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC.}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}^{**}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	Durée vie (/h)	Δt^{***} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²)
94	-1.18	HF 40%, 25°C (5 min)	-14.72	20.31	343.3*	27.68
95	-1.23	HF—HNO ₃ , 25°C (5 min)	-465.70	24.08	9.5	0.84

Tableau 4–8 : Influence de la nature des réactifs de décapage chimique sur la durée de vie des anodes élaborées à partir d'un substrat de tantale massif (>99,9%).

* Ces durées sont très élevées par rapport aux précédentes à cause de l'emploi d'un nouveau précurseur qui sera présenté plus loin.

[Solution de précurseur No. III appliquée par immersion, nombre de couches 10]

Les données du tableau montrent que pour une quantité de précurseurs déposée voisine, les deux anodes obtenues à la suite d'un traitement thermique identique, le tantale décapé par HF présentant un état de surface très rugueux a permis d'atteindre une longévité d'anode 33 fois plus élevée que celle obtenue avec son homologue à l'état de surface poli. Dans le second essai, nous avons retrouvé en fin d'électrolyse au fond de la cellule des grains noirs de catalyseur (Ta₂O₅+IrO₂) qui proviennent du dépôt de catalyseur décollé mécaniquement probablement à la suite d'une mauvaise adhérence. Ceci exclut donc le mélange HF—HNO₃ malgré une attaque très rapide et confirme la nécessité de rechercher un état de surface très rugueux.

4.1.3.1.1.2L'optimisation de la durée de décapage chimique

Dans le but d'optimiser la durée du décapage une étude de la cinétique de dissolution du métal a été conduite à 25°C dans une solution d'acide fluorhydrique à 40% m/m. Cette étude fut conduite en utilisant deux protocoles de sablage distincts.

Premier protocole — L'électrode de tantale massif est sablée une seule fois au début de l'essai; elle est ensuite immergée dans HF 40% m/m à 25°C durant des périodes croissantes de 10 à 3600 secondes. Après chaque attaque chimique, la plaque de tantale est rincée à l'eau osmosée, séchée, puis pesée. L'allure de la variation de la perte massique surfacique à chaque nouvelle immersion en fonction du temps d'attaque est représentée sur la **Figure 4–3**.

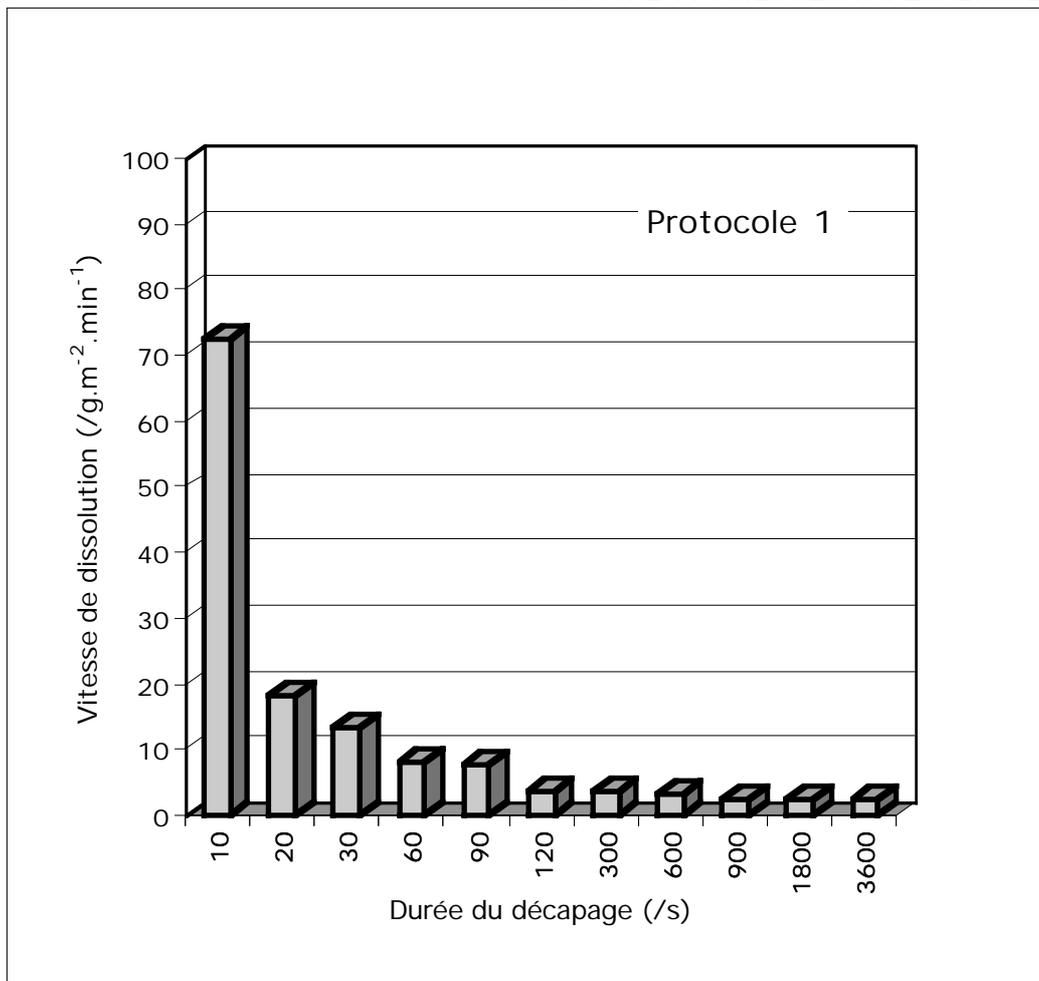


Figure 4-3 : Étude du décapage du tantale (premier protocole)

D'après l'examen de la **Figure 4-3**, il est possible d'observer que lors des trente premières secondes, la vitesse de dissolution est très importante puis décroît rapidement au fur et à mesure que l'on rallonge la durée de l'attaque. En fin d'essai, la vitesse semble tendre vers un palier. Il semblerait, d'autre part, que le fait d'attaquer une plaque de tantale massif nouvellement sablée favorise le démarrage de l'attaque. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons défini un second protocole pour conduire l'étude de l'attaque.

Second protocole — l'électrode est sablée à chaque nouvelle attaque. L'allure de la perte massique surfacique à chaque nouvelle immersion en fonction du temps d'attaque est représentée sur la **Figure 4-4**.

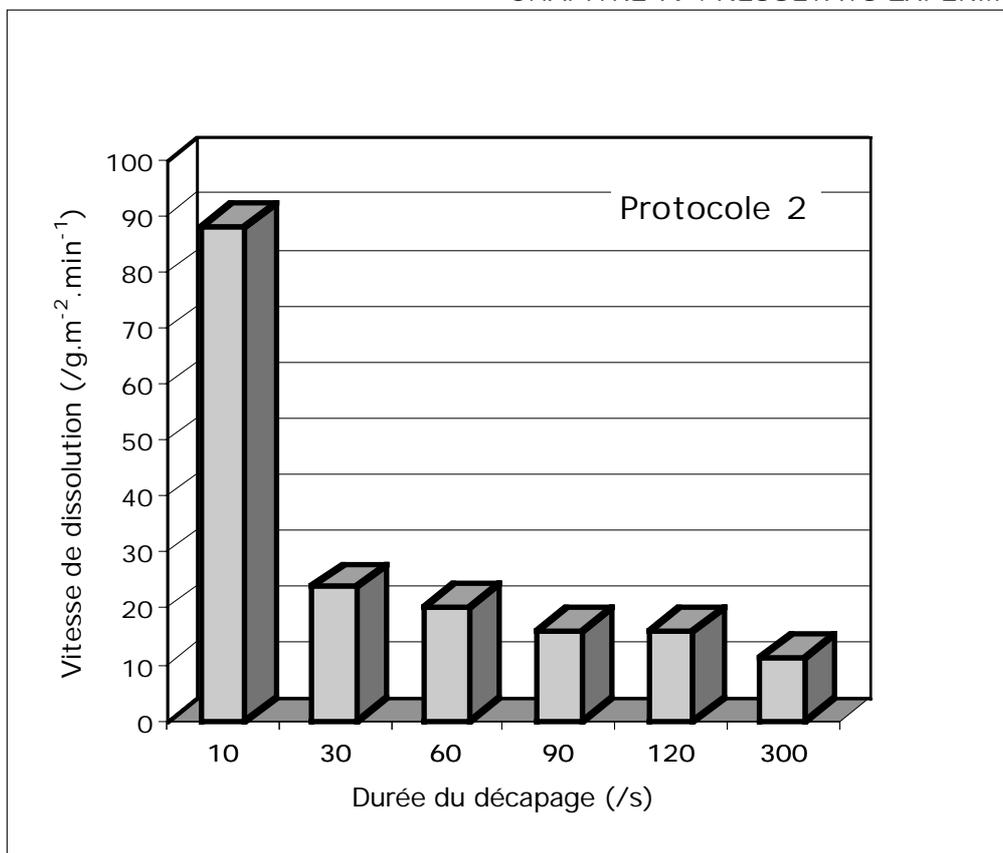


Figure 4-4 : Étude du décapage du tantale par HF 40% (Protocole 2)

Comme sur la figure précédente, lors des trente premières secondes de l'attaque il est possible d'observer une vitesse de dissolution du métal très élevée ($88 \text{ g.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Ensuite, au fur et à mesure que l'on rallonge la durée de l'attaque celle-ci diminue et semble tendre comme précédemment vers un palier. D'autre part, le fait de sabler la surface à chaque nouvelle immersion augmente notablement la vitesse même aux temps longs, ce qui confirme l'hypothèse précédente, sans doute car cette première surface est très accidentée et que le sablage participe pour une bonne part à enlever mécaniquement la couche d'oxyde qui se forme spontanément à la surface du métal lors des rinçages à l'eau.

De cette étude, il est possible de tirer les conclusions suivantes : (i) le sablage du substrat tantale est absolument nécessaire car il favorise l'attaque par le milieu de décapage. (ii) D'autre part, le décapage par HF 40% m/m est très efficace surtout lors des 30 premières secondes d'immersion, ensuite son efficacité décroît très rapidement. Il n'est donc pas nécessaire d'immerger les électrodes trop longtemps. Cette diminution de la durée de décapage est particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit d'un revêtement de quelques micromètres de tantale. Le protocole adopté est donc le suivant : après l'opération de sablage, le substrat tantale est décapé chimiquement à 25°C dans HF 40% m/m durant 1 minute, rincé à l'eau osmosée puis séché.

4.1.3.2 L'influence du traitement thermique sur le substrat de tantale

4.1.3.2.1 Le traitement thermique initial

Le dépôt de catalyseurs ($\text{IrO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$) sur le substrat nécessite un long traitement thermique dans l'air qui provoque la thermolyse complète des précurseurs. Il était nécessaire d'optimiser les conditions de température pour réaliser cette opération de calcination sur le tantale. Les conditions opératoires (e.g. température, durée de la calcination) ont donc été choisies de manière à ralentir la cinétique d'oxydation du tantale. Pour cela, des essais préliminaires ont été entrepris dans le but de déterminer la température optimale du traitement thermique pour l'utilisation du précurseur à base d'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène et de chlorure de tantale (V).

Pour connaître avec précision le comportement du tantale lors du traitement thermique dans l'air, une analyse thermogravimétrique, avec une montée progressive de 1°C/min dans un domaine de température partant de l'ambiante jusqu'à 600°C, a été réalisée à Lausanne sur un échantillon de tantale pur en poudre.

La courbe thermogravimétrique indique qu'à partir de 350°C, la vitesse d'oxydation du tantale devient significative. De plus, l'oxyde Ta₂O₅ formé par voie thermique est poreux et devient friable ce qui entraîne une destruction rapide du substrat car ce dernier n'est plus protégé; l'oxygène continue de diffuser vers le métal. A la fin de l'analyse, il ne reste plus dans le creuset que l'oxyde Ta₂O₅ sous forme d'une poudre blanche confirmée par des travaux antérieurs effectués par Comninellis et al.³¹²

Par conséquent, dans le cas d'un substrat de tantale, il est impératif d'effectuer la calcination à une température la plus basse possible. Le chauffage sous atmosphère contrôlée inerte (e.g. argon) avec des traces d'oxygène pour assurer la formation d'oxyde a été envisagée mais il n'a pas été retenu car des traces d'oxygène seraient insuffisantes pour la formation complète de la couche d'oxyde. Une autre solution non expérimentée dans ce travail consisterait à utiliser une atmosphère saturée de vapeur d'eau; il semble que cette technique ait été utilisée par certains fabricants d'anodes lors de l'élaboration d'anodes à partir d'un substrat de niobium.

D'autre part, la thermolyse de l'hexachloroiridate(IV) d'hydrogène ne doit pas être réalisée à une température inférieure à 400°C, car il y a un risque de formation de produits de composition intermédiaire totalement inactifs d'un point de vue électrocatalytique. De plus, la disparition incomplète des anions chlorure risque de perturber le fonctionnement de l'anode durant l'électrolyse. D'une façon générale, il est possible de définir une plage de température pour le traitement thermique du substrat tantale avec le précurseur H₂IrCl₆.xH₂O se situant entre 400°C (limite inférieure de thermolyse du précurseur H₂IrCl₆.6H₂O) et 450°C (croissance excessive de la couche de Ta₂O₅ avec destruction rapide du substrat).

En conséquence, le traitement thermique qui fut adopté en premier pour le tantale dans le cas du mélange (H₂IrCl₆—TaCl₅) est défini comme suit :

- dépôt de la solution de précurseurs par immersion,
- étuvage à 80 °C, durant 10 minutes
- thermolyse à 450°C, durant 5 minutes
- calcination finale à 490°C, durant 2 heures.

Ce protocole sera appliqué lors des premiers essais tout en conservant la même solution de précurseurs que celle utilisée dans la première partie du travail pour la réalisation d'anodes à partir d'un substrat de titane.

4.1.3.2.2 L'influence globale du prétraitement sur le substrat de tantale

Dans l'élaboration des anodes, l'étape de prétraitement (e.g. sablage, décapage) du substrat nécessite de nombreuses manipulations et en particulier des réactifs dangereux comme l'acide fluorhydrique. Dans les paragraphes précédents nous venons de montrer l'influence du décapage chimique sur la longévité des anodes. Néanmoins, étant donné la simplicité que représenterait l'absence d'une étape de prétraitement pour le passage à l'échelle industrielle, il fallait s'assurer que cette étape prise dans sa totalité était absolument obligatoire. Afin de montrer son influence globale sur la durée de vie des anodes, une série d'essais ont été réalisés. Pour comparer la durée de vie d'électrodes constituées d'un substrat en acier inoxydable recouvert, une épaisseur de dépôt de tantale voisine a été choisie, les unes ayant subi le traitement préalable, les autres n'ayant subi aucun traitement. Les résultats sont rassemblés dans le *Tableau 4—9*.

<i>Échantillon</i> †	<i>Épaisseur tantale</i> (/μm)	<i>Prétraitement</i> *	<i>Nombre de couches</i>	<i>Durée de vie</i> ** (/h)
8 III C AISI 304	16	oui	10	14
9 III C AISI 304	16	non	10	11
28 III C AISI 304	54	oui	10	8
29 III C AISI 304	53	non	10	4
33 III C AISI 304	117	oui	10	17
36 III C AISI 304	109	non	10	3

Tableau 4–9. Étude de l'influence du prétraitement sur la durée de vie des anodes Ta/Ta₂O₅–IrO₂

Préparation: dépôt de précurseurs au pinceau, étuvage à 80°C durant 5 min, cuisson à 450°C durant 5 min, cuisson finale à 530°C durant 2 h

† nomenclature des dépôts tantale obtenu par voie électrochimique,

* sablage suivi d'une attaque par HF 40% m/m durant 30 secondes,

** essai de durée de vie accéléré.

Il ressort de l'examen de ce tableau que le prétraitement augmente notablement la longévité des anodes. Néanmoins, pour tous les essais effectués, les durées de vie observées restent très courtes même comparées à celles obtenues avec les anodes classiques élaborées à partir d'un substrat de titane. A partir de ces observations, et de manière à améliorer les durées de vie des anodes, l'influence du traitement thermique a été entreprise dans le cas d'un substrat de tantale.

4.1.3.2.3L'optimisation du traitement thermique pour le tantale

De manière à élucider le rôle de la température, au cours de la transformation des précurseurs lors des calcinations successives, divers protocoles ont été essayés en remplacement de celui proposé au paragraphe 4.1.3.2. Les principaux résultats sont présentés dans le **Tableau 4–10**.

<i>No. d'échantillon †</i>	<i>Épaisseur tantale (e/μm)</i>	<i>Conditions de préparation</i>			<i>Durée de vie** (Δt/h)</i>
19 II C AISI 304	95	étuvage	80°C	5 min	20/31
		couche 1	410°C	5 min	
		couche 2	420°C	5 min	
		couche 3	430°C	5 min	
		couche 4	440°C	5 min	
		couches 5 à 10	450°C	5 min	
		calcination	490°C	2 h	
20 II C AISI 304	94	étuvage	80°C	5 min	10/10
		couches 1 à 10	440°C	5 min	
		calcination	490°C	2 h	
31 III C AISI 304	92	étuvage	80°C	5 min	7
		couches 1 à 10	440°C	5 min	
		calcination	450°C	2 h	
31 III C AISI 304	92	anode précédente recuite			20
		calcination	490°C	2 h	
32 III C AISI 304	80	étuvage	80°C	5 min	16
		couches 1 à 10	440°C	5 min	
		calcination	450°C	2 h	
32 III C AISI 304	80	anode précédente recuite			18
		calcination	490°C	2 h	
18 III C AISI 304	28	étuvage	80°C	10 min	26
		couche 1	400°C	10 min	
		couche 2	410°C	10 min	
		couche 3	420°C	10 min	
		couche 4	430°C	10 min	
		couche 5	440°C	10 min	
		couches 6 à 10	450°C	5 min	
		calcination	490°C	2 h	
19 III C AISI 304	29	étuvage	80°C	10 min	41
		couche 1	400°C	10 min	
		couche 2	410°C	10 min	
		couche 3	420°C	10 min	
		couche 4	430°C	10 min	
		couche 5	440°C	10 min	
		couches 6 à 10	450°C	5 min	
		calcination	490°C	2 h	

Tableau 4–10 : Étude de l'influence du traitement thermique sur la durée de vie des anodes $M/Ta/Ta_2O_5-IrO_2$ élaborées à partir d'un substrat de tantale obtenu par électrochimie en fluorures alcalins fondus recouvertes de 10 couches [la présence de deux valeurs indique que les deux faces de l'anode ont été soumises à des essais].

† nomenclature des dépôts tantale obtenu par voie électrochimique,
 * sablage suivi d'une attaque par HF 40% (m/m) durant 1 minute,
 ** essai de durée de vie accéléré.

Il ressort de l'examen détaillé des divers essais effectués, que la température de calcination des premières couches de précurseurs est un paramètre critique dans l'élaboration de l'anode à partir d'un substrat de tantale. En effet, nous observons que les durées de vie les plus élevées ont été obtenues pour des températures de début de calcination modérées (400–410°C)

En revanche, la température de la calcination finale, fixée initialement à 490°C ne semble pas assez élevée, puisque, d'une part, après avoir recuit à 530°C des électrodes ayant déjà subi une première calcination à 490°C nous observons une augmentation de la durée de vie, d'autre part, les anodes ayant été traitées à 530°C possèdent des durées de vie beaucoup plus longues que celles soumises à 490°C, toutes conditions

égales par ailleurs. De plus, il semble qu'une fois les premières couches de catalyseur déposées, celles-ci protègent le tantale sous-jacent contre l'oxydation et rendent le substrat moins sensible à la température de traitement.

En conclusion de cette étude, il ressort que la température de traitement pour les premières couches de précurseurs est un paramètre critique lié à la forte tendance à l'oxydation du tantale dans la plage de température imposée par le protocole. En effet, pour un écart de $\pm 20^\circ\text{C}$ par rapport à la température limite de 450°C pour la cuisson des premières couches, nous observons des longévités très brèves ou au contraire très longues. Nous retiendrons donc dans l'immédiat le protocole concernant l'élaboration des couches de catalyseurs pour un substrat de tantale :

- dépôt du précurseur par peinture du substrat au pinceau ou par immersion,
- étuvage à 80°C durant 10 minutes
- thermolyse à 430°C maximum, durant 10 min de préférence les quatre premières couches s'effectueront respectivement à 400°C , 410°C , 420°C , 430°C durant 5 min.
- calcination finale à 530°C .

En appliquant ce nouveau protocole de traitement thermique nous avons réussi à reproduire des durées de vie comparables voire supérieures à celles obtenues sur des substrat de titane. Les principaux résultats sont rassemblés dans le **Tableau 4–11**.

No.	Caractéristiques dépôts Ta	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{\text{dépôt}}^{**}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	Durée de vie (h)	Δt^{**} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²)
10	Tantale massif	22	86	3.9
26 II C AISI 304	acier/Ta (200 μm)	24	24	1.0
17 II C AISI 304	acier/Ta (50 μm)	30	128	4.2
6 II C Ni	Ni/Ta (100 μm)	22	6.6	3.0
31 II C Cu	Cu/Ta (50 μm)	24	240	10.1
21 III C AISI 304	acier/Ta (39 μm)	24	68	2.7

Tableau 4–11 : Essais de longévité des anodes Ta/Ta₂O₅–IrO₂ préparées selon le nouveau protocole [l'acier est de nuance AISI 304].

Le manque de reproductibilité des résultats obtenus provient essentiellement du mauvais contrôle de la température de thermolyse lors de l'application des premières couches en raison d'une régulation de température trop grossière. Notons cependant, les bons résultats obtenus avec les anodes élaborées à partir d'un substrat de tantale sur cuivre.

A la suite de ces résultats, le nouveau protocole concernant le traitement thermique a été proposé. Les anodes Cu/Ta/Ta₂O₅–IrO₂ réalisées suivant ce nouveau protocole possèdent des durées de vie (240 h) largement supérieures à celles obtenues à partir d'un substrat titane ou un de ses alliages (60–100 h). Ces premiers essais encourageants ont permis pour la première fois d'envisager de façon optimiste la réalisation d'anodes de type M/Ta/Ta₂O₅–IrO₂ en appliquant la technique des dépôts métalliques par électrolyse en milieu de sels fondus.

Le problème de la recherche d'un nouveau précurseur susceptible de se transformer à une température inférieure à celle de l'oxydation du tantale s'est posé en raison des résultats moyens obtenus. En effet, un précurseur plus sensible au traitement thermique devrait permettre de résoudre le problème de l'oxydation du substrat et par conséquent de diminuer le problème du contrôle de la température lors du traitement thermique.

4.2 Les anodes du type métal/IrO₂

4.2.1 La sélection du précurseur

Nous avons vu que l'emploi d'un précurseur tel que l'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène impose une température de traitement thermique égale ou supérieure à 400°C pour le dépôt des premières couches d'oxydes Ta₂O₅—IrO₂ (cf. **Tableau 4–11**). Bien que très basse pour réaliser la thermolyse complète du précurseur cette température est encore trop élevée comparé au seuil d'oxydation du tantale par l'oxygène. Ce seuil est déterminé par la température du point d'inflexion de la courbe thermogravimétrique de l'oxydation du métal. Le **Tableau 4–12** rassemble les températures critiques dans l'air des principaux métaux réfractaires. Pour le tantale le seuil d'oxydation se situe à 350°C.

Dans ces conditions, le traitement thermique nécessaire à l'obtention du mélange d'oxyde provoque l'oxydation du tantale avec la formation d'un film passif et non protecteur de Ta₂O₅ thermique. Cette couche entraîne une forte diminution de l'adhérence des grains de catalyseur ainsi que l'augmentation de la résistance électrique à l'interface électrode—électrolyte. Ces défauts d'élaboration peuvent se traduire par l'apparition d'une tension initiale aux bornes de la cellule d'électrolyse de 12 à 15 V sous une densité de courant anodique de 5 kA.m⁻² dès le début de l'application de la rampe de courant au cours du test de durée de vie.

<i>Substrat</i>	<i>Temp. critique oxydation dans l'air (°C)</i>	<i>Nature de la couche d'oxyde obtenue par voie thermique</i>
• Titane	550	TiO ₂ type rutile fine et protectrice
• Zirconium	410	ZrO ₂ type baddeleyite fine et protectrice
• Tantale	350	Ta ₂ O ₅ type columbite épaisse, friable et poreuse
• Niobium	250	Nb ₂ O ₅ type columbite épaisse, friable et poreuse

Tableau 4–12: Températures critiques d'oxydation dans l'air sec des principaux métaux réfractaires utilisés comme substrats.

Outre l'hexachloroiridate(IV) d'hydrogène hydraté (H₂IrCl₆.xH₂O), les composés inorganiques de l'iridium disponibles commercialement et susceptibles de conduire par calcination à la formation du dioxyde d'iridium sont au nombre de deux : le chlorure d'iridium (III) (IrCl₃) et le chlorure d'iridium (IV) (IrCl₄). Le chlorure d'iridium (III) pur ne se transforme en dioxyde d'iridium dans l'air qu'à partir de la température de 763°C³¹³. De plus, il est insoluble dans les solvants, les acides même concentrés ainsi que les bases diluées, et par conséquent, son application sur l'électrode sous forme de solution n'est pas envisageable. Le tétrachlorure d'iridium anhydre dont l'existence reste toutefois contestée mais qui est disponible chez un fournisseur (Alfa GmbH) a été retenu. En l'absence de données concernant sa stabilité thermique, nous avons entrepris une étude par analyse thermique de ce précurseur. L'étude de l'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène ne sera présentée que pour comparaison. Cette analyse a permis de proposer des mécanismes intervenant dans la thermolyse de ces sels en dioxyde d'iridium et de déterminer la température de thermolyse globale du précurseur.

4.2.1.1 L'analyse thermique de H₂IrCl₆ et IrCl₄

Des études précédentes effectuées sur d'autres composés chlorés des métaux de la mine du platine, utilisés comme précurseurs, ont montré que le solvant joue un rôle important lors des étapes de thermolyse. Par conséquent, les analyses thermiques ont été effectuées d'une part sur du tétrachlorure d'iridium pur anhydre en cristaux, et d'autre part, sur une solution sursaturée de tétrachlorure d'iridium dans le mélange isopropanol—éthanol (1:1 vol.). Afin d'éviter lors de la montée en température, les pertes de masses accidentelles dues aux projections lors de l'ébullition du solvant d'imprégnation, une prise d'essais de la

solution est préalablement étuvée à 60°C durant 5 min jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse. En revanche, en raison du caractère fortement hygroscopique de H_2IrCl_6 une seule analyse a été entreprise sur ce composé.

Les échantillons sont placés dans un creuset de platine ou d'alumine et soumis à l'analyse thermique entre 25°C à 1250°C. Une progression régulière de température de 10°C/min a été choisie de façon à obtenir des thermogrammes présentant une bonne résolution. Trois analyses sont effectuées simultanément sur chaque échantillon : (i) une analyse par thermogravimétrie (ATG) dans laquelle la variation de masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température, (ii) une analyse thermique différentielle (ATD) au cours de laquelle la température de l'échantillon est comparée à celle d'un corps de référence (e.g. alumine, silice) placé dans le même four, (iii) enfin une analyse par spectrométrie de masse, effectuée sur l'atmosphère prélevée au dessus de l'échantillon, fournit toutes les minutes un spectrogramme permettant d'identifier les composés volatils émis au cours de certaines étapes.

L'étude préliminaire qui a porté sur H_2IrCl_6 a permis d'identifier et d'interpréter plus aisément les mécanismes intervenant lors de la thermolyse du chlorure d'iridium (IV) en raison de la similitude chimique avec l'acide hexachloroiridique ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 = \text{IrCl}_4 + 2\text{HCl}$).

4.2.1.1.1 La thermolyse de H_2IrCl_6

Les enregistrements de la courbe thermogravimétrique (ATG), de sa courbe dérivée (DTG), et de la courbe d'analyse différentielle (ATD) sont présentés sur la **Figure 4-5**.

L'étude de ces trois courbes indique la présence de quatre étapes de transformation successives dans le domaine de température qui s'étend de 25°C à 1250°C. Les principaux stades de transformations observés d'après l'analyse thermique sont rassemblés dans le **Tableau 4-13** synthétique dans lequel sont proposés les mécanismes réactionnels les plus probables. Ces derniers sont confrontés aux résultats expérimentaux (e.g. température de la transformation, enthalpie de réaction, variation de masse). Étant donné le manque de données thermodynamiques dans la bibliographie sur l'iridium, le calcul théorique des enthalpies de réaction des mécanismes proposés n'a pas été possible.

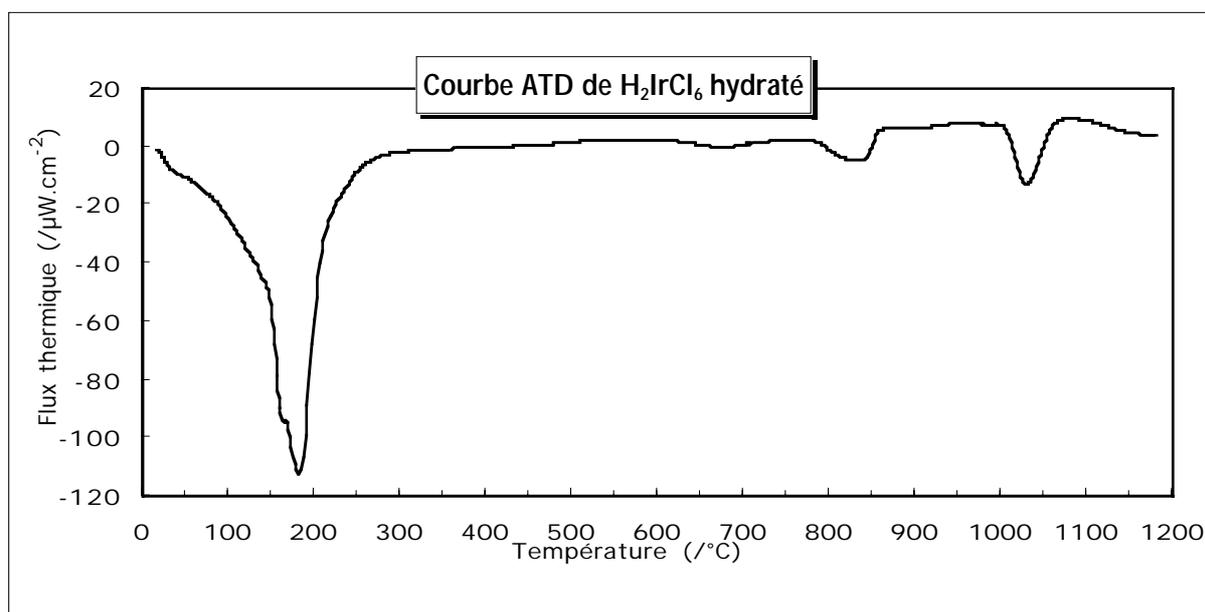
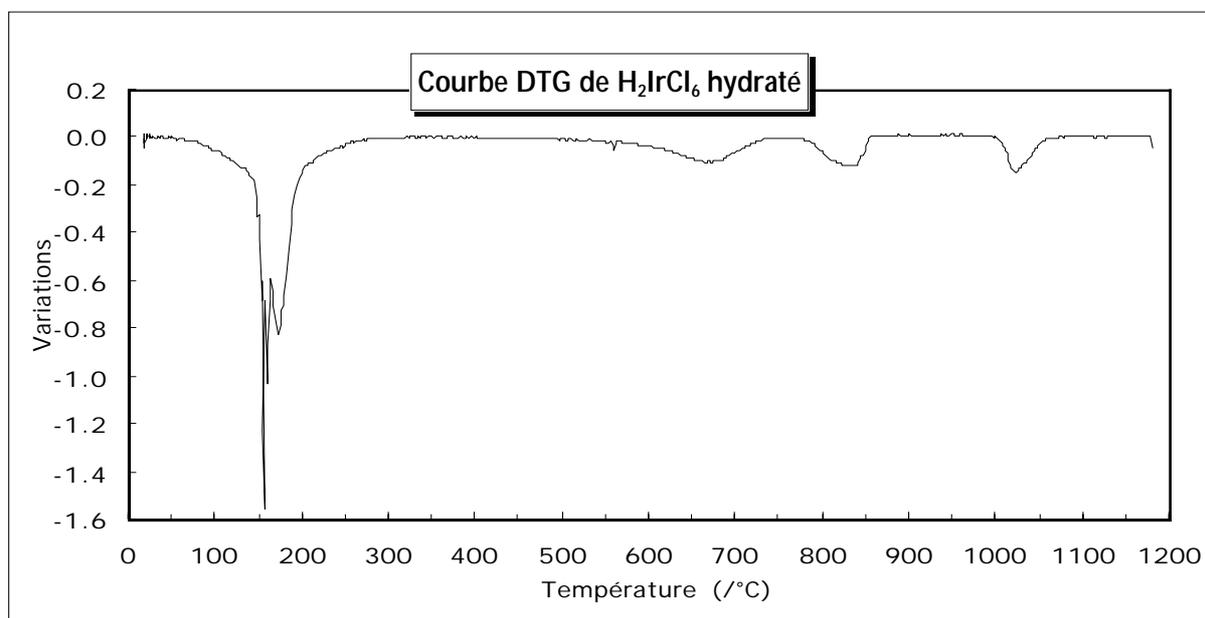
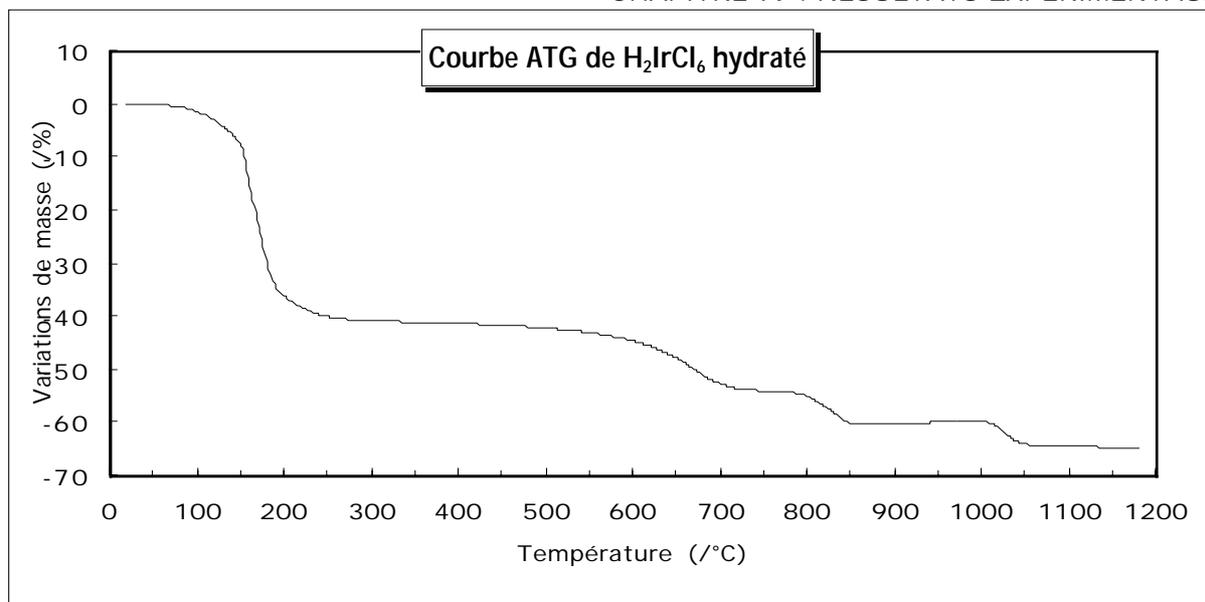


Figure 4-5 : Ensemble des courbes ATG, DTG, et ATD effectuées sur le composé hydraté $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$.

<i>Étape</i>	<i>Dom.</i>	<i>Mécanisme réactionnel probable</i> (paramètres théoriques)	$T_{transition}$	<i>Résultats expérimentaux</i>
Déshydratation du précurseur et déshydrogénochloration.	50–250°C	$H_2IrCl_6 \cdot 3.58H_2O \xrightarrow{180^\circ C} IrOCl_2 + 4HCl \uparrow + 2.58H_2O \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -40.80\%$	180°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -40.80\%$ • pic endothermique, enthalpie : +500 J/g, • le spectre de masse révèle la présence de H₂O et HCl dans les produits volatils.
Formation du sesquioxyde	650–750°C	$2IrOCl_2 + H_2O \xrightarrow{680^\circ C} Ir_2O_3 + HCl \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -12.08\%$	680°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -13.19\%$ • pic exothermique, enthalpie : –13 J/g, • présence de HCl dans le spectre de masse.
Formation du dioxyde	750–900°C	$Ir_2O_3 + 0.5O_2 \xrightarrow{840^\circ C} 2IrO_2$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -8.63\%$	840°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -6.03\%$ • pic exothermique, enthalpie : –38 J/g • présence de HCl dans le spectre de masse.
Décomposition du dioxyde	1000–1100 °C	$10IrO_2 \xrightarrow{1040^\circ C} 3.15Ir + 6.85IrO_2 + 3.15O_2 \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -4.50\%$	1040°C	<ul style="list-style-type: none"> • Perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -4.51\%$ • Pic endothermique, enthalpie : +145 J/g • Présence importante de O₂ dans le spectre de masse.

Tableau 4–13: Principales étapes de transformations observées lors de la calcination dans l'air sec de H₂IrCl₆ hydraté dans le domaines de température (25°C–1250°C), vitesse de chauffage 10°C/min.

Il ressort de cette étude que dans le domaine de température qui s'étend de 25°C à 1250°C le précurseur subit quatre transformations comme en témoignent les quatre paliers très réguliers de la courbe ATG.

La première réaction endothermique débute vers 50°C et se termine à 250°C, l'abscisse du sommet du pic de la courbe DTG indique une température de transition de 180°C. Cette étape correspond au départ de toutes les molécules d'eau et de quatre atomes de chlore avec la formation du composé intermédiaire oxychloré IrOCl₂. Les calculs effectués à partir de la perte de masse ont permis de fixer à 3.58 le nombre de molécules d'eau présentes dans le produit initial.

La seconde étape, exothermique, consiste en une déshydrogénéochloration du composé intermédiaire IrOCl_2 avec formation du sesquioxyde Ir_2O_3 . Cette réaction débute vers 650°C et se termine vers 750°C . D'après l'abscisse du pic de la courbe DTG, la température de la transition se situe à 680°C .

La troisième réaction exothermique dont la température de transition se situe à 840°C correspond à la formation du dioxyde IrO_2 à partir de Ir_2O_3 . A partir de 850°C et jusqu'à 1000°C , il est possible d'observer, sur la courbe ATG, un palier très régulier correspondant au domaine de stabilité du dioxyde IrO_2 .

Enfin, en accord avec les observations décrites par d'autres auteurs, lors d'une dernière étape endothermique le dioxyde d'iridium se décompose incomplètement à son tour à 1040°C pour redonner le métal et de l'oxygène. C'est le dernier palier net de la courbe ATG. Cette décomposition incomplète résulte de la durée de chauffage trop courte à laquelle l'échantillon a été soumis. En effet, une décomposition complète serait observée pour des chauffages prolongés à des températures supérieures à 1100°C .

Il ressort de cette étude que la thermolyse du précurseur hydraté ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ne débute qu'à partir de 650°C . Le dioxyde d'iridium ne se forme qu'à partir de 750°C . Néanmoins, ce résultat obtenu par une analyse thermique relativement rapide à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (durée totale 125 min), n'invalide pas le fait que lors du traitement thermique la décomposition intervienne à 530°C . En effet, le facteur temps est à prendre en compte; l'échantillon est maintenu dans une nacelle au four à 530°C durant deux heures. Dans ces conditions la transformation du précurseur en dioxyde d'iridium est complète.

4.2.1.1.2L'étude de la thermolyse de IrCl_4 anhydre

Les enregistrements de la courbe de la courbe thermogravimétrique (ATG), de sa courbe dérivée (DTG), et de la courbe différentielle (ATD) sont présentés sur la **Figure 4-6**.

Ces trois courbes confirment la présence de quatre étapes de transformation dans le domaine de température qui s'étend de 25°C à 1250°C . Les principaux stades de transformations sont rassemblés dans le **Tableau 4-14** dans lequel les mécanismes proposés sont confrontés aux résultats expérimentaux (e.g. température de la transformation, enthalpie de réaction, variation de masse).

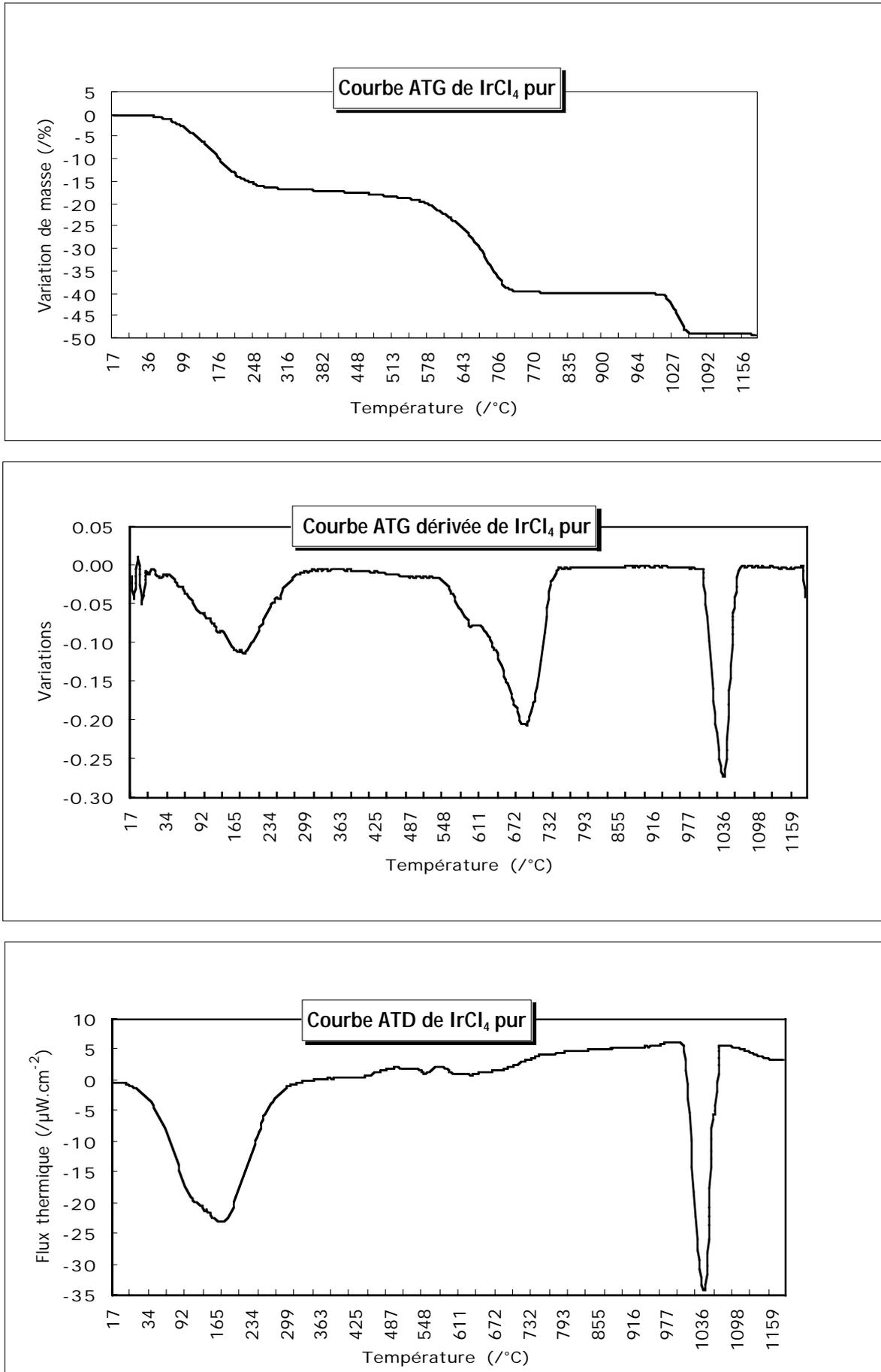


Figure 4-6 : Ensemble des courbes ATG, DTG, et ATD effectuées sur le composé IrCl₄ pur.

<i>Étape</i>	<i>Dom.</i>	<i>Mécanisme réactionnel probable</i> (paramètres théoriques)	$T_{transition}$	<i>Résultats expérimentaux</i>
Déshydratation du précurseur	50–250°C	$IrCl_4 \cdot 3.75H_2O \xrightarrow{175^\circ C} IrCl_4 + 3.75H_2O \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -16.83\%$ Enthalpie de vap. de l'eau (298K) = + 41 kJ/mol	175°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -16.72\%$ • pic endothermique, enthalpie : +356 J/g [+ 45 kJ/mol d'eau] • le spectre de masse révèle la présence unique de H₂O dans les produits volatils.
Première étape déshydrogénochloration	450–600°C	$IrCl_4 + H_2O \xrightarrow{580^\circ C} IrOCl_2 + 2HCl \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -6.56\%$	590°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -5.82\%$ • pic exothermique, enthalpie : 10 J/g • présence de HCl dans le spectre de masse
Seconde étape déshydrogénochloration	600–750°C	$IrOCl_2 + H_2O \xrightarrow{680^\circ C} IrO_2 + 2HCl \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -19.63\%$	680°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -17.01\%$ • pic exothermique, enthalpie –3.5 J/g • présence de HCl dans le spectre de masse.
Décomposition	1000–1100°C	$10IrO_2 \xrightarrow{1040^\circ C} 6Ir + 4IrO_2 + 6O_2 \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -9.14\%$ Enthalpie de décomposition (298K) = +260 kJ/mol	1040°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -9.50\%$ • pic endothermique, enthalpie: +145 J/g [+319 kJ/mol] • présence importante de O₂ dans le spectre de masse.

Tableau 4–14 : Principales étapes de transformations observées lors de la calcination dans l'air sec de IrCl₄ anhydre dans le domaines de température (25°C–1250°C) , vitesse de chauffage 10°C/min.

La première réaction endothermique (i), qui débute vers 50°C et se termine à 250°C, présente une température de transition de 175°C. Elle correspond uniquement au départ des molécules d'eau; les gaz ne contiennent pas d'HCl contrairement à ce qui avait été observé avec H₂IrCl₆. Le bilan effectué à partir de la perte de masse permet de fixer à 3.75 le nombre de molécules d'eau présentes le produit initial. La seconde (ii) et la troisième étape (iii) sont exothermiques et constituent la réaction de thermolyse proprement dite.

L'étape (ii) qui débute vers 450°C et se termine vers 600°C correspond vraisemblablement à la déshydrogénochloration avec la formation du composé oxychloré intermédiaire IrOCl₂.

L'étape (iii) qui débute à 600°C et se termine à 700°C correspond à la formation du dioxyde IrO₂ à partir de IrOCl₂. La température de transition se situe à 680°C. Le palier très régulier de la courbe ATG qui s'étend alors de 720°C jusqu'à 1000°C correspond au domaine de stabilité de IrO₂. Enfin, comme avec H₂IrCl₆,

le dioxyde d'iridium se décompose incomplètement à 1040°C par une réaction endothermique pour donner de l'iridium et de l'oxygène. C'est le dernier palier net de la courbe ATG.

En résumé, la thermolyse du chlorure d'iridium (IV) utilisé à l'état anhydre ou très faiblement hydraté ne commence qu'à partir de 590°C au lieu de 610°C pour H_2IrCl_6 . Le dioxyde d'iridium ne se forme qu'à partir de 720°C contre 840°C pour H_2IrCl_6 . Par conséquent, l'utilisation du tétrachlorure d'iridium comme précurseur doit permettre une diminution de la température de début de thermolyse de 90°C et un net rapprochement entre les deux étapes qui ne sont plus séparés que par 90°C contre 160°C dans le cas de l'acide hexachloroiridique

Cependant en pratique, le précurseur est appliqué sur l'électrode en solution dans le mélange isopropanol—éthanol. Dans cette solution l'iridium (IV) est sous forme d'anions complexes en champ octaédriques du type $Ir(EtOH)_6^{4+}$, ou $Ir(iPrOH)_6^{4+}$. Ce phénomène de solvation est susceptible d'influencer la température de thermolyse du produit. Cette hypothèse déjà vérifiée expérimentalement par analyse thermique³¹⁴ dans le cas du précurseur $IrCl_3$ sera examinée au paragraphe suivant.

4.2.1.1.3L'étude de la thermolyse de $IrCl_4$ en solution alcoolique

L'enregistrement de la courbe des variations de masse par thermogravimétrie (ATG), de sa courbe dérivée (DTG), ainsi que de l'enregistrement de la courbe différentielle (ATD) sont présentés sur la *Figure 4-7*.

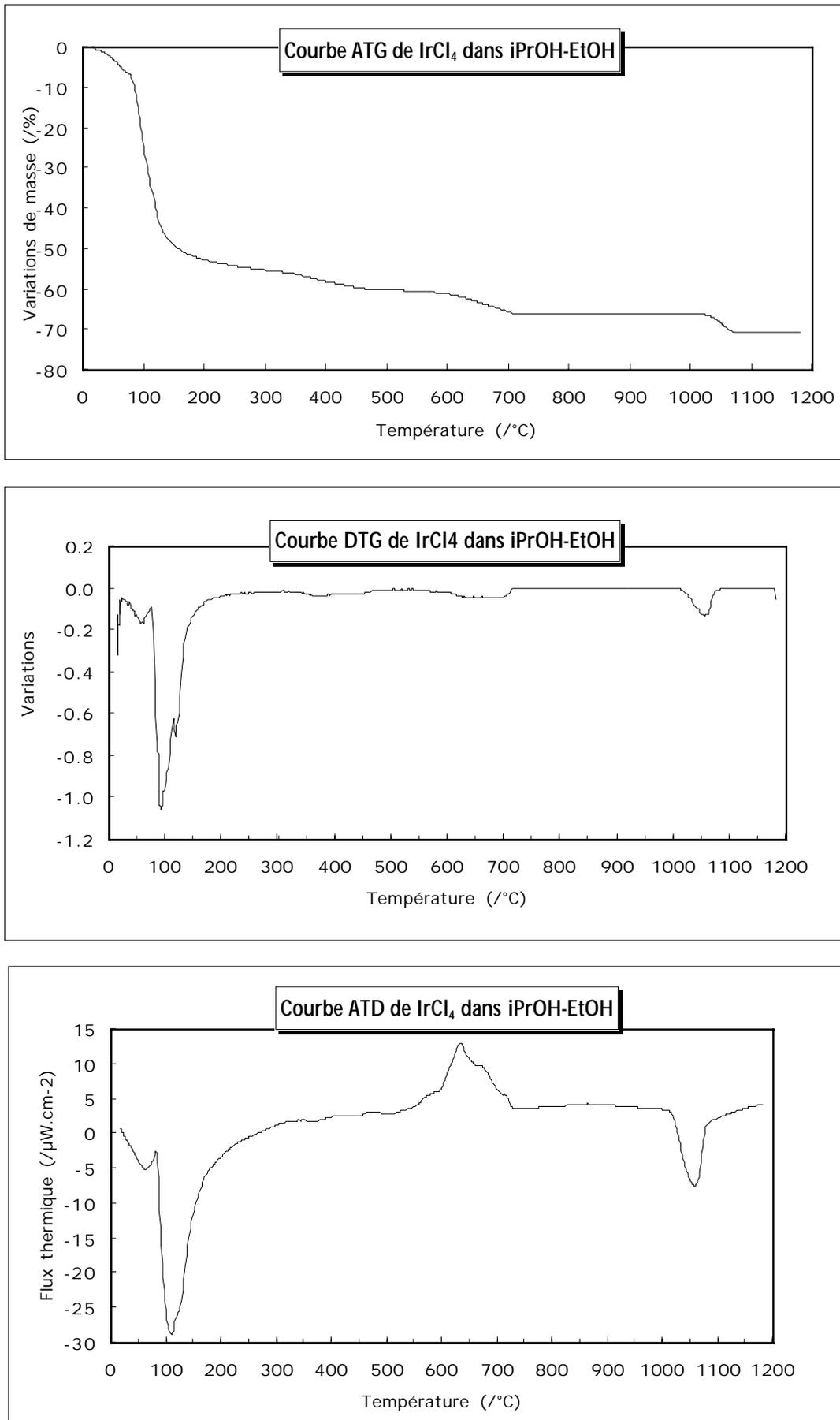


Figure 4-7 : Ensemble des courbes ATG, DTG, et ATD effectuées sur IrCl₄ imprégné du mélange iPrOH:EtOH

Étape	Dom.	Mécanisme réactionnel le plus probable (paramètres théoriques)	$T_{transition}$	Résultats expérimentaux
Déshydratation et désolvatation du précurseur	50–300°C	$[Ir(EtOH)_6]Cl_4 \cdot H_2O \xrightarrow{120^\circ C} IrOCl_2 + 2HCl + 6EtOH \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -55.57\%$ Enthalpie de vap. de l'eau (298K) = + 41 kJ/mol Enthalpie de vap. de EtOH (298K) = + 36.8 kJ/mol $[Ir(iPrOH)_6]Cl_4 \cdot H_2O \xrightarrow{120^\circ C} IrOCl_2 + 2HCl + 6iPrOH$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -60.18\%$ Enthalpie de vap. de iPrOH (298K) = + 41.4 kJ/mol	120°C	<ul style="list-style-type: none"> • Perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -55.19\%$ • pic endothermique enthalpie : + 799 J/g [+ 36.75 kJ/mol] (EtOH) [+ 48.74 kJ/mol] (iPrOH) • l'étude du spectre de masse révèle la présence de traces de HCl de H₂O, C₂H₅OH et C₃H₈OH dans les produits volatils.
formation du sesquioxyde	300–550°C	$2IrOCl_2 + H_2O \xrightarrow{420^\circ C} Ir_2O_3 + 2HCl \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -12.08\%$	420°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -11.05\%$ • pic exothermique enthalpie : • présence de HCl dans le spectre de masse
Seconde étape d'oxydation	550–750°C	$Ir_2O_3 + 0.5O_2 \xrightarrow{660^\circ C} 2IrO_2$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -8.63\%$	660°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse : $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -17.01\%$ • pic exothermique enthalpie – 532 J/g
Décomposition	1000–1100 °C	$10IrO_2 \xrightarrow{1040^\circ C} 3.15Ir + 6.85IrO_2 + 3.15O_2 \uparrow$ $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{théor.} = -4.50\%$	1040°C	<ul style="list-style-type: none"> • perte de masse $\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_{exp.} = -4.61\%$ • pic endothermique enthalpie : + 240 J/g • présence importante de O₂ dans le spectre de masse.

Tableau 4–15 : Principales étapes de transformations observées lors de la calcination dans l'air sec de IrCl₄ imprégné du mélange EtOH–iPrOH (1/1 vol.) dans le domaines de température (25°C–1250°C) , vitesse de chauffage 10°C/min.

Si l'on compare ces résultats avec IrCl₄ anhydre, nous constatons que l'addition du mélange iPrOH–EtOH diminue la température des trois premières étapes. Le précurseur subit néanmoins toujours quatre transformations successives dont les mécanismes sont similaires à ceux proposés pour l'acide hexachloroiridique hydraté.

La première réaction endothermique, qui débute vers 50°C et se termine à 250°C, possède une température de transition de 120°C. Elle correspond au départ des molécules d'eau, de solvant et de chlorure d'hydrogène avec formation du composé oxychloré intermédiaire IrOCl₂. Les calculs effectués à partir de la perte de masse ont permis de fixer à 3.95 le nombre de molécules d'eau présentes dans le produit initial.

La seconde étape exothermique constitue la seconde réaction de déchloration avec formation du sesquioxyde Ir_2O_3 . Cette réaction débute vers 300°C et se termine vers 550°C . La température de la transition est donnée par l'abscisse du pic de la courbe DTG et se situe à 420°C .

La troisième étape est exothermique, débute vers 550°C et se termine à 720°C et sa température de transition se situe à 660°C . Elle correspond à la formation du dioxyde IrO_2 à partir de Ir_2O_3 . Le palier très régulier de la courbe ATG qui s'étend alors de 720°C jusqu'à 1000°C correspond au domaine de stabilité de IrO_2 .

Enfin, comme avec H_2IrCl_6 et IrCl_4 anhydre, le dioxyde d'iridium se décompose incomplètement à 1040°C par une réaction endothermique pour redonner le métal et de l'oxygène. C'est le dernier palier net de la courbe ATG.

L'utilisation de solvants conduit à une diminution supplémentaire de la température de thermolyse du précurseur. Cependant, la température de transition de la troisième étape de formation du dioxyde reste pratiquement inchangée comparé à son homologue avec le précurseur anhydre.

Le **Tableau 4–16** récapitule brièvement les températures de transition des quatre étapes pour les trois composés ainsi que les domaines de température présentés entre parenthèses.

Étape	H_2IrCl_6 hydraté	IrCl_4 anhydre	IrCl_4 en solution
1	180	175	120
2	680 (650–750)	590 (450–590)	420 (350–550)
3	840 (750–900)	680 (600–750)	660 (550–680)
4	1040	1040	1040

Tableau 4–16 : Températures de transition des quatre étapes pour chaque étude ainsi que les plages de température.

Nous pouvons conclure de cette étude que le précurseur IrCl_4 utilisé en solution permet de diminuer de 260°C la température de thermolyse par rapport à celle obtenue avec H_2IrCl_6 , et la température de formation de IrO_2 passe de 840°C à 660°C . Néanmoins en préambule à la présentation des résultats de longévité des anodes préparées à partir de IrCl_4 , il était nécessaire d'optimiser la température du traitement thermique avec ce nouveau précurseur. En effet, la température imposée en analyse thermique pour les réactions de thermolyse du précurseur varie selon une rampe bien définie ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) alors que la calcination se déroule durant deux heures à température fixe. Par conséquent, une étude de la longévité des anodes préparées par application d'une solution alcoolique de IrCl_4 a été entreprise en fonction de la température de calcination. Ces résultats sont présentés au paragraphe suivant.

4.2.1.2 Optimisation de la température du traitement thermique avec le précurseur IrCl_4

Pour éviter des essais de durée de vie de trop longue durée avec le précurseurs IrCl_4 , le titane de nuance ASTM grade 7 a été retenu dans cette étude. Les durées de vie accélérée sont présentées dans le **Tableau 4–17**.

No.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DÉC}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^{**}_{dépôt}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	T (°C)	Durée de vie (h)	Δt^{**} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²)
120	-0.91	-114.64	7.18	300	0.1	0.01
121	-1.27	-136.86	8.54	400	11.83	1.39
124	-1.14	-494.83	8.22	430	17.5	2.13
125	-0.55	-398.23	10.54	450	22.0	2.09
126	-0.77	-457.62	17.63	480	22.83	1.29
122	-1.45	-111.14	8.77	500	7.0	0.80
123	-1.95	-126.27	11.50	600	0.0	0.00

Tableau 4–17: Optimisation de la température de calcination du précurseur IrCl₄ en solution dans le mélange iPrOH–EtOH. Le substrat utilisé est le grade 7 de l'ASTM préalablement sablé au corindon puis décapé par HCl 37 % à ébullition durant 30 min. La solution de précurseur No. XII a été appliquée par immersion (10 couches).

La représentation de la durée de vie normalisée des anodes en fonction de la température de calcination est présenté dans **Figure 4–8**

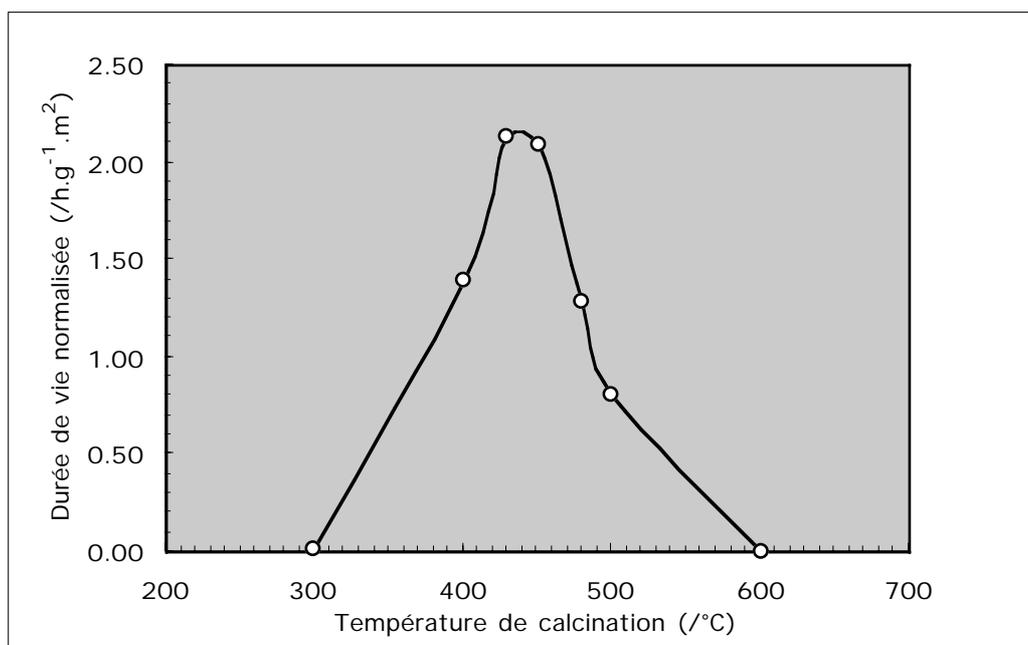


Figure 4–8: Durée de vie normalisée des anodes Ti(ASTM grade 7)/IrO₂ en fonction de la température de calcination du précurseur (détails des conditions opératoires dans le Tableau 4–17).

Il ressort de cette étude que la température de calcination optimale du précurseur IrCl₄ sur un substrat de titane se situe vers 445°C. Par conséquent, l'utilisation de ce précurseur conduit à une diminution de température du traitement thermique de 45°C comparé à celle que nous avons déterminée avec le précurseur H₂IrCl₄. Le nouveau protocole est par conséquent :

- application du précurseur par immersion,
- étuvage à 80°C durant 10 minutes
- thermolyse à 430°C max, durant 10 min de préférence les quatre premières couches s'effectueront respectivement à 400°C, 410°C, 420°C, 430°C durant 5 min.
- calcination finale à 445°C.

Remarque : cependant, la valeur optimale de cette température de calcination concerne uniquement un substrat de titane et n'est pas forcément identique pour les autres substrats. En effet, l'utilisation du substrat de titane plutôt que celui de tantale s'expliquait uniquement par la courte durée des tests. Ces essais doivent donc être renouvelés avec des anodes préparées selon ce protocole avec les autres substrats, qui sont décrits dans la suite de l'exposé.

Néanmoins, il était nécessaire de vérifier la décomposition complète du précurseur lors du traitement thermique défini précédemment. En effet, les résultats issus de l'analyse thermique ont montré la présence d'un certain nombre de composés intermédiaires (e.g. Ir_2O_3 , IrOCl_2) instables, susceptibles d'être incomplètement transformés lors de la de calcination et donc susceptibles de passer en solution lors du fonctionnement de l'anode. Par conséquent, une étude de la concentration en iridium et en tantale de l'électrolyte en fonction du temps d'immersion d'une électrode neuve dans l'électrolyte à 80°C a été entreprise. La mesure a été effectuée, par spectrométrie d'émission AES–ICP, sur une aliquote d'électrolyte préalablement filtrée à travers un filtre de $0.22\ \mu\text{m}$ afin d'éliminer les particules en suspension. Des prises d'essais d'aliquotes de l'électrolyte ont été prélevées à intervalles de temps réguliers. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4–18**

No.	Temps (/h)	Ir (/mg.dm ⁻³ d'H ₂ SO ₄)	Ta (/mg.dm ⁻³ d'H ₂ SO ₄)	Ir (/ppm)	Ta (/ppm)
Solution mère		0.1212	0.4588	0.0994	0.3763
1	0	0.1200	0.3890	0.0984	0.3191
2	1	0.1212	0.4682	0.0994	0.3841
3	5	0.1156	0.4387	0.0948	0.3599
4	20	0.1116	0.3996	0.0915	0.3278
5	30	0.1176	0.4789	0.0965	0.3928
6	44	0.1248	0.4536	0.1024	0.3721
7	113	0.1028	0.3721	0.0843	0.3052
8	123	0.0920	0.3647	0.0755	0.2992
9	148	0.0892	0.3806	0.0732	0.3122

Tableau 4–18: Essais d'immersion d'anodes dans l'acide sulfurique 30% à 80°C sans électrolyse et évolution des concentrations élémentaires de tantale et d'iridium.
[Anode Ta/IrO₂, n°129 (17 g.m⁻² IrO₂), surface immergée S=0.2 cm², masse volumique de l'électrolyte à 25°C $\rho=1291\ \text{kg.m}^{-3}$]

La lecture de ce tableau indique que les concentrations d'iridium et de tantale mesurées tout au long de l'essai d'immersion sont identiques à celles de la solution mère avant introduction de l'électrode. Par conséquent, il semble qu'il n'y ait aucune dissolution du précurseur et de l'oxyde valve. Cette étude confirme qu'une température de calcination de 445°C favorise la décomposition complète de toutes les espèces intermédiaires et produise une couche de catalyseur constitué uniquement de dioxyde d'iridium IrO₂.

4.2.2 Les anodes élaborées à partir de titane et ses alliages

En préambule à l'utilisation du précurseur IrCl₄ directement sur un substrat de tantale, nous avons entrepris d'étudier la longévité des anodes du type M/IrO₂ élaborées à partir d'un substrat de titane ou l'un de ses alliages. Les principaux résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 4–19**.

No.	Substrat	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB}$ (/g.m ⁻²)	Décapage chim.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC}$ (/g.m ⁻²)	Soln.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^{**}$ $\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	NC	Durée de vie (/h)	Δt^{**} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²)
59	NF T40	-1.36	HCl 36% Éb.(30min)	-121.00	VIII (i)	9.86	10	93.3	9.47
60	NF T40	-1.50	HCl 36% Éb.(30min)	-126.18	VII (i)	8.27	15	26.3	3.18
65	NF TA6V4	-1.30	HCl 36% Éb.(30min)	-147.59	VIII (i)	10.00	10	19.0	1.90
84	NF TD12ZE	-1.42	HCl 37% Éb.(120min)	-156.24	VII (i)	8.54	15	31.5	3.69
54	ASTM grade 7	-1.45	HCl 37% Éb.(120min)	-1210.49	VIII (i)	9.77	10	75.0	7.68
541	ASTM grade 7	-1.54	HCl 37% Éb.(120min)	-335.52	VIII (i)	10.91	10	35.7	3.27
71	ASTM grade 7	-0.23	HCl 37% Éb.(120min)	-479.33	VIII (i)	69.3	10	69.3	6.58
72	ASTM grade 7	0.86	HCl 37% Éb.(120min)	-518.91	VII (i)	46.2	15	46.2	5.21

Tableau 4–19: Essais de longévité des anodes de type M/IrO₂ élaborées à partir d'un substrat de titane et de ses alliages.

Il ressort de d'une part de l'examen du **Tableau 4–19** et d'autre part, de la comparaison avec les résultats obtenus au paragraphe 4.1.2 concernant des anodes préparées à partir de substrats identiques, mais élaborées à partir du mélange de précurseurs H₂IrCl₆—TaCl₅, que le nouveau sel d'iridium n'apporte que peu d'amélioration quant à la longévité de l'anode. En effet, dans le cas de substrats constitués par les alliages NF TA6V4 ou NF TD12ZE la durée de vie normalisée des électrodes est nettement inférieure à celle obtenue avec le mélange d'oxydes Ta₂O₅—IrO₂. En revanche, pour une quantité de dépôt d'oxyde d'iridium identique le substrat NF TD12ZE semble prometteur de même que la nuance ASTM grade 7. D'autre part, il faut noter une nette amélioration pour le titane de nuance NF T40 qui atteint une durée de vie normalisée inégalée de 9.5 h.g⁻¹.m². Il en va de même dans l'absolu, malgré une faible reproductibilité des durées de vie, à propos des anodes élaborées à partir d'un substrat de titane ASTM grade 7. Cependant, cette amélioration quant à leur durée de vie ne dépasse pas celle des anodes obtenues avec l'utilisation de l'ancien mélange de précurseurs sur le substrat de titane NF T40.

Une explication possible sur la diminution de longévité globale des anodes, élaborées à partir d'un substrat titane, sur lequel le précurseur unique IrCl₄ a été déposé est fondée sur une observation similaire faite par Vercesi et al.³¹². Ces auteurs relatent la grande différence de longévité obtenue, en utilisant d'une part le mélange de précurseurs TiCl₄—H₂IrCl₆ conduisant à la formation d'une couche d'oxyde mixte TiO₂—IrO₂ et d'autre part, le mélange TaCl₅—H₂IrCl₆ conduisant à la formation du mélange d'oxyde Ta₂O₅—IrO₂ à la surface du métal support. Cette différence notable entre les deux mélanges a été attribuée au fait que dans le premier cas, les grains de catalyseur étaient entourés par des grains de rutile TiO₂ alors que dans le second cas c'est l'oxyde Ta₂O₅ qui protégeait le substrat. En effet, lors de la calcination, il y a formation d'une part de dioxyde d'iridium à la surface de l'électrode mais aussi création entre ces grains de catalyseur de crevasses qui pénètrent jusqu'au substrat. Dans le cas où TiCl₄ est présent dans le mélange de précurseur, le substrat ne se recouvre que d'une couche protectrice de TiO₂. En revanche, lorsque le précurseur contient TaCl₅, les espaces intergranulaires sont recouverts d'une couche isolante de Ta₂O₅ dont le rôle protecteur a été évoqué au **Chapitre I**. Lorsque, le tétrachlorure d'iridium est utilisé seul, on se retrouve dans le cas le plus défavorable où le substrat de titane n'est protégé que par son propre oxyde valve TiO₂. Étant donné sa mauvaise inertie chimique dans les conditions d'acidité rencontrées lors du test, il ne peut pas assurer une excellente protection et, de ce fait, ralentir la désactivation de l'ensemble de l'anode.

4.2.3 Les anodes élaborées à partir de tantale massif

L'étude de l'influence de l'utilisation de IrCl_4 sur la longévité des anodes du type $\text{M}/\text{Ta}/\text{IrO}_2$, a d'abord été explorée sur des échantillons élaborés à partir d'un substrat en tantale massif. Les raisons du choix du métal à l'état massif sont les suivantes : (i) les électrodes rectangulaires de tantale massif de haute pureté (99.9%) découpées dans la même plaque présentent toutes la même composition, (ii) un dysfonctionnement de l'anode ne peut pas être imputé à une éventuelle faiblesse du dépôt (e.g. blessure, pores) comme cela serait le cas avec un dépôt de quelques micromètres d'épaisseur, (iii) cette série sert de référence pour l'étude des dépôts obtenus par électrochimie en milieu de fluorures alcalins fondus.

Les principaux résultats de longévité des anodes du type M/IrO_2 élaborées à partir d'un substrat de tantale massif en utilisant le nouveau précurseur IrCl_4 en solution alcoolique sont rassemblés dans le **Tableau 4–20**

No.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB}$ (/g.m ⁻²)	Décapage chim.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC}$ (/g.m ⁻²)	Soln.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}^{**}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	NC	Durée de vie (/h)	Δt^{**} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ m ²)
88	-1.86	HF 40% (1 min)	-5.54	IX (i)	4.54	5	115.0	25.31
89	-2.91	HF 40% (1 min)	-6.72	IX (i)	10.77	10	274.2	25.46
94	-1.18	HF 40% (5 min)	-14.72	VIII (i)	12.40	10	343.3	27.68
90	-2.27	HF 40% (1 min)	-5.95	IX (i)	13.81	15	450.0	32.59
91	-2.09	HF 40% (1 min)	-6.04	IX (i)	20.31	20	528.0	26.00
92	-2.09	HF 40% (1 min)	-6.23	IX (i)	24.08	25	972.0	40.36
93	-3.41	HF 40% (1 min)	-7.00	IX (i)	31.72	30	473.3	14.92

Tableau 4–20 : Essais de longévité des anodes du type Ta (>99.9%)/ IrO_2 .

Nous constatons sur ce tableau que l'utilisation d'un substrat de tantale massif associée celle du précurseur IrCl_4 permet d'obtenir des longévités d'anodes de très loin supérieures à celles obtenues avec les autres substrats : les durées de vie globales atteignent parfois près de 1000 heures sous 50 kA.m⁻² pour une quantité de catalyseur de 25 g.m⁻². Les durées de vie normalisées sont également les plus élevées (40 h.m².g⁻¹). Ces résultats en nombre restreint à cause des très longues périodes d'immobilisation du banc d'essais réservées à ces électrodes, sont reproductibles et permettent de valider tous les précédents travaux d'optimisation.

Remarque : il est intéressant de mentionner que des essais d'anodes commerciales (Magnétochimie Ltd.) de type DSA[®] destinées à l'électrodialyse (*salt-splitting*) et élaborées à partir d'un substrat de tantale ont donné des durées de vie ne dépassant pas 120 h dans les conditions du test. Malgré, l'imprécision sur la nature et la composition de l'oxyde electrocatalytique, ce résultat permet toutefois d'envisager avec optimisme l'utilisation industrielle d'anode du type Ta/ IrO_2 préparées à partir de IrCl_4 .

4.2.4 Les anodes élaborées à partir d'un revêtement de tantale

Les résultats de longévité obtenus à partir d'anodes dont le substrat est constitué d'acier inoxydable de nuance AISI 316L recouvert d'un dépôt électrochimique de tantale sont présentés dans le **Tableau 4–21**.

<i>No.</i>	<i>Substrat</i>	$\left[\frac{\Delta m}{S} \right]_{SAB}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S} \right]_{DEC}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S} \right]^{**}_{dépôt}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	<i>Durée</i> <i>vie</i> (/h)	Δt^{**} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²)
100	1 VII C 316L/Ta (40 mA.cm ⁻² , 23 μm)	-1.79	-2.49	9.39	363	38.64
101	2 VII C 316L/Ta (41 mA.cm ⁻² , 91 μm)	-1.85	-4.47	9.84	345	35.05
102	3 VII C 316L/Ta (81 mA.cm ⁻² , 93 μm)	-4.15	-3.39	9.07	273	30.08
103	4 VII C 316L/Ta (122 mA.cm ⁻² , 97 μm)	-2.30	-3.90	9.27	250	26.98
104	5 VII C 316L/Ta (163 mA.cm ⁻² , 98 μm)	-2.24	-3.07	10.03	275	27.41
105	6 VII C 316L/Ta (20 mA.cm ⁻² , 83 μm)	-1.34	-2.36	9.97	203	20.36
106	7 VII C 316L/Ta (203 mA.cm ⁻² , 99 μm)	-1.47	-1.66	9.97	253	27.30

Tableau 4–21: Essais de longévité des anodes du type 316L/Ta/IrO₂ (entre parenthèses la densité de courant cathodique ainsi que l'épaisseur du dépôt de tantale). Le substrat utilisé est préalablement sablé au corindon puis décapé par HF 40 % à 25°C durant 1 min. La solution de précurseur No. X a été appliquée par immersion (10 couches).

D'après ce tableau l'utilisation des dépôts de tantale obtenus par Électrolyse ignée conduit à des longévités d'anodes réelles et normalisées (200–400h et 20–38 h.g⁻¹.m²) identiques à celle obtenues avec le substrat de tantale massif de haute pureté. D'autre part, quelles que soient les conditions de préparation du revêtement en milieu de sels fondus, la durée de vie reste inchangée. Enfin, même pour des épaisseurs de dépôt très faibles (20 μm), la durée de vie normalisée reste très élevée 363 h et 39 h.g⁻¹.m² ce qui démontre l'excellente protection contre la corrosion du métal support sous-jacent par le dépôt de tantale obtenu par électrochimie ignée.

4.2.5 Les anodes élaborées à partir de substrats de zirconium, de hafnium et de niobium massifs

Malgré les excellents résultats de longévité obtenus avec des anodes élaborées à partir d'un substrat tantale, soit massif, soit en couche mince, il était intéressant de compléter ces essais de substrat par le comportement d'autres métaux réfractaires susceptibles également d'être déposés en milieu de sels fondus sur un métal usuel. Les trois métaux réfractaires retenus furent : le zirconium, le hafnium et le niobium. Le zirconium et le hafnium ont été choisis selon plusieurs critères : (i) ils sont similaires par leurs propriétés chimiques à leur homologue du groupe IVB : le titane, (ii) ils possèdent une meilleure résistance à la corrosion chimique en milieu sulfurique concentré que ce dernier, (iii) l'excellent comportement cathodique sous dégagement d'hydrogène permet d'envisager la possibilité de réaliser des électrodes bipolaires du type (–)IrO₂/M/cuivre/M/IrO₂ (+) avec M = Zr, Hf. Enfin, (iv) le zirconium présente un intérêt économique étant données sa faible masse volumique et son prix modéré (1800 FF/kg) comparé au substrat de tantale. Le niobium a été choisi en raison des excellentes propriétés diélectriques de son oxyde protecteur Nb₂O₅, de sa masse volumique inférieure de 50% à celle du tantale et d'une grande expérience acquise au laboratoire sur les dépôts de niobium en milieu de fluorures alcalins fondus³¹⁵. Afin de réduire les paramètres expérimentaux liés à l'élaboration d'un dépôt, ces trois métaux réfractaires ont été utilisés sous forme de plaques de haute pureté. Les compositions et les caractéristiques des différents substrats sont rassemblés dans le **Tableau 4–22**.

<i>Métal</i> (État)	<i>Pureté</i> (% m/m) [Fournisseur]	<i>Impuretés majeures</i> (10^{-6} m/m)
Zirconium (Recuit)	99.8 [Goodfellow Ltd.]	O 1000, Fe 600, C 120, Hf 65, Cr 100,
Hafnium (Recuit)	97.0 [Goodfellow Ltd.]	Zr 2800, O 150, Fe 100, Ta 100
Niobium (Recuit)	99.9 [Goodfellow Ltd.]	Ta 500, Si 100, W 100, O 100

Tableau 4–22: Composition des substrats Zr, Hf, Nb étudiés (100×10×1 mm, 22.01 cm²)

4.2.5.1 L'optimisation du décapage chimique

Une difficulté importante rencontrée lors de l'élaboration des anodes à partir de ces trois métaux fut l'obtention d'une surface rugueuse par décapage chimique. Après une étude exploratoire menée sur les trois métaux en effectuant les essais d'immersion décrits au **Chapitre II**, il ressort que l'acide sulfurique 80% à sa température d'ébullition s'est avéré être le seul réactif capable de produire un état de surface rugueux permettant l'accrochage du catalyseur.

4.2.5.2 Les conditions de préparation

Trois protocoles de préparation ont été mis au point dans le cas des substrats Zr, Hf et Nb. Les températures du traitement thermique ont été choisies les plus basses possibles tout en restant au dessus de la limite de calcination du précurseur (420°C). Enfin, un autre essai consistant à recuire dans l'air et à haute température les anodes à base de zirconium a été réalisé dans le but de transformer la structure de la couche de passivation en ZrO₂.

<i>Anodes No.</i>	<i>Décapage chimique</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Remarques</i>
107 (Nb), 108 (Hf), 109 (Zr)	H ₂ C ₂ O ₄ 10% 160 min pour Nb H ₂ SO ₄ 80% Éb. 10 min (Zr, Hf)	(I) 430°C, 5 min 450°C, 2 h	Nb complètement oxydé avec départ du dépôt de catalyseur par décrépitation et formation d'une poudre blanche de Nb ₂ O ₅
111 (Hf), 112 (Nb), 113 (Zr)	H ₂ SO ₄ 80% Éb. 10 min	(II) 400°C, 5 min 430°C, 2h	
117 (Zr), 118 (Hf), 119 (Nb)	H ₂ SO ₄ 80% Éb. 10 min	(III) 430°C, 5 min 450°C, 2 h	Dépôt de Ta ₂ O ₅ —IrO ₂ à partir de solution de IrCl ₄ —TaCl ₅ dans iPrOH—EtOH
117b (Zr) et 109B (Zr)		(IV) Recuit à 800°C durant 1h30	

Tableau 4–23: Conditions de préparation des substrats Zr, Hf et Nb.

4.2.5.3 Les longévité des anodes élaborées à partir de zirconium, de hafnium et de niobium

Les **Tableau 4–24**, **Tableau 4–25** et le **Tableau 4–27** indiquent les durées de vie normalisées d'anodes à dégagement d'oxygène du type M/IrO₂, M étant respectivement le niobium, le zirconium et le hafnium. Les valeurs reportées, soit nulles (e.g. Nb), soit très faibles (e.g. Zr, Hf) mettent en évidence l'impossibilité d'utilisation de ces métaux comme substrats.

L'origine du mauvais fonctionnement de ces anodes doit être attribué à l'oxyde des métaux valves servant de substrats, formé à température trop basse dans le cas du niobium, pas assez stable chimiquement pour offrir une protection du métal dans le cas du zirconium et du hafnium.

No.	Substrat	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SABL}$ (/g.m ⁻²)	Décapage chimique	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC}$ (/g.m ⁻²)	Soln	Trait. Therm.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}^{**}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	NC	Durée de vie
107	Nb (>99.9%)	-0.41	H ₂ C ₂ O ₄ , 10% Éb.(160 min)	-6.50	XI(i)	(I)	—	15	0h, Départ du catalyseur avant la fin de la calcination
112	Nb (>99.9%)	-0.50	H ₂ SO ₄ , 80% Éb.(10min)	-33.31	XI(i)	(II)	20.36	15	0h, Passivation de l'anode dès le début du test ΔU=13V pour j= 500 mA.cm ⁻² . Couche friable de Nb ₂ O ₅ sous-jacente
119	Nb (>99.9%)	-0.50	H ₂ SO ₄ , 80% Éb.(10min)	-21.22	XII(i)	(I)	10.03	14	0h, Passivation de l'anode dès le début du test ΔU=15V pour j= 500 mA.cm ⁻² . Couche friable de Nb ₂ O ₅ sous-jacente

Tableau 4–24 : Résultats de durée de vie des anodes élaborées à partir d'un substrat de niobium.

Remarque : l'essai d'anodes commerciales (Magnétochimie Ltd.) de type DSA® destinées à l'électrodialyse (*salt-splitting*) et élaborées à partir d'un substrat de niobium ont donné des durées de vie d'une centaine d'heures dans les conditions du test. Cependant, le protocole de préparation qui utilise probablement un traitement thermique effectué sous une atmosphère oxydante rigoureusement contrôlée (e.g. CO, H₂O) est très différent de celui utilisé dans ce travail.

No.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DEC}$ (/g.m ⁻²)	Soln.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}^{**}$ (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	NC	Durée de vie (/h)	Δt ^{***} (/h g _{IrO₂} ⁻¹ .m ²)
109	-1.27	-275.45	XI(i)	9.27	15	3.0	0.15
117	-0.36	-82.70	XII(i)	18.95	14	3.4	0.18
113	-0.36	-58.62	XI(i)	15.90	15	0.5	0.02
109B	-1.27	-275.45	XI(i)	9.27	15	0 h, Passivation dès le début de l'essai	
117B	-0.36	-82.70	XII(i)	18.95	14	0 h, Passivation dès le début de l'essai	

Tableau 4–25 : Durées de vie des anodes élaborées à partir d'un substrat de zirconium (99.8%) préalablement décapé par de l'acide sulfurique 80% à ébullition durant 10 min.

No	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{SAB}$ (/g.m ⁻²)	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{DÉC}$ (/g.m ⁻²)	Soln.	$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]^{**}$ $\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dépôt}$ (/gIrO ₂ /m ²)	NC	Durée de vie (/h)	Δt^{***} (/h gIrO ₂ ⁻¹ m ²)
108	-2.00	-120.09	XI(i)	9.97	15	5.0	0.28
111	-0.36	-99.47	XI(i)	17.77	15	2.0	0.11
118	-0.36	-55.98	XII(i)	11.22	14	1.5	0.13

Tableau 4–27: Durées de vie des anodes élaborées à partir d'un substrat de hafnium (97.0%) préalablement décapé par de l'acide sulfurique 80% à ébullition durant 10 min.

4.3 La caractérisation électrochimique des anodes

4.3.1 Les paramètres cinétiques de la réaction anodique

Les principaux paramètres cinétiques permettant de caractériser les anodes décrites dans les paragraphes précédents sont rassemblés dans le **Tableau 4–28**. Les **Figure 4–9** et **Figure 4–10** représentent un exemple typique de caractéristique $E-\log_{10}|j|$ des échantillons d'anodes Ta/IrO₂ et Ti/Ta₂O₅-IrO₂ dans l'électrolyte de travail (H₂SO₄ 30%) à 353K.

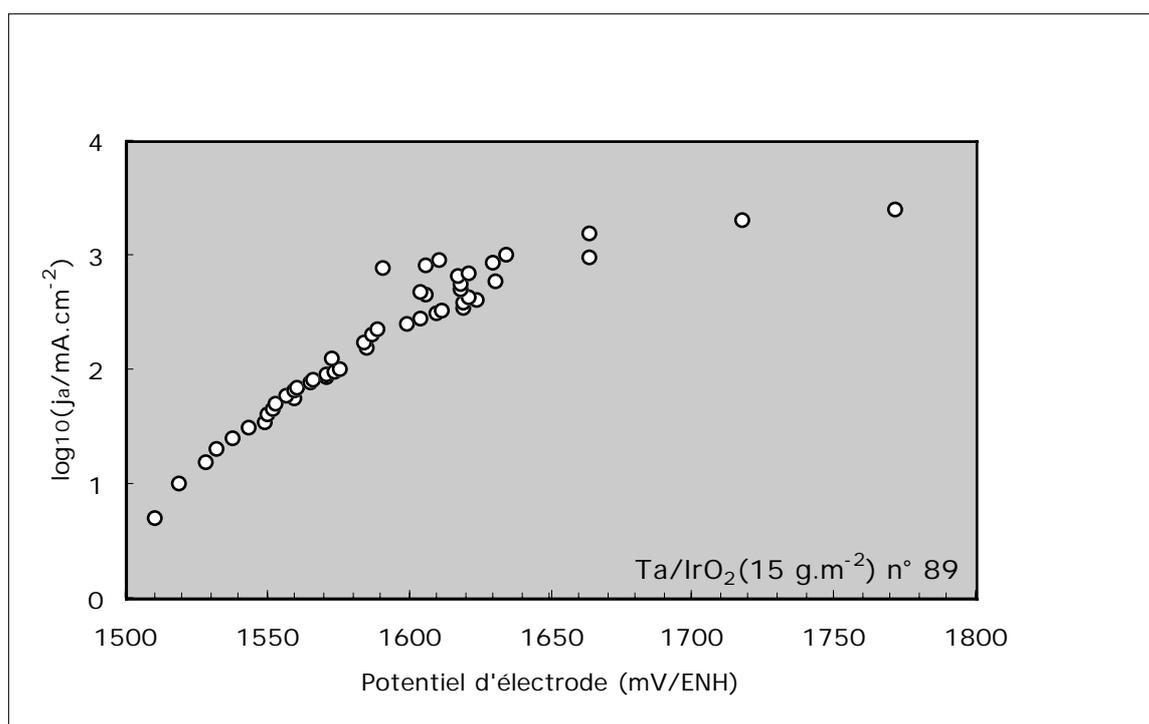


Figure 4–9: Tracé de la courbe ($E-\log_{10} j_a$) pour une électrode du type Ta/IrO₂ à 353K dans H₂SO₄ 30%

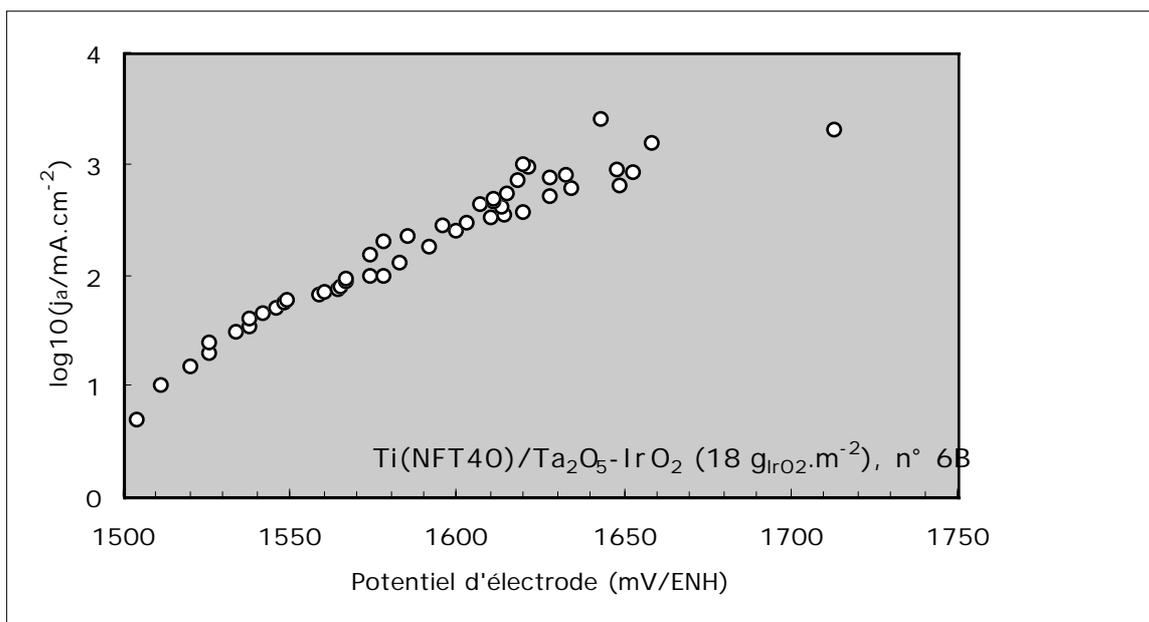


Figure 4-10 : Tracé de la courbe ($E-\log_{10} j_a$) pour une électrode du type $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ à 353K dans H_2SO_4 30%

Le tracé des caractéristiques $E-\log_{10} |j|$ effectué sur les anodes métal / $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ et métal / IrO_2 comporte deux droites de Tafel de pentes différentes. Rappelons les observations du même type faites par d'autres auteurs comme Trasatti et Lodi³¹⁶. En effet, nous distinguons une zone de faible densité de courant anodique (inférieures à $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) où la droite de Tafel est caractérisée par une faible pente d'environ 50 mV/décade. A partir de $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ nous observons une région où la pente de la droite de Tafel anodique est de 130–150 mV/décade. La zone intermédiaire ($100-500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) non linéaire assure la transition. Les valeurs de pentes observées indiquent une cinétique plus rapide aux faibles densités de courant. Ce comportement semble traduire le changement de mécanisme déterminant la vitesse de la réaction globale selon la densité de courant anodique appliquée à l'électrode. Néanmoins, en raison de l'imprécision des mesures, due à la grande dispersion des points expérimentaux, en particulier aux fortes densités de courant anodiques, il est difficile de préciser avec certitude la nature du mécanisme déterminant la vitesse de la réaction électrochimique pour les deux régions du diagramme. Par ailleurs, il est évident que dans la zone intermédiaire, le mécanisme évolue progressivement. Néanmoins, les deux valeurs proposées semblent correspondre aux valeurs présentées au **Chapitre I**.

Par ailleurs, nous remarquons au **Tableau 4-28** que la nature du substrat ainsi que la présence d'un oxyde de métal valve comme Ta_2O_5 dans la couche de catalyseur n'influence pas le comportement électrocatalytique de l'anode puisque les paramètres cinétiques (e.g. coefficient de transfert anodique, courant d'échange à l'équilibre) sont similaires pour toutes les électrodes testées. Néanmoins, il faut noter une légère diminution de la surtension de la réaction de dégagement d'oxygène pour les anodes de type métal/ IrO_2 comparée aux anodes métal/ $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$.

Anode (substrat/oxyde(s))	Domaine d'étude (/mA.cm ⁻²)	pente de Tafel anodique (b _a /mV.log ₁₀ j _a ⁻¹)	ordonnée à l'origine droite de Tafel (a _a /mV)	densité de courant d'échange à E=E _{éq} (j _{éq} /10 ⁻⁵ A.cm ⁻²)	surtension anodique [j _a =+100 mA.cm ⁻²] [j _a =+1000 mA.cm ⁻²] (η _a /mV)
NF T40/Ta ₂ O ₅ -IrO ₂	0-100	54	1432	1.53	286
-id-	500-2500	164	1352	8.21	750
ASTM grade 7/Ta ₂ O ₅ -IrO ₂	0-100	51	1467	5.82	470
-id-	500-2500	158	1354	7.69	730
ASTM grade 7/IrO ₂	0-100	50	1458	3.63	250
-id-	500-2500	147	1388	10.81	663
Ta/IrO ₂	0-100	58	1452	4.52	274
-id-	500-2500	133	1376	7.20	557
acier 316L/Ta/IrO ₂	0-100	52	1468	6.42	246
-id-	500-2500	163	1365	9.72	734

Tableau 4-28 : Paramètres de la droite de Tafel anodique $E_j(\text{mV}) = a_a + b_a \log_{10}(j/\text{mA.cm}^{-2})$ pour la réaction de dégagement d'oxygène à 353K dans H₂SO₄ 30% m/m [les mesures de potentiel ont été corrigées de la chute ohmique (cf. **Chapitre II**)].

Note : le potentiel d'équilibre du couple oxydo-réducteur oxygène-eau est de +1450 mV/ESH dans H₂SO₄ 30% m/m à 353K.

4.3.2 La densité de charge anodique surfacique

Les mesures de densité de charge anodique surfacique (cf. **Chapitre II**) en fonction de la masse surfacique de catalyseur et de la durée de vie pour diverses anodes Ta/IrO₂ sont rassemblées dans le **Tableau 4-29**.

No.	Masse surf. catalyseur (/g _{IrO₂} .m ⁻²)	Densité charge anodique surf. (Q _a /kC.m ⁻²)	Durée de vie (/h)
88	4.54	1.020	115
89	10.77	3.166	275
94	12.44	3.440	343
90	13.81	3.860	450
92	24.08	4.793	972
91	30.31	4.996	528
93	31.72	3.952	473

Tableau 4–29 : Charge surfacique en fonction de la durée de vie de l'anode et de la quantité de catalyseur.

A titre de comparaison les densités de charge anodique surfacique rencontrées dans la littérature pour les anodes Ti/TiO₂–RuO₂, d'une part, et Ti/Ta₂O₅–IrO₂, d'autre part, sont comprises entre 0.5 et 5.0 kC.m⁻². Néanmoins ces valeurs sont à considérer avec précaution car l'intervalle de potentiel utilisé pour tracer les voltampérogrammes est variable suivant les auteurs.

Il est possible de représenter la durée de vie normalisée des anodes en fonction de la masse surfacique de catalyseur (cf. **Figure 4–11**).

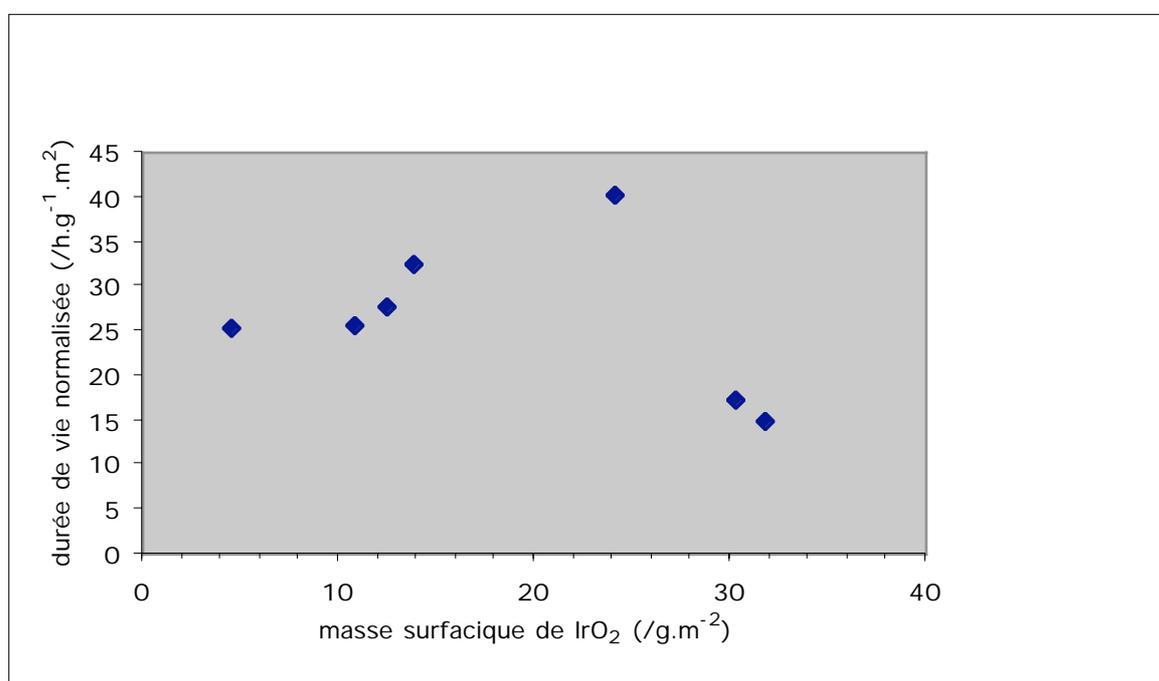


Figure 4–11 : Représentation de la durée de vie normalisée des anodes Ta/IrO₂ en fonction de la masse surfacique de catalyseur.

Il ressort de l'examen de ce graphe que la durée de vie normalisée suit une courbe en cloche dont l'abscisse du maximum indique la quantité optimale de catalyseur. Par conséquent, la masse surfacique optimale de catalyseur se situe aux alentours de 25 g.m⁻² d'IrO₂.

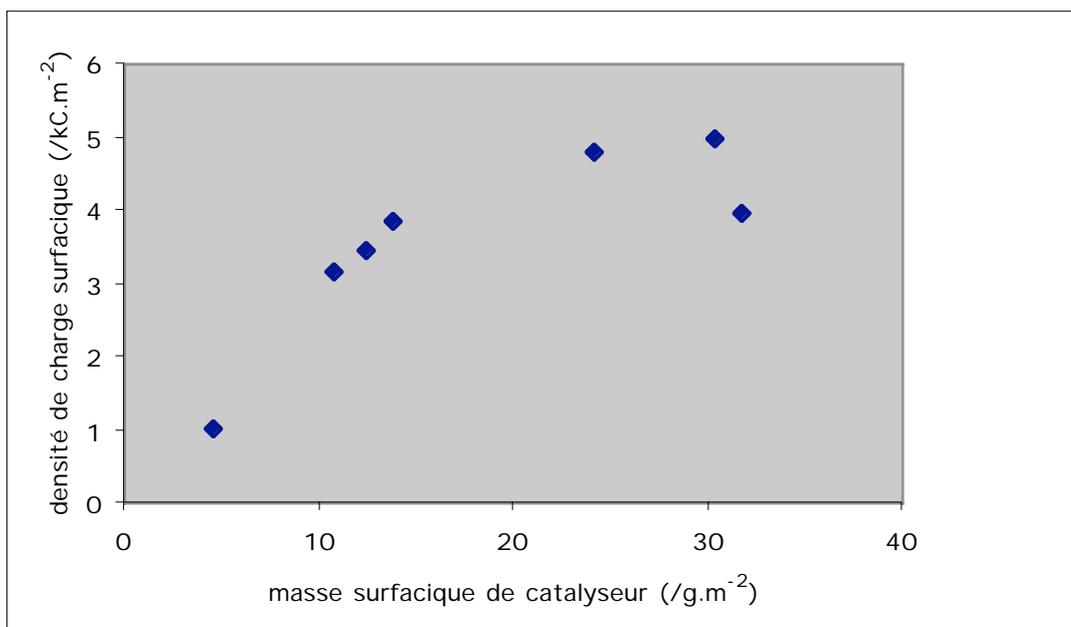


Figure 4–12: Représentation de la densité surfacique de charge anodique en fonction de la masse surfacique de catalyseur pour les anodes Ta/IrO₂ ($T_{\text{calcination}} = 430^{\circ}\text{C}$).

L'évolution de la charge surfacique de l'anode en fonction de la masse surfacique de catalyseur passe par un maximum au voisinage de 25–30 g.m^{-2} . Cette allure semble indiquer qu'à partir d'un certain nombre de couches de catalyseur l'aire réelle de l'électrode n'évolue plus. En effet, la porosité des premières couches semble être écrantée par les couches successives qui la recouvrent. Ceci confirme le fait observé précédemment qu'à partir d'une masse surfacique de catalyseur de 25 g.m^{-2} d'IrO₂ la durée de vie de l'anode ne progresse plus.

4.3.3 L'évolution de diverses caractéristiques d'une électrode Ta/IrO₂ en fonction de la durée de fonctionnement

Durée d'électrolyse ($\Delta t/h$)	Densité de charge anodique surfacique ($Q_a/\text{kC.m}^{-2}$)	Potentiel de cellule (V/Zr)
0	4.996	4.0
62	4.880	4.1
133	4.765	4.1
211	4.728	4.3
427	3.987	4.6
450	1.869	6.0

Tableau 4–30: Évolution de la densité de charge surfacique et de la tension de cellule dans le cas d'une anode Ta(massif)/IrO₂ n°90 (14 $\text{g}_{\text{IrO}_2}.\text{m}^{-2}$) en fonction de la durée de fonctionnement de l'électrode lors de l'essai de durée de vie accéléré.

Il ressort clairement de ce tableau que l'activité catalytique de l'électrode élaborée à partir d'un substrat de tantale décroît lentement jusqu'à la désactivation de l'électrode. Ce comportement est très

différent de celui observé dans les cas d'anodes élaborées à partir d'un substrat de titane. En effet, dans le cas des anodes de type Ti/oxyde la désactivation de l'électrode s'effectue de manière très brutale. Cette différence de comportement selon la nature du substrat sera argumentée dans le *Chapitre V*.

4.3.4 Conclusions

La première partie de ce travail confirme que les électrodes de type métal/ $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ élaborées à partir d'un substrat de titane ou l'un de ses alliages possèdent une durée de vie relativement courte lorsqu'elles sont utilisées comme anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide. Les essais normalisés de durées de vies effectués dans de l'acide sulfurique de fraction massique égale à 30% à la température de 353K sous une densité de courant anodique de $50 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ ces anodes possèdent une durée de vie totale qui ne dépasse pas 130 heures pour une masse surfacique de catalyseur de $18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, soit une durée de vie normalisée de $7 \text{ h}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^2$.

En revanche, ce travail a mis en évidence que la durée de vie de l'anode augmente en fonction de la résistance à la corrosion de l'alliage de titane. Cependant, cette durée de vie reste insuffisante pour une utilisation industrielle. Aussi d'autres substrats ont-ils été testés.

Le remplacement du substrat de titane par un substrat de tantale massif a permis d'atteindre des durées de vie de 230 heures pour une masse de catalyseur ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$) de $24 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, soit une durée de vie normalisée de plus de $10 \text{ h}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^2$. Toutefois, à la température nécessaire pour calciner dans l'air le mélange de précurseur $\text{TaCl}_5\text{—H}_2\text{IrCl}_6$ au cours de la préparation de la couche d'oxyde électrocatalytique, le substrat de tantale s'oxyde à une vitesse non négligeable lors du dépôt des premières couches. Les durées de vie des électrodes ainsi obtenues sont peu reproductibles, vraisemblablement en raison de la formation d'une sous-couche plus riche en oxyde Ta_2O_5 isolant. En conséquence, un précurseur susceptible de former l'oxyde catalytique à plus basse température a été recherché. Une étude préliminaire par analyse thermique a montré le comportement intéressant du tétrachlorure d'iridium. L'utilisation de ce sel à une plus basse température ralentit sensiblement l'oxydation du substrat de tantale; la durée de vie des anodes préparées avec ce précurseur atteint les 1000 heures pour une masse surfacique de $24 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, soit une durée de vie normalisée de $42 \text{ h}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^2$. Cet excellent comportement du substrat de tantale résulte de l'absence de corrosion anodique de cet élément en milieu sulfurique à 353K.

Cependant, malgré ces remarquables propriétés, le développement d'un substrat de tantale massif reste prohibitif en raison de son coût élevé comparée à celui du titane massif.

Par conséquent, la seconde partie du travail a consisté à optimiser le substrat de tantale. Celui-ci est obtenu sous forme d'une couche de tantale de quelques micromètres d'épaisseur obtenue par électrolyse en courant continu ou pulsé dans le mélange ternaire de fluorure de sodium, de fluorure de lithium, et d'heptafluorotantalate de potassium fondus à 1073K.

Une anode ainsi préparée de structure composite qui consiste en un dépôt de dioxyde d'iridium sur une couche de tantale de 20 micromètres d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier inoxydable a permis d'atteindre une durée de vie de 363 heures pour une masse surfacique de catalyseur de $9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, soit une durée de vie normalisée de $40 \text{ h}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^2$, ce qui est comparable à celle obtenue sur du tantale massif.

Enfin une étude exploratoire d'autres substrats de métaux réfractaires comme le niobium, le zirconium et le hafnium en remplacement du tantale a été entreprise. Cependant, les durées de vie des anodes obtenues à partir de ces substrats n'ont jamais dépassé 5 heures. Ces très mauvais résultats résultent d'une part de la cinétique d'oxydation dans l'air du niobium qui devient très rapide à partir de 250°C et d'autre part de la mauvaise protection contre la corrosion du substrat en milieu sulfurique assurée par les oxydes valve protecteurs HfO_2 et ZrO_2 .

Enfin les caractéristiques cinétiques (e.g. pente de la droite anodique de Tafel, densité de courant d'échange) des anodes métal/ $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ et métal/ IrO_2 sont identiques quelle que soit la nature du substrat, en présence ou non d'un oxyde de métal valve; les paramètres mesurés caractérisent uniquement le dioxyde

d'iridium. Cette observation vient à nouveau confirmer ce qui avait été observé dans des travaux antérieurs évoqués au *Chapitre I*.

4.4 La longévité des anodes en présence de contaminants

Les anodes élaborées à partir d'un substrat de tantale ont donné d'excellents résultats de longévité en milieu acide sulfurique concentré et chaud. Il a paru alors important de tester ces nouvelles électrodes dans des électrolytes plus proches de ceux utilisés dans la pratique, en particulier en électrosynthèse organique.

Pour cette étude un certain nombre de composés ont été ajoutés à l'électrolyte lors des essais de longévité accélérés. Ces composés ont été retenus en raison de leur influence sur la désactivation du matériau d'électrode (catalyseur, substrat). Ces polluants sont d'ailleurs connus pour les difficultés qu'ils ont provoquées sur des installations industrielles.

4.4.1 Les contaminants organiques et minéraux testés

Les produits organiques représentatifs, en raison de leur action sur la longévité des anodes dans les procédés d'électrosynthèse organique ont été choisis dans la famille des nitroalcools, composés très solubles en milieu aqueux. Le nitrobenzène beaucoup moins soluble, a été aussi étudié. Il n'est pas question, dans cette étude purement exploratoire, de s'intéresser en détail au mécanisme de dégradation de ces molécules en milieu acide dans une cellule non compartimentée, seuls des paramètres globaux comme la durée de vie et la mesure du carbone organique total (COT) ont été mesurés.

Quelques caractéristiques de composés organiques connus pour avoir un rôle dans la désactivation des anodes, pour le dégagement d'oxygène en milieu acide, et qui ont été utilisés en électrosynthèse organique sont présentées dans le tableau suivant :

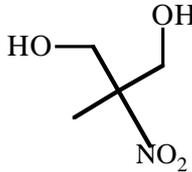
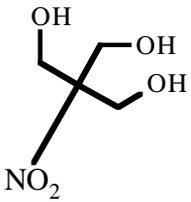
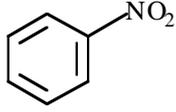
Nom IUPAC (nom usuel) [CARN]	Formule brute (masse molaire) Réf. Merck	Formule développée	Propriétés	Fournisseur
2-méthyl-2-nitro 1,3-propanediol (méthyl dihydroxyméthyl-nitrométhane, NMPD) [77-49-6]	C ₄ H ₉ NO ₄ (135.12) Réf. Merck		p.f. : 147–149°C déc. sol. : eau, alc.	Chemoxal (L'Air Liquide)
2-(hydroxyméthyl)-2-nitro-1, 3-propanediol (tris(hydroxyméthyl) nitrométhane, THNM) [126-11-4]	C ₄ H ₉ NO ₅ (151.12) Merck 11, 9667 D2		p.f. : 175°C déc. sol. : eau, alc., eth.	Chemoxal (L'Air Liquide)
nitrobenzène [98-95-3]	C ₆ H ₅ NO ₂ (123.11) Merck 11, 6509 D2		d _{20/4} : 1.2050 p.f. : 5–8°C p.éb. : 210.8 sol. : alc, bz, eth	Prolabo, Merck

Tableau 4-31: Caractéristiques des composés organiques utilisés comme contaminants

Remarque : Les premiers essais ont été effectués en présence de nitrobenzène. Ce composé a conduit à la formation d'un film isolant de polyaniline à la surface de la cathode de zirconium. Ce film a entraîné une passivation cyclique de la cathode en alternance avec un claquage à l'intérieur du film résistif, entravant le bon déroulement du test. En effet, en cellule non compartimentée, le nitrobenzène est réduit à la cathode en

aniline qui se polymérise alors aussitôt. Par conséquent, seul le NMPD et le THNM qui ne forment pas de polymères ont été retenus pour cette étude.

4.4.2 L'évaluation du temps nécessaire à la dégradation d'un nitroalcool par oxydation anodique

Si l'on admet que l'étape limitative de la disparition du composé organique correspond au transport des molécules par diffusion et convection et si, pour simplifier, on considère qu'une molécule de contaminant organique de molarité initiale C_0 échange en une seule étape tous les électrons nécessaires à sa complète dégradation en dioxyde de carbone dès son contact avec l'électrode, on peut alors estimer l'ordre de grandeur du temps t qu'il faut pour réduire la molarité de C_0 à C à partir de l'équation de bilan :

$$\frac{dC}{dt} = -k \frac{S}{V} C \quad E-4-1$$

Où k coefficient de transfert de matière en $m.s^{-1}$,
 S aire de la surface active de l'électrode en m^2 ,
 V volume de la solution en m^3 .

La molarité C du contaminant varie avec le temps comme :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \frac{S}{V} t \quad E-4-2$$

La valeur du coefficient de transfert de matière pour une surface plane verticale³¹⁷ est de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-6} m.s^{-1}$, mais en raison du violent dégagement d'oxygène on peut l'estimer raisonnablement entre 10^{-4} et $10^{-5} m.s^{-1}$ ce qui conduit à des valeurs minimales du temps nécessaires pour faire passer de 1 à 1/10 le rapport C/C_0 respectivement de 64 et 640h. Ces valeurs sont très vraisemblablement inférieures aux valeurs réelles; en effet dans le cas du 2-méthyl-2-nitro-1,3-propanediol le nombre d'électrons échangés est égal à 22 :



En fait, la dégradation du substrat doit être réalisée en de nombreuses étapes mettant en jeu plusieurs intermédiaires d'oxydation.

L'évaluation précédente, bien que reposant sur l'hypothèse très peu probable d'un transfert global de tous les électrons en une seule étape, à partir d'une molécule de substrat organique, a toutefois le mérite de prévoir qu'au cours d'un essai de durée de vie pour les conditions expérimentales utilisées ($V \approx 200 cm^3$; $S = 0.2 cm^2$) de la matière organique restera en solution pendant au moins une centaine d'heures. Cette durée de la présence de carbone organique dans la solution peut être jugée comme suffisante pour valider un essai de longévité de l'anode.

4.4.3 L'évolution du carbone organique total (COT)

L'étude expérimentale a consisté à mesurer le COT ainsi que le potentiel au cours de l'électrolyse sur une anode Ta/IrO₂ soumise à l'essai de durée de vie en présence d'une fraction massique de 1200 ppm NMPD. Ces résultats sont présentés sur la **Figure 4-13**.

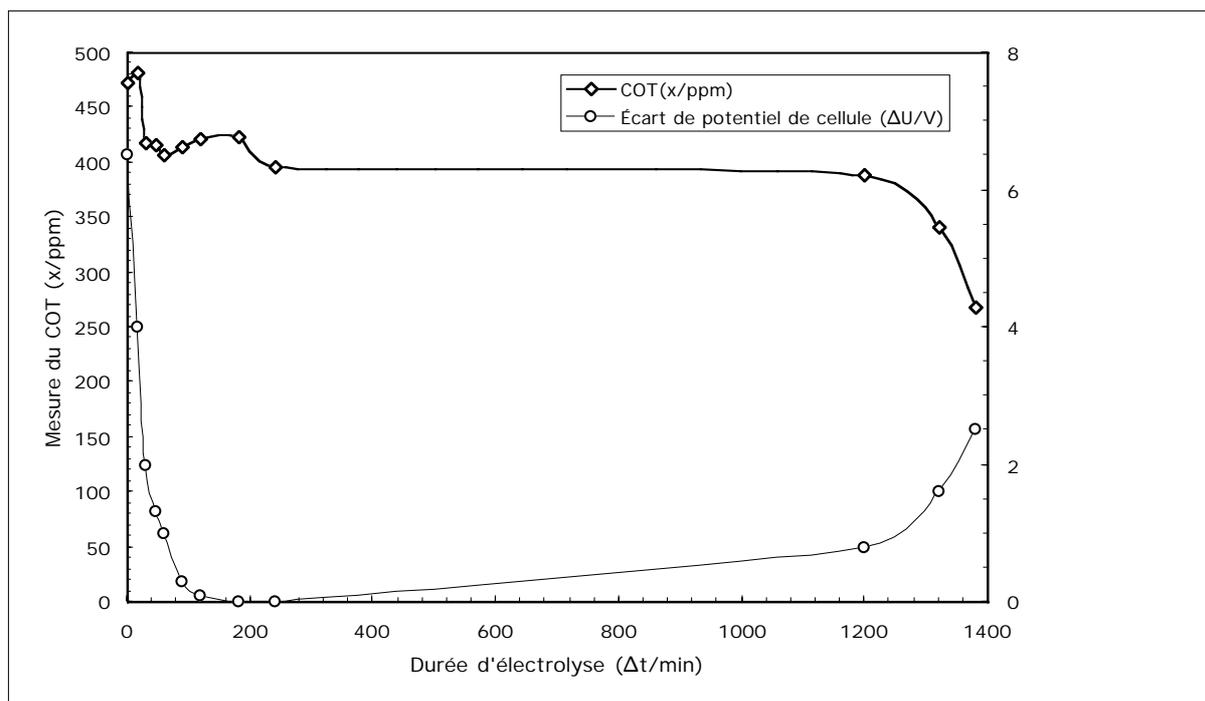


Figure 4-13 : Évolution du COT et écart du potentiel de cellule ΔU au cours du temps. Anode Ta/IrO₂ (No. 127B) en présence de NMPD ($V=200\text{cm}^3$, $S=0.2\text{cm}^2$, H₂SO₄ 30%, 353K).

Il ressort de l'examen de l'évolution du COT au cours du temps que la dégradation du produit intervient au début de l'essai juste après l'application de la rampe de courant; ensuite le COT se maintient constant jusqu'à la désactivation finale de l'anode où il diminue à nouveau. La faible dégradation du polluant organique malgré la forte densité de courant anodique utilisée lors du test s'explique, d'une part, parce que l'électrode à base de catalyseur IrO₂ favorise essentiellement le dégagement d'oxygène, d'autre part, comme nous l'avons vu la surface active de l'électrode qui est de 0.2 cm² lors de l'essai est très petite et reçoit un flux très faible de matière organique contenue dans les 200 cm³ de solution. Dans ces conditions, lors du processus de désactivation de l'anode l'action du contaminant n'est pas identique tout au long de l'essai. Afin de maintenir constante la concentration de contaminant, une solution expérimentale consisterait à faire circuler ou recirculer dans la cellule d'électrolyse la solution d'électrolyte stockée dans un réservoir de capacité suffisante.

En ce qui concerne les produits minéraux ce sont les ions fluorure qui ont été choisis dans cette étude.

4.4.4 Les résultats de longévité en présence de polluants

Pour les essais effectués en présence de contaminants, des anodes Ta/IrO₂ ont été préparées à partir de plaques de tantale massif (99.9%). Ces échantillons ont été préalablement sablés puis décapés chimiquement avec HF 40% durant 1 min à 25°C (perte moyenne lors du décapage 7 g.m⁻²). La solution de précurseur a ensuite été appliquée par immersion, la masse surfacique d'oxyde catalytique étant en moyenne de 18 g.m⁻².

<i>Substrat/oxyde</i>	<i>Nature du contaminant</i>	<i>No. Durée de vie (/h)</i>				<i>Fraction massique de contaminant (/ppm)</i>			
• Ta/IrO ₂ (18 g.m ⁻² IrO ₂) Durée de vie sans contaminants : 560 h	• NaF	n°130 557 h (6.2)	n°160 25 h (40)	n°162 8 h (190)	n°128B 0 h (203)				
	• NMPD	n°163 28 h (1162)	n°127B 23 h (1416)						
	• THNM	n°134 121 h (15)	n°133 90 h (122)	n° 19 h (1161)	n°129 2 h (1163)				
• NF T40/Ta ₂ O ₅ —IrO ₂ (18 g.m ⁻² IrO ₂) Durée de vie sans contaminants : 287 h	• NaF	n°145 63 h (6)	n°144 23 h (44)	n°143 20 h (200)					
	• NMPD	n°149 217 h (12)	n°150 162 h (146)	n°148 63 h (1171)					
	• THNM	n°147 303 h (17)	n°143 98 h (122)	n°146 67 h (1164)					
• ASTM gr.7/Ta ₂ O ₅ —IrO ₂ (18 g.m ⁻² IrO ₂) Durée de vie sans contaminants : 236 h	• NaF	n°140 33 h (11)	n°139 24 h (41)	n°138 18 h (208)					
	• NMPD	n°142 227 h (14)	n°141 104 h (118)	n°81 22 h (124)	n°144 20 h (196)				
	• THNM	n°137 207 h (15)	n°136 159 h (142)	n°135 58 h (1187)					
Tableau 4—32 : Longévité des anodes du type Ta/IrO ₂ et Ti/Ta ₂ O ₅ —IrO ₂ en présence de contaminants minéraux et organiques [conditions opératoires : électrolyte H ₂ SO ₄ 30% à 353K, $j_a=50\text{kA.m}^{-2}$]									

Afin de comparer simplement la durée de vie, en présence d'un contaminant donné, des anodes élaborées à partir de substrats différents, il est utile d'introduire une grandeur adimensionnelle. Cette grandeur est égale au rapport de la durée de vie en présence de contaminant sur la durée de vie de la même électrode mesurée en l'absence de contaminant. Par conséquent, pour chaque contaminant étudié un graphe représentant ce rapport en fonction de la fraction massique du composé exprimée en ppm est proposé.

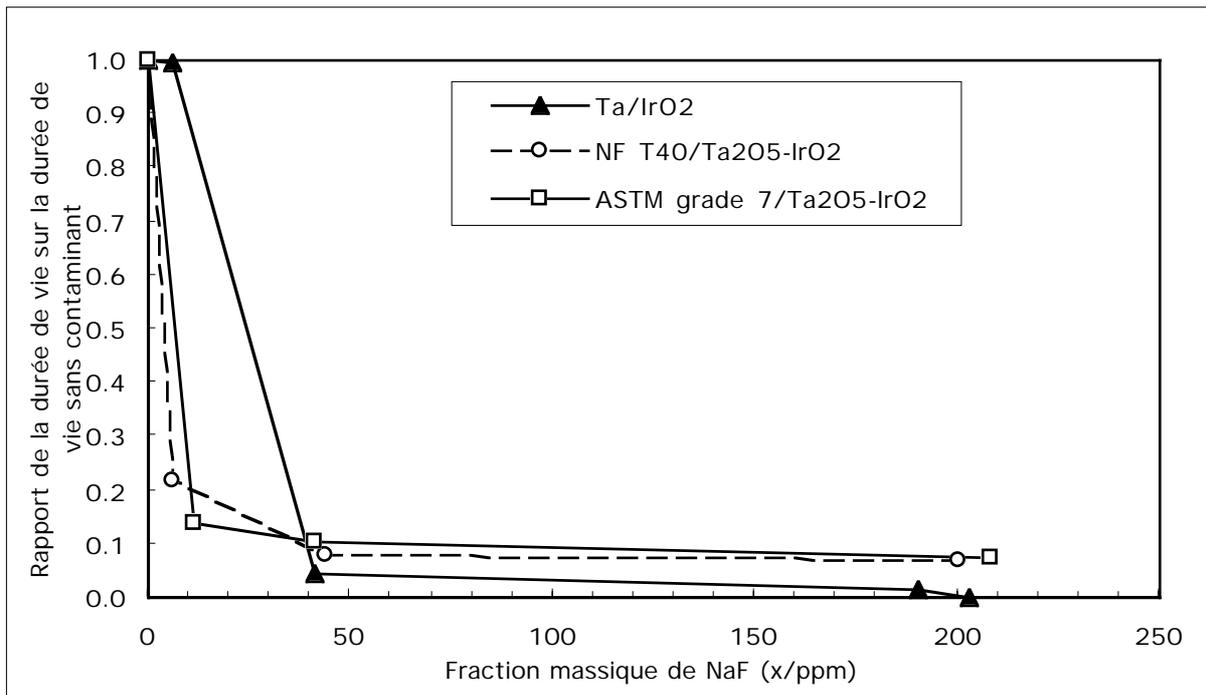


Figure 4-14 : Comparaison de la durée de vie des anodes en présence de fluorure de sodium

L'observation de la **Figure 4-14** montre que la présence de fluorure de sodium dans l'électrolyte pour des fractions massiques dépassant 50 ppm divise par dix la durée de vie totale des anodes quelle que soit la nature du substrat. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les anions fluorure sont des espèces qui favorisent la destruction de la couche d'oxyde protectrice qui se forme spontanément sur tous les métaux valve. Par conséquent, la présence d'ions fluorures est à éviter absolument lors du fonctionnement des anodes. Ce risque de désactivation est d'autant plus important que les dépôts de tantale sont préparés par électrolyse dans les fluorures de métaux alcalins fondus. Une fois les dépôts sortis du bain de sels fondus, il reste toujours des incrustations de cristaux microscopiques de fluorures sur le dépôt. Il est possible d'éliminer ces cristaux en effectuant un nettoyage des dépôts au bain à ultrasons suivi par un sablage soigné.

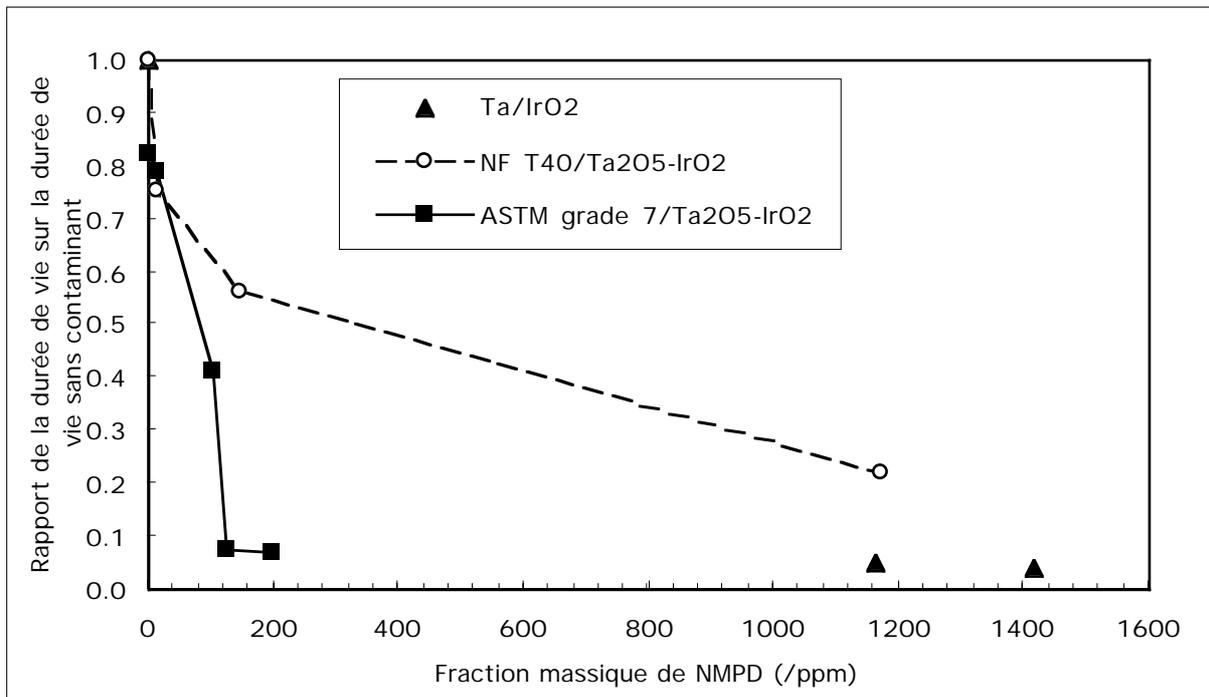


Figure 4-15 : Comparaison de la durée de vie des anodes en présence de NMPD

La figure **Figure 4-15** montre que la présence de NMPD diminue fortement la durée de vie totale des anodes, néanmoins la désactivation de l'électrode semble dépendre de la nature du substrat. En raison du manque de points expérimentaux concernant le substrat de tantale seule la comparaison entre les deux substrats d'alliages de titane est possible. Il ressort que le substrat de titane commercialement pur de nuance NF T40 présente en présence de NMPD une durée de vie nettement supérieure à celle de son homologue le grade 7 de l'ASTM. Ceci vient confirmer la supériorité des résultats de durées de vie des anodes préparées avec la nuance NF T40 en l'absence de contaminants au paragraphe 4.1.2.

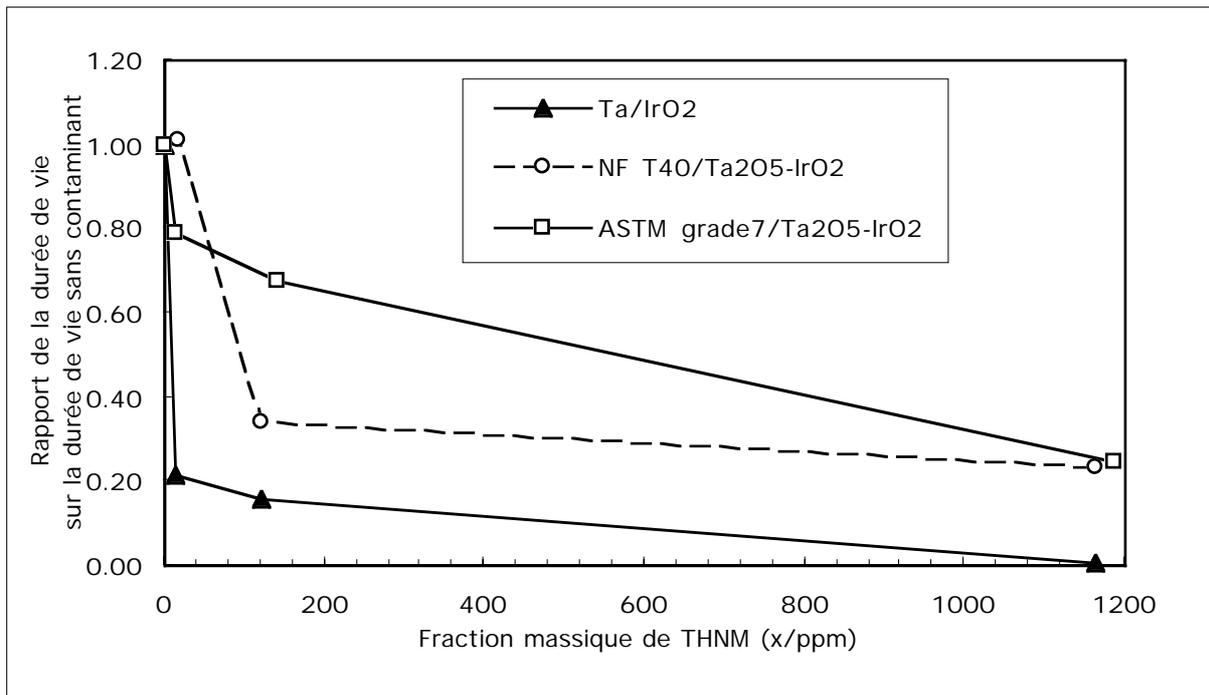


Figure 4-16 : Comparaison de la durée de vie des anodes en présence de THNM

Il ressort de l'examen de la **Figure 4-16** que la présence de THNM dans l'électrolyte diminue par un facteur 3 à 5 la durée de vie des anodes dès que la fraction massique dans la solution dépasse 400 ppm. Comme dans le cas précédent, la vitesse de désactivation des anodes semble dépendre de la nature du substrat.

Cette étude exploratoire a montré qu'en présence de contaminants organiques ou minéraux la durée de vie des anodes est fortement diminuée dès que la fraction massique de polluant dépasse un certain seuil propre à chaque substrat. Néanmoins, pour le NaF ce seuil semble très voisin pour les trois métaux alors que dans le cas du THNM le substrat de tantale est de loin le plus défavorable. Ce dernier résultat est surprenant en comparaison des durée de vie obtenues en l'absence de contaminants. Le mode de désactivation des anodes liées à la présence de contaminants semble différent de celui envisagé dans le cas de l'électrolyte pur.

4.4.5 L'étude des traces d'iridium et de tantale lors de l'essai de durée de vie accéléré en présence de contaminants

Pour cette étude une mesure des fractions massiques d'iridium et de tantale a été effectuée par AES-ICP sur des aliquotes d'électrolyte prélevées et filtrées (filtre pour HPLC à 0.22 μm) tout au long de l'essai de durée de vie. Les trois substrats d'anodes qui ont été retenus furent : le tantale massif, le titane NF T40 et le grade 7 de l'ASTM. Les résultats sont présentés sous forme de deux graphes fraction massique du métal – durée d'électrolyse respectivement pour le NMPD et le THNM.

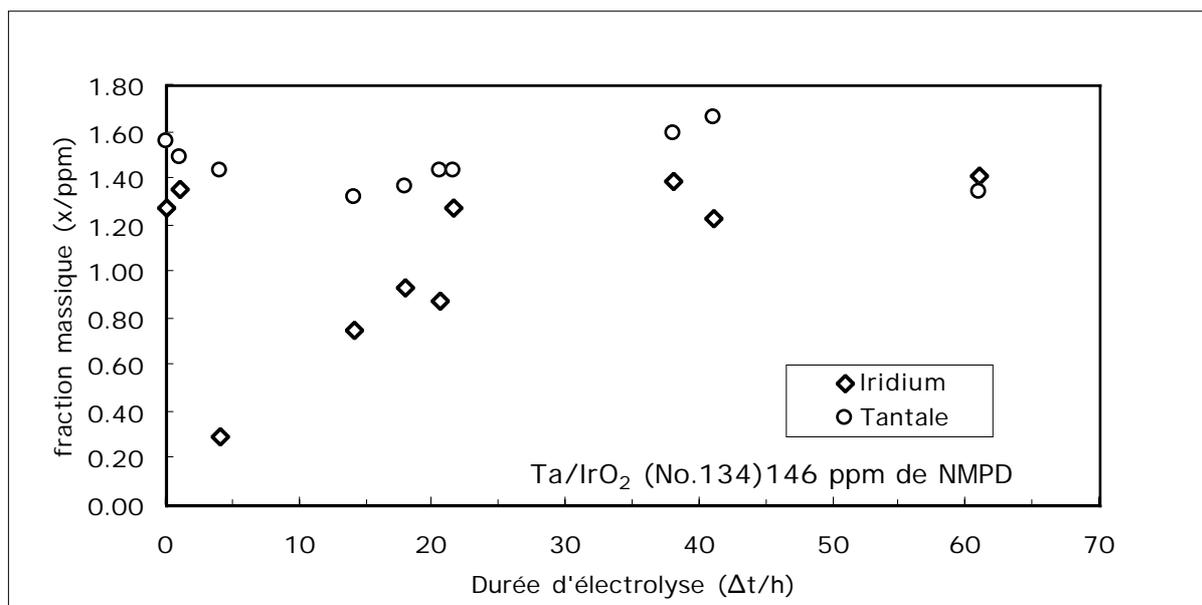


Figure 4-17 : Évolution des fractions massiques de Ta et Ir lors de l'essai de durée de vie en présence de NMPD

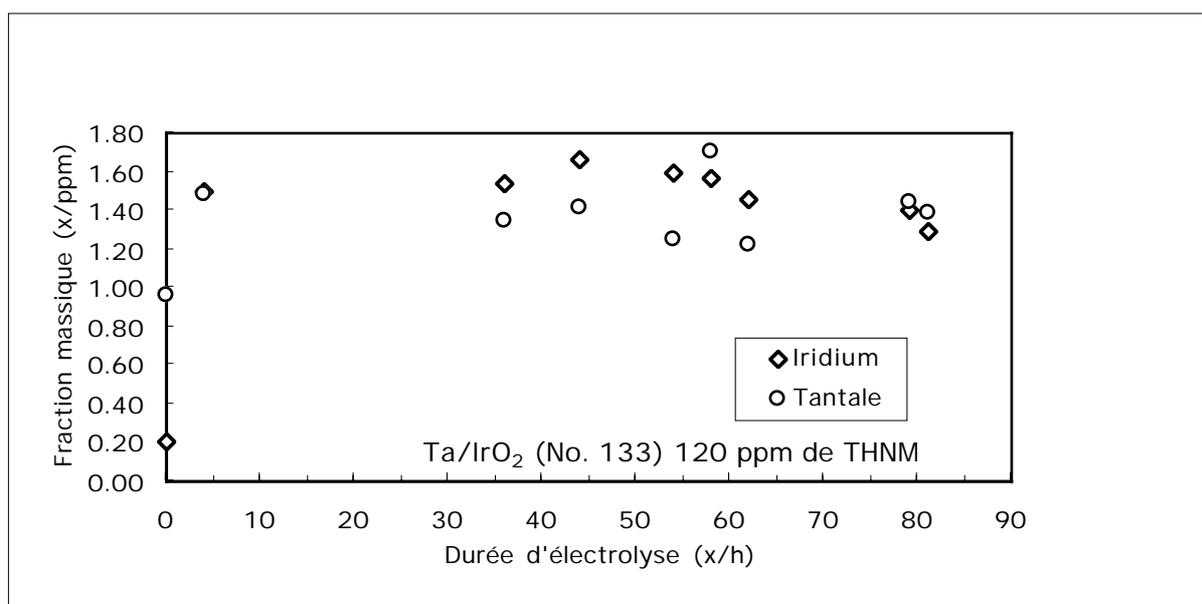


Figure 4-18 : Évolution des fractions massiques de Ta et Ir lors de l'essai de durée de vie en présence de THNM

Il ressort de cette étude que les fractions massiques d'iridium et de tantale mesurées sur les prises d'essais d'électrolytes sont voisines de celles mesurées dans l'électrolyte pur avant l'essai (solution mère). Par conséquent, cela confirme que lors de la désactivation des anodes aussi bien en présence qu'en l'absence de contaminants, il n'y a pas de dissolution chimique du catalyseur mais bien un décollement mécanique du catalyseur. Des grains de catalyseurs se retrouvent d'ailleurs en fin d'essais au fond du réacteur.

4.5 Références

- ³⁰³ Comninellis, Ch., and Vercesi, G. P., Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 136–142.
- ³⁰⁴ "Introduction to Titanium and its Alloys, Relation of Properties to Processing for Wrought Titanium Alloys, Properties of Titanium and Titanium Alloys, Titanium casting, and Corrosion resistance of Titanium", in *Metals Handbook*, 9th. ed., Properties and selection : Stainless Steel, Tool Materials and Special —Purpose Metals, ASM, 1980, pp. 353–417.
- ³⁰⁵ Hucek, H., and Wahll, M., *Handbook of International Alloy Composition and Designation*, Vol. 1, Batelle Report MCIC—HB—09, Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, Nov. 1976.
- ³⁰⁶ ASTM Standard Specification for Titanium and Titanium Alloys Strip, Sheet, and Plate, ANSI—ASTM B265—79, American Society for Testing Materials, Philadelphia, Oct. 1980.
- ³⁰⁷ Reactive and refractory metals and alloys in *Metals and Alloys in the Unified Numbering System*, 6th ed., SAE/ASTM, Warrendale, 1993, pp235–247.
- ³⁰⁸ Barralis, J., and Maeder, G. (Eds.), *Précis de Métallurgie : élaboration, structures—propriétés et normalisation*, 3rd. ed., AFNOR—Nathan, Paris, 1986, pp 138.
- ³⁰⁹ Rolewicz, J., Comninellis, Ch., Plattner, E., and Hinden, J., Récent developpement d'électrodes du type métal support—dépôt catalytique, *Chimia*, **42** (1988) 75–79.
- ³¹⁰ Petit, J.—A., Contribution à l'étude du comportement électrochimique du titane et de ses alliages industriels en milieu sulfurique. Caractéristiques de leur résistance à la corrosion par piqures en milieu halogéné neutre et acide, *Thèse de Doctorat d'État*, INSA—Toulouse, 1975.
- ³¹¹ Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier—Villars, Paris, 1969.
- ³¹² Vercesi, G. P., Rolewicz, J., and Comninellis, Ch., Characterization of DSA[®]—type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Thermochim. Acta*, **176** (1991), 31–47.
- ³¹³ Perry, D. L., and Phillips, S. L. (eds.), *Handbook of Inorganic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, pp. 204.
- ³¹⁴ Kristof, J., Liszi, J., Szabo, P., Barbieri, A., and De Battisti, A., Thermoanalytical investigation on the formation of IrO₂—based mixed oxide coatings, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 615–624.
- ³¹⁵ Chamelot, P., Lafage, B., and Taxil, P., Studies of niobium electrocrystallization phenomena in molten fluorides, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996) 1570–1577.
- ³¹⁶ Trasatti, S., and Lodi, G., Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes, in Trasatti, S. (Ed), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part B, Chap. 10, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp. 533.
- ³¹⁷ Coeuret, F. et Storck, P., *Éléments de Génie Électrochimique*, Techniques et Documentation—Lavoisier, Paris, 1984.

Tables des Matières

5. Analyse du phénomène de désactivation des anodes	181
5.1 Le rôle de l'oxyde catalytique	181
5.2 L'oxydation du substrat dans l'air lors du traitement thermique	182
5.2.1 Aspect thermodynamique : Réactivité chimique de l'oxygène avec les métaux réfractaires	182
5.2.2 Le processus de croissance de la couche d'oxyde	183
5.2.3 La cinétique de l'oxydation du métal	184
5.3 La désactivation des anodes liée au comportement du métal sous polarisation anodique	187
5.3.1 Rappel sur les courbes de polarisation anodique d'un métal valve	188
5.3.2 L'apparition du claquage diélectrique de l'oxyde protecteur	190
5.4 La stabilité chimique dans les solutions corrosives	192
5.5 Les mécanismes de dépassivation d'un métal recouvert de son film d'oxyde	192
5.5.1 La dépassivation par pénétration d'anions	192
5.5.2 La dépassivation due à la présence de défauts dans le film	192
5.5.3 La dépassivation par adsorption d'anions	192
5.6 Le phénomène de désactivation	193
5.7 L'influence de la dilution de l'oxyde électrocatalytique sur la conductivité de la couche électrocatalytique	193
5.8 La proposition d'un mode de désactivation des anodes	194
5.9 Le rôle des composés organiques sur le processus de désactivation des anodes	194
5.10 Références	195

5. Analyse du phénomène de désactivation des anodes

Le présent chapitre est consacré à l'interprétation théorique des principaux résultats expérimentaux présentés au **Chapitre IV** en particulier à la compréhension des processus intervenant lors de la désactivation des anodes du type M/IrO₂.

En raison de la complexité de ces processus et du manque de données les concernant, nous nous sommes limités à la justification théorique des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent. En effet, après consultation des travaux concernant : (i) l'oxydation dans l'air des métaux réfractaires lors d'une élévation de température, (ii) l'anodisation des métaux valves dans les électrolytes, ainsi que (iii) la nature de l'interface triple métal—oxyde—électrolyte (MOE), il est possible d'expliquer l'excellente durée de vie des anodes élaborées à partir d'un substrat de tantale et de comprendre le mécanisme de désactivation des anodes élaborées à partir des autres substrats. Par ailleurs, certains paramètres qui interviennent lors du phénomène de désactivation de l'anode ont été identifiés.

En conclusion, les améliorations futures des systèmes que nous avons mis en oeuvre ainsi que les autres voies possibles pour l'élaboration d'anodes de configuration optimale pour le dégagement d'oxygène en milieu acide seront présentées.

Nous avons vu au **Chapitre I** que la durée de vie, en fonctionnement réel, d'une anode industrielle constitue un critère de sélection prioritaire par rapport à celui de la performance électrocatalytique du matériau pour la réaction électrochimique³¹⁸. Les résultats de durée de vie obtenus sur une anode du type Ta/IrO₂ ont démontré la suprématie du substrat de tantale pour la fabrication d'anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide. Néanmoins, il reste à établir les raisons pour lesquelles les autres substrats métalliques soumis aux mêmes conditions d'essais se sont révélés moins performants comme le titane et ses alliages, voire inopérants comme le zirconium, le hafnium et le niobium. En effet, ces substrats représenteraient une alternative intéressante à l'utilisation du tantale en terme de coût et de disponibilité commerciale.

La recherche d'un moyen pour améliorer la durée de vie des anodes élaborées à partir de ces substrats commence par la compréhension du phénomène de désactivation précoce affectant les anodes. A ce stade, l'identification précise des facteurs entraînant la désactivation de l'électrode permettrait d'adapter le protocole de préparation en fonction du matériau du substrat.

Dans la suite de l'exposé, la compréhension globale du ou des processus intervenant lors de la désactivation de l'anode sera abordée de deux manières : (i) en étudiant le comportement du catalyseur, (ii) en considérant le substrat métallique pris isolément.

5.1 Le rôle de l'oxyde catalytique

En raison de son excellente inertie chimique, le dioxyde d'iridium IrO₂ reste inattaqué par les acides forts ou leurs mélanges comme l'eau régale, l'eau régale fluorhydrique et le mélange fluoro—nitrique ainsi que les bases fortes comme en témoigne le **Tableau 5—1**.

<i>Réactif d'attaque</i>	<i>Conditions</i>	<i>Solubilité</i>
HF 40% m/m	60°C	insoluble
HF—HNO ₃ (1:1 vol.)	60°C	— id —
HCl 37% m/m	Ébullition 85°C	— id —
HNO ₃ 65% m/m	Ébullition 105°C	— id —
H ₂ SO ₄ 96% m/m	Ébullition 300°C	— id —
HCl—HNO ₃ (3:1 vol)	60°C	— id —
KOH 40% m/m	70°C	— id —

Tableau 5–1 : Résistance chimique du dioxyde d'iridium dans divers milieux agressifs (données compilées d'après Wöhler et al.³¹⁹).

Le dioxyde d'iridium n'est donc jamais dissous lors du fonctionnement anodique de l'électrode comme l'ont montré les mesures par spectrométrie d'émission effectuée sur les électrolytes après désactivation de l'électrode. Par conséquent, la perte d'activité catalytique de l'électrode ne peut s'expliquer que par le départ des grains d'IrO₂.

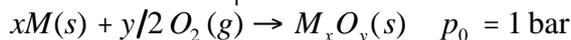
5.2 L'oxydation du substrat dans l'air lors du traitement thermique

Dans le *Chapitre 1*, nous avons mentionné la grande affinité des métaux réfractaires envers l'oxygène expliquant la possibilité d'oxydation du substrat, lors de l'étape de traitement thermique. Cette oxydation produit entre le substrat métallique et le catalyseur une couche d'oxyde isolante qui abaisse la conduction électrique de l'anode. Par ailleurs, la progression de cette couche d'oxyde entre le substrat et le catalyseur provoque le décollement mécanique du dépôt catalytique.

Néanmoins, tous les substrats étudiés ne possèdent pas la même résistance à l'oxydation lors du traitement thermique. Le niobium et dans une moindre mesure le tantale sont de loin les substrats les plus réactifs avec l'oxygène pour les raisons que nous allons évoquer. Au cours de la description de l'oxydation du substrat, les aspects thermodynamique et cinétique de l'oxydation de ces métaux seront successivement abordés.

5.2.1 Aspect thermodynamique : Réactivité chimique de l'oxygène avec les métaux réfractaires

La très grande affinité chimique des métaux réfractaires (e.g. Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) pour l'élément oxygène peut être estimée par la valeur de l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde en phase sèche :



En règle générale, dans le cas des métaux la réaction du métal avec l'oxygène est exothermique et la variation d'entropie est négative. Il en résulte que l'enthalpie libre standard de formation de ces oxydes est très fortement négative, comme l'indiquent les valeurs du **Tableau 5–1** dans le cas de quelques métaux valves. Néanmoins en toute rigueur, il faudrait comparer les enthalpies libres standards de formation des oxydes à la température de calcination des précurseurs. Cependant, l'examen du diagramme d'Ellingham³²⁰ montre que l'enthalpie libre standard $\Delta_f G^\ominus$ reste très négative à des températures relativement élevés. Il est possible par

ailleurs de caractériser la stabilité des oxydes produits par la valeur de l'énergie de dissociation de la liaison interatomique M—O.

<i>Métal</i>	<i>Oxyde formé</i> (structure)	$\Delta_f G^\circ (M_x O_y)$ (/kJ.mol ⁻¹)	$E_d (M-O)$ (/kJ.mol ⁻¹)
• Titane	TiO ₂ (rutile)	-883.3	662
• Zirconium	ZrO ₂ (baddéleyite)	-1039.7	760
• Hafnium	HfO ₂ (baddéleyite)	-1095.5	791
• Niobium	Nb ₂ O ₅ (columbite)	-1765.8	753
• Tantale	Ta ₂ O ₅ (columbite)	-1911.0	805

Tableau 5–1 : Enthalpie libre standard de formation de l'oxyde M_xO_y et énergie de dissociation de la liaison M—O à 298K des oxydes des métaux réfractaires utilisés comme substrat d'anodes³²¹.

Par conséquent, la thermodynamique nous indique que tous ces métaux au contact d'un milieu oxygéné se recouvrent spontanément d'une couche d'oxyde. Ceci confirme la nécessité expérimentale d'effectuer une étape de sablage suivie d'un décapage chimique du métal lors du procédé d'élaboration d'anode afin de l'éliminer.

D'autre part, l'oxyde de tantale Ta₂O₅ possède la cohésion moléculaire la plus forte étant donné la valeur élevée de l'énergie de dissociation de la liaison interatomique Ta—O. Cette stabilité de Ta₂O₅ est en bon accord avec l'excellente résistance chimique du tantale recouvert de cet oxyde protecteur. Seul le fluor, élément plus électronégatif que l'oxygène, réussit à rompre cette liaison, ce qui explique encore que ce sont les milieux fluorés qui attaquent rapidement ce métal.

Néanmoins les données thermodynamiques précédentes ne permettent pas d'expliquer par exemple que l'oxydation dans l'air du tantale ne débute que vers 350°C alors que celle du niobium a lieu dès 250°C. L'explication de ces phénomènes nécessite une approche cinétique de l'oxydation ainsi qu'une comparaison fine de la structure de l'oxyde formé et de celle du métal sous-jacent sur lequel il se développe.

5.2.2 Le processus de croissance de la couche d'oxyde

Bénard³²² a identifié quatre étapes intervenant dans la croissance de la couche d'oxyde sur un métal soumis à l'oxydation sèche :

- **Première étape** : adsorption physique ou *physisorption* à la surface du métal des molécules d'oxygène. Ces liaisons de type Van der Waals sont relativement faibles (de l'ordre de 20–25 kJ.mol⁻¹).

- **Deuxième étape** : les molécules adsorbées se dissocient en atomes d'oxygène. Il se peut alors qu'il y ait des atomes d'oxygène en solution interstitielle dans le métal, mais pour la majorité des atomes restés en surface, il s'établit des liaisons chimiques plus fortes, de l'ordre de 600 kJ.mol⁻¹, on parle alors de *chimisorption*. Une étude utilisant une technique d'analyse fine de la surface du métal comme la diffraction des électrons de faibles énergies (LEED)³²³ a permis de montrer qu'il y avait une mobilité des atomes du métal dans le plan des atomes d'oxygène. Cette adsorption chimique conduit ainsi à la formation, entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaisons de type ionique M^{M+}—O²⁻. Cette étape est favorisée par le fait que, à la surface,

les liaisons métalliques des atomes ne sont pas saturées en électrons; en raison de la coordinence moins élevée des atomes qu'au sein du métal, c'est pourquoi ces atomes font preuve d'une réactivité très grande.

- **Troisième étape** : il y a germination de l'oxyde à la surface du métal suivie par une croissance latérale des germes. Cette croissance en deux dimensions entraîne un recouvrement complet de la surface du métal par une couche d'oxyde.

- **Quatrième étape** : croissance uniforme de l'oxyde sous l'effet d'un gradient de concentration en trous et en anions oxygène. Celle-ci se poursuit ensuite selon une direction perpendiculaire à la surface du métal. Cette dernière étape détermine la cinétique de l'oxydation; l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente au détriment de celle du métal.

La croissance uniforme de la couche d'oxyde est conditionnée par le mouvement des cations et des électrons à l'intérieur de la couche. Ce mouvement est assuré par la diffusion des ions (e.g. cations métalliques M^{y+} , anions O^{2-}) et la conduction des électrons à travers cette couche. Ceci impose à l'oxyde d'être à la fois conducteur ionique et électronique. Cependant, d'une manière générale, la conductivité électronique et ionique des oxydes solides, en raison du type de liaison chimique (e.g. covalente, ionique), n'est pas suffisante et ne permet pas d'assurer le transfert de charge.

Il existe deux possibilités pour assurer le transport de charges à travers la couche : (i) lorsque l'oxyde est de formule stoechiométrique, sa structure présente toujours des défauts cristallins ponctuels de type Frenkel (interstitiels) ou de Schottky (lacunes) qui lui assurent une faible conductivité électrique. (ii) Il est possible de caractériser la conductivité électronique de l'oxyde de formule M_xO_y grâce au rapport de stoechiométrie R défini de la manière suivante :

$$R = \frac{y \nu_O}{x \nu_M}$$

Où x et y sont respectivement les coefficients stoechiométriques de chaque ion, ν_M et ν_O les valences des cations M de valence $+2y/x$ et des anions oxygène. Lorsque l'oxyde est de formule stoechiométrique, le rapport est égal à l'unité. En revanche lorsque l'oxyde présente un écart à la composition stoechiométrique, il est possible d'écrire le cristal ionique sous la forme $M_{x+\varepsilon}O_y$. Deux cas peuvent se présenter : (i) lorsque l'écart à la stoechiométrie ε est positif (excès de cations en positions interstitielles, $R < 1$) et l'oxyde se alors comporte comme un semi-conducteur de type p. (ii) A l'inverse lorsque l'écart à la stoechiométrie ε est négatif (lacunes cationiques, $R > 1$) et l'oxyde est alors un semi-conducteur de type n.

Ces défauts ponctuels ou de composition chimique permettent par leur mobilité d'assurer la progression de la couche d'oxyde. En outre, la cinétique d'oxydation est influencée par la différence de structure cristallographique entre l'oxyde et le métal sur lequel il se forme. C'est ce que nous allons examiner au paragraphe suivant.

5.2.3 La cinétique de l'oxydation du métal

La cinétique d'oxydation d'un métal est régie par une loi générale de la forme :

$$m_{oxyde} = k \cdot f(t)$$

Où m_{oxyde} masse de l'oxyde formé par unité d'aire et de temps en $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,

k constante de vitesse de la réaction.

La vitesse d'oxydation dépend en premier lieu de la température T ; en effet, la constante de vitesse k de la réaction augmente avec la température selon une loi exponentielle de type Arrhénius.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Où

A	facteur de fréquence exprimé dans la même unité que k ,
E_A	énergie d'activation de la réaction d'oxydation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,
R	constante des gaz parfaits, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,
T	température thermodynamique absolue en K.

Par ailleurs, Pilling et Bedworth³²⁴ ont montré par le calcul et vérifié expérimentalement que la cinétique d'oxydation du métal dépend du rapport Δ , ou rapport de Pilling—Bedworth qui correspond au quotient du volume molaire de l'oxyde sur le volume molaire du métal :

$$\Delta = \frac{M_{\text{oxyde}} \rho_{\text{métal}}}{M_{\text{métal}} \rho_{\text{oxyde}}}$$

Où $M_{\text{métal}}$, M_{oxyde} sont respectivement les masses molaires du métal et de l'oxyde, exprimées en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, et $\rho_{\text{métal}}$, ρ_{oxyde} les masses volumiques respectives du métal et de l'oxyde exprimées en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La différence entre le volume molaire des oxydes et celui des métaux correspondants sont à l'origine de contraintes de tension ou de compression dans la couche d'oxyde.

Le **Tableau 5–2** présente les valeurs du rapport Δ pour les principaux métaux réfractaires recouverts de leur oxydes.

Métal ($M_{\text{métal}}/10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Oxyde (structure) ($M_{\text{oxyde}}/10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Masse volum. métal ($\rho_{\text{métal}}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Masse volum. oxyde ($\rho_{\text{oxyde}}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Δ
• Ti 47.883	TiO ₂ (rutile) 79.866	4540	4230	1.790
	TiO ₂ (brookite) 79.866	id	4200	1.803
	TiO ₂ (anatase) 79.866	id	3900	1.942
• Zr 91.224	ZrO ₂ (baddéleyite) 123.223	6506	5850	1.502
	ZrO ₂ (cubique) 123.223	id	5680	1.547
• Hf 178.492	HfO ₂ (baddéleyite) 210.489	13310	—	—
	HfO ₂ (cubique) 210.489	id	9680	1.622
• Nb 92.906	Nb ₂ O ₅ (columbite) 265.810	8570	4470	5.485
	NbO ₂ (rutile) 124.905	id	5900	4.156
• Ta 180.950	Ta ₂ O ₅ (tantalite) 441.893	16654	8200	4.960

Tableau 5–2 : Rapport de Pilling—Bedworth pour les divers substrats de métaux réfractaires et leur oxydes.

(Les valeurs de Δ en caractères **gras** concernent les oxydes qui se forment dans les conditions rencontrées lors de l'élaboration des anodes)

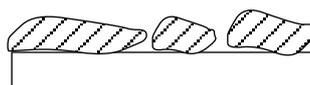
L'examen détaillé du **Tableau 5–2** permet de classer les substrats en fonction du rapport Δ décroissant comme suit $\text{Nb} > \text{Ta} > \text{Ti} > \text{Hf} > \text{Zr}$. L'interprétation du comportement du métal vis à vis de l'oxydation selon la valeur de Δ s'interprète aisément suite aux observations faite par Pilling et Bedworth.

• $\Delta < 1$: le film d'oxyde ne peut pas recouvrir complètement la surface du métal; il ne se forme donc aucune barrière qui s'oppose à la diffusion de l'oxygène vers le métal.



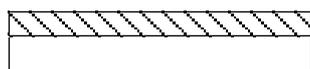
Dans ces conditions, l'oxydation du métal est continue, et la cinétique de l'oxydation est régie par une loi linéaire du type $m_{\text{oxyde}} = k_1 \cdot t$. C'est le comportement type des métaux alcalins (e.g. Na, K), des métaux alcalino–terreux (e.g. Be, Ca, Mg) et du cuivre. C'est aussi le cas des métaux dont l'oxyde est volatil (e.g. Mo, V, W) et pour lesquels la loi est également linéaire du type $m_{\text{oxyde}} = -k_2 \cdot t$ mais dont la pente négative rend compte de la perte massique de l'échantillon.

• $\Delta > 2.4$: en revanche, lorsque le rapport Δ est très élevé, la cinétique de l'oxydation est soumise à une loi de type linéaire $m_{\text{oxyde}} = k_3 \cdot t$; c'est le cas pour certains métaux réfractaires (e.g. Ta, Nb).



En effet, le volume de l'oxyde formé est si important comparé à celui du métal qu'il provoque par gonflement des fissures par lesquelles l'oxygène peut poursuivre son action de destruction jusqu'à la disparition complète du métal.

• $1 < \Delta < 2.4$: en revanche, lorsque le rapport de Pilling–Bedworth est compris entre les deux limites précédentes, il y a formation d'une couche d'oxyde compacte et continue qui protège le métal.



L'oxydation progresse alors par diffusion d'ions et d'électrons dans l'oxyde. La cinétique de l'oxydation dépend alors des propriétés physiques de l'oxyde ainsi que de sa stoechiométrie.

– Dans les composés non stoechiométriques, il s'établit un gradient de concentration des ions entre les interfaces métal–oxyde et oxyde–gaz, ce qui favorise l'établissement d'un courant de diffusion. La cinétique de l'oxydation est alors régie par une loi parabolique du type $m_{\text{oxyde}} = k_4 \cdot \sqrt{t}$ (e.g. Fe, Cu à haute température).

– En revanche, dans le cas de composés stoechiométriques, leur conductibilité électrique étant très faible, l'oxydation suit une loi logarithmique du type $m_{\text{oxyde}} = -k_5 \cdot \log(a \cdot t + b)$ (e.g. Ag, Al, Cr, Si).

En résumé, les métaux du groupe IVB comme le Ti, le Zr, et le Hf sont caractérisés par un rapport Δ très voisin de l'ordre de 1.6 et développent une couche d'oxyde compacte et adhérente. Cet oxyde protège le métal contre l'oxydation en profondeur. De plus, les oxydes respectifs de ces trois métaux TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2 obtenus par calcination sont toujours de composition stoechiométrique et leur résistivité électrique est très élevée ($\rho_{\text{oxyde}} > 10^8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) ce qui explique, au moins pour les température inférieures à 600°C , l'allure de type logarithmique des courbes de gain massique surfacique en fonction du temps observée

expérimentalement. En revanche, les valeurs très élevées du rapport de Pilling—Bedworth dans le cas du tantale et du niobium, expliquent leur oxydation relativement rapide à des températures supérieures à 450°C. D'ailleurs la valeur plus élevée de ce rapport dans le cas du niobium explique pourquoi le traitement thermique rend impossible l'utilisation de ce substrat. Le **Tableau 5—3** reproduit les résultats expérimentaux obtenus par Vercesi et al. concernant la cinétique d'oxydation dans l'air des métaux servant de substrat d'anodes.

Les valeurs de durées de vie, souvent trop faibles et non reproductibles, observées au **Chapitre IV** avec les anodes Ta/Ta₂O₅—IrO₂, s'expliquent en raison de la température de calcination trop élevée du précurseur TaCl₅—IrO₂. En effet, à cette température (490°C), lors de l'application des premières couches de précurseur, il y a formation rapide d'une couche isolante de Ta₂O₅ thermique qui isole le mélange d'oxydes catalytiques du substrat qui sert d'amenée de courant.

<i>Métal</i>	<i>Temp. crit. oxydation air (T/°C)</i>	<i>Énergie d'activation (E_A/kJ.mol⁻¹)</i>
Titane	550	42
Zirconium	410	33
Tantale	350	29
Niobium	250	22

Tableau 5—3 : Température critique d'oxydation¹ dans l'air et énergie d'activation pour divers substrats selon Vercesi et al.³²⁵

Les résultats du **Tableau 5—3** semblent donc vérifier l'interprétation proposée des valeurs du rapport de Pilling—Bedworth de chaque oxyde.

En conclusion, malgré la très grande affinité chimique de tous les métaux réfractaires pour l'oxygène, il existe une grande différence de comportement entre les métaux du groupe IVB (Ti, Zr, Hf) pour lesquels l'oxyde joue un rôle protecteur satisfaisant dans les conditions de préparation des anodes, ce qui se traduit expérimentalement par une cinétique lente de type logarithmique. En revanche, dans le cas du tantale et du niobium, la dissemblance structurale entre l'oxyde et le métal explique que l'oxyde ne protège pas le substrat pour des températures supérieures à 450°C pour le tantale et 350°C pour le niobium, ce qui explique la mise en place d'une cinétique d'oxydation très rapide de type linéaire. Ces faits viennent confirmer la grande difficulté de préparation d'électrodes DSA[®] avec des substrats de tantale et surtout de niobium, observée expérimentalement avec le mélange de précurseur TaCl₅—H₂IrCl₆. En effet ce mélange, nécessite une température de calcination de 490°C. Cependant comme cela a été démontré au **Chapitre IV** l'utilisation du précurseur IrCl₄ a permis dans le cas d'un substrat de tantale d'abaisser cette température à 430°C. Néanmoins, dans la cas du substrat de niobium, en raison de ses caractéristiques encore plus défavorables il n'a pas été possible de prévenir son oxydation lors du traitement. Son utilisation future nécessitera soit le choix d'un nouveau précurseur dont la température de thermolyse sera proche de 250°C, soit le choix d'une atmosphère réactionnelle moins oxydante que l'air sec (e.g. vapeur d'eau, dioxyde de carbone).

5.3 La désactivation des anodes liée au comportement du métal sous polarisation anodique

Lorsque l'électrode constituée de métal valve est soumise à un potentiel anodique, sa surface se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde protecteur et isolant électrique, suivant un processus

¹ La température critique d'oxydation correspond à l'abscisse du point d'inflexion de la courbe thermogravimétrique.

d'anodisation. L'anode de type M/IrO_2 , où l'oxyde catalytique est obtenu par thermolyse de précurseurs, est recouverte en surface d'un mélange d'oxydes IrO_2 et M_xO_y de structure caractéristique (cf. **Photographies 4, 5 et 6** en Annexe) (appelée *dried mud-cracks* par les anglo-saxons)³²⁶. Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (SEM) montrent que cette couche superficielle comporte des grains de catalyseur IrO_2 séparés par des fissures profondes atteignant vraisemblablement le substrat. Le substrat au contact de l'électrolyte est recouvert de son oxyde M_xO_y . Par conséquent, la surface totale de l'électrode est recouverte d'une mosaïque de grains d' IrO_2 , qui seuls conduisent le courant, séparés par des zones parfaitement isolantes d'oxyde valve M_xO_y .

Néanmoins, le substrat ne peut assurer sa protection anodique que lorsque l'électrode se situe dans un domaine de potentiel où l'oxyde M_xO_y est stable et protège le substrat de la corrosion. Pour cette raison, il est essentiel de connaître les conditions de formation et de stabilité de l'oxyde M_xO_y afin d'être informé au cours de la vie de l'électrode de la possibilité de maintenir cet oxyde à la surface de l'électrode.

5.3.1 Rappel sur les courbes de polarisation anodique d'un métal valve

Lorsqu'une électrode constituée de métal valve est soumise à une augmentation progressive de potentiel, les courbes de polarisation se traduisent toujours par l'allure caractéristique décrite schématiquement sur la **Figure 5-1**.

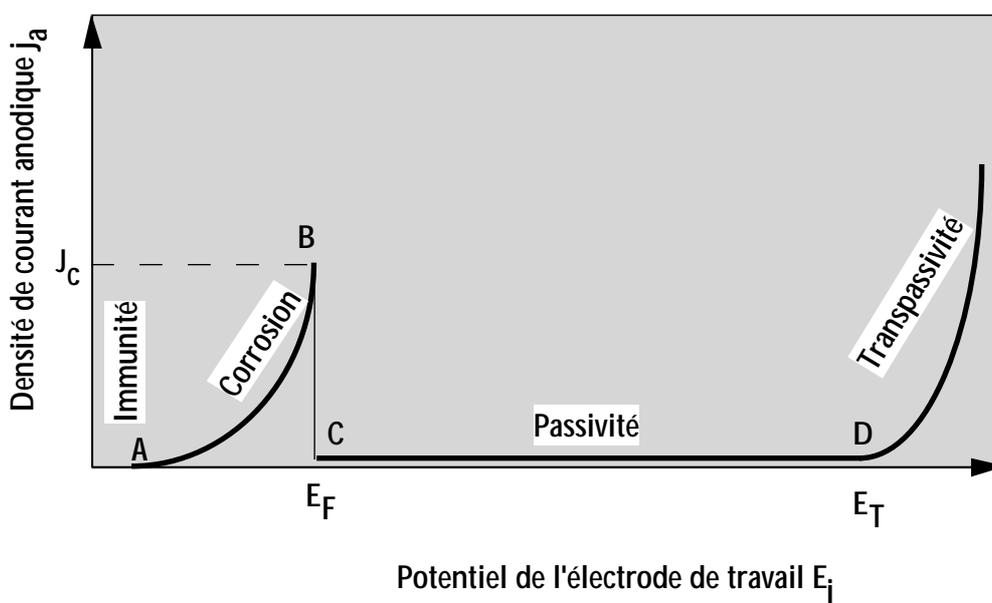
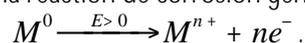


Figure 5-1 : Allure type d'une courbe de passivation d'un métal valve

Dans la première portion de la courbe I-E de la **Figure 5-1**, le métal est inerte et ne se dissout pas car il est thermodynamiquement stable au contact de l'électrolyte; le métal est dans son domaine d'*immunité*. A partir du point A jusqu'au point B, le courant anodique augmente régulièrement et le métal est dit *actif*, il y a dissolution anodique de ce dernier selon la réaction de corrosion généralisée :



Cette dissolution se poursuit jusqu'à un certain potentiel, noté E_F , à partir duquel la densité de courant passe brusquement d'une valeur maximale (« pic actif »), appelé *densité de courant critique de passivation* j_c , de l'ordre du $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à une valeur extrêmement faible de densité de courant (de l'ordre de quelques $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ce qui correspond à une vitesse de dissolution du métal presque nulle. A ce stade, le métal est dit *passif* et il se recouvre d'un film d'oxyde protecteur dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres. Une fois la surface du métal entièrement recouverte, l'épaisseur de l'oxyde ne progresse plus et le métal ne se dissout pas.

Lorsque le potentiel de l'électrode de travail dépasse le point D, c'est à dire le potentiel E_T , la couche d'oxyde est alors soumise à l'échelle microscopique à un champ électrique très intense de l'ordre de 10^7 V.m^{-1} qui dépasse souvent le champ disruptif ou de claquage du matériau pour lequel l'oxyde cesse d'être isolant. Ce phénomène entraîne deux processus isolés ou simultanés selon les cas :

(i) apparition d'un claquage diélectrique signalé par l'apparition d'étincelles et rupture du film d'oxyde,

(ii) si le réseau cristallin de l'oxyde ou les défauts du réseau le permettent, s'amorce une conduction ionique via les ions O^{2-} ou électronique qui permettent aux réactions électrochimiques de dégagement d'oxygène et de dissolution du métal de se produire. Le dépassement de ce potentiel place le métal dans un état désigné de *transpassif* qui se traduit par une croissance cristalline chaotique de la couche d'oxyde et une dégradation rapide du matériau

D'une manière générale, les films passifs sont des oxydes dont la structure et la stoechiométrie exacte dépendent des conditions de formation. Souvent, les films passifs formés sur les métaux résistant bien à la corrosion possèdent une structure amorphe. La croissance d'un film amorphe ne dépend pas de l'orientation des grains du substrat et en conséquence de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Néanmoins, l'influence exacte de la structure des films passifs sur la résistance du métal sous-jacent n'est pas connue avec certitude.

Par conséquent, pour que le substrat d'une anode de type M/IrO₂ demeure stable il faut que ses zones de contact avec l'électrolyte situées au fond des fissures (cf. Photographies en Annexes) formées entre les grains de catalyseur se maintiennent dans la zone de passivité sans jamais atteindre le potentiel de transpassivité. Selon la nature du métal, la composition de l'électrolyte, la température, et les impuretés éventuellement présentes, cette zone est plus ou moins étendue et le potentiel de transpassivité est plus ou moins élevé. En pratique, le paramètre caractéristique de la résistance aux valeurs positives élevées du potentiels d'un métal valve est la tension de claquage diélectrique parfois encore appelée potentiel disruptif lorsqu'il est mesuré dans l'air. Sa valeur nous renseigne sur la limite à ne pas dépasser pour que le substrat soit idéalement protégé. La valeur de ce potentiel dépend de nombreux facteurs qui seront détaillés au paragraphe suivant. A titre d'information les tensions de claquages de divers oxydes de métaux valves sont reportées dans le **Tableau 5–4**.

Il ressort de l'examen du **Tableau 5–4** que le tantale et le niobium présentent un domaine de passivité de très grande étendue aussi bien en milieu chlorure que dans H_2SO_4 . Par conséquent, pour les anodes élaborées à partir de Ta ou Nb, la zone de transpassivité des régions non recouvertes d'oxyde IrO₂ ne peut pas être atteinte lors du fonctionnement normal des anodes en milieu acide que pour des potentiels anodiques bien supérieurs à ceux régulés par l'alimentation (30V).

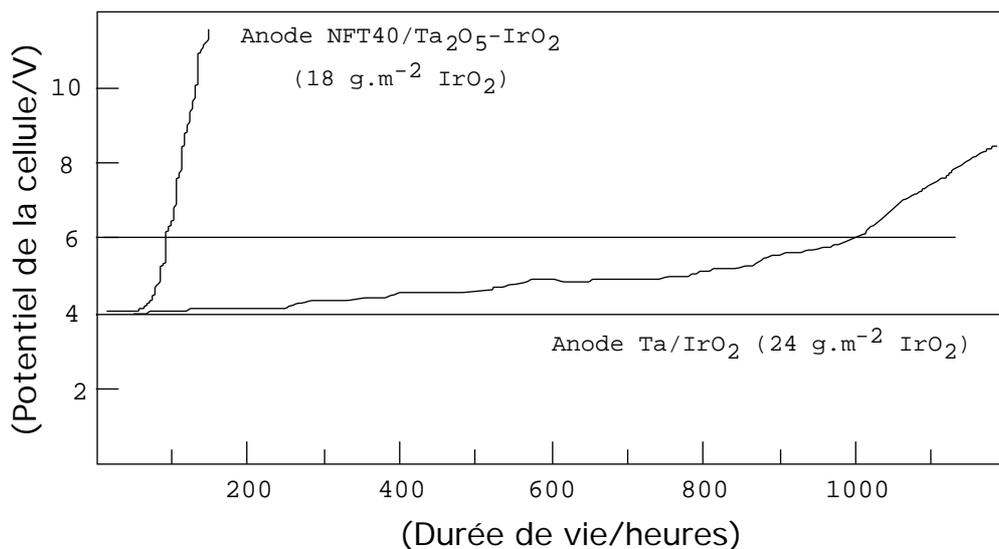


Figure 5-2 : Comparaison des courbes de durées de vie entre une anodes Ti/Ta₂O₅-IrO₂ et une anode Ta/IrO₂.

Cette hypothèse explique que les courbes de durée de vie en fin de test, obtenues sur une anode Ta/IrO₂, présentent toujours une pente faible (de l'ordre de 0.3 mV/min) en comparaison de ses homologues Ti, Zr, Hf qui présentent des pentes très fortes (de l'ordre 80 à 100 mV/min). A titre de comparaison l'allure des courbes tension de cellule—durée d'électrolyse obtenues pour deux anodes Ta/IrO₂ et Ti/Ta₂O₅-IrO₂ est présentée **Figure 5-2**.

5.3.2 L'apparition du claquage diélectrique de l'oxyde protecteur

Il est admis que lorsque le substrat métallique est anodisé, la croissance de l'oxyde cesse à partir d'une certaine épaisseur³²⁷. Néanmoins, l'épaisseur limite de la couche d'oxyde dépend de nombreux facteurs comme : la nature, la pureté, le prétraitement subi par le métal mais aussi la composition et plus particulièrement la conductivité de l'électrolyte, la présence d'impuretés susceptibles de gêner la progression du film et parfois l'agitation de l'électrolyte. Cet arrêt de croissance est souvent associé, lorsqu'on se trouve dans le domaine de transpassivité, à de nombreux phénomènes : claquage, dégagement d'oxygène et reprise chaotique de la progression de la couche d'oxyde. La progression de la couche ainsi que le dégagement d'oxygène sont des processus qui préservent le substrat; en revanche, le claquage diélectrique provoque de sérieux dégâts physiques dans cette couche.

Le claquage de la couche d'oxyde peut s'accompagner d'étincelles qui provoquent l'apparition de traces de claquage ou de zones vitrifiées³²⁸ susceptibles de créer des voies d'accès au substrat pour l'électrolyte. Néanmoins, tous les oxydes ne se comportent pas de la même manière sous cette contrainte. Une étude systématique et exhaustive du claquage diélectrique des métaux valves a été effectuée par Wood et Pearson³²⁹. D'après ces études, il a été démontré que la tension de claquage de l'oxyde de métal valve augmente avec l'enthalpie de formation de l'oxyde ou encore avec la largeur de la bande interdite (ΔE_g) de l'oxyde (e.g. Nb, Ta)³³⁰. Ceci tend à confirmer la nature purement électronique du claquage. De plus, Alwitt et Vijn³²⁷ ont montré que la tension de claquage est directement corrélée avec les mesures de résistivités en courant alternatif et à l'inverse de la constante diélectrique du matériau (ϵ_r). A titre de comparaison, les caractéristiques électriques de divers oxydes sont rassemblées dans le **Tableau 5-4**.

Oxyde (structure)	Champ anodisation (/10 ⁶ V.cm ⁻¹)	$\Delta_f H^{\circ 331}$ (/kJ.mol ⁻¹)	ΔE_g^{332} (/eV)	Perm. diél. rel. (ϵ_r)	barrière tunnel (d/nm)	Tension de claquage NaCl 0.1 M (U/V)	Tension de claquage H ₂ SO ₄ 0.5M (U/V)
Al ₂ O ₃ (corindon)	7.90	-1676.0	10.0	7.45	12.7	30	—
TiO ₂ ^{333 334} (rutile)	5.00	-938.7	3.6	9–114 (*)	6.4	12	70–80
ZrO ₂ (baddéleyite)	5.00	-1097.5	5.0	24.7	16.0	20	—
HfO ₂ (baddéleyite)	5.00	-1113.2	5.1	—	—	20	—
Nb ₂ O ₅ (columbite)	4.65	-1899.5	3.4	67.00	11.8	110	220 ³³⁵
Ta ₂ O ₅ (columbite)	6.20	-2046.0	4.6	27.60	7.3	300	143 ³³⁶

Tableau 5–4: Caractéristiques électriques de quelques oxydes isolants électriques [298.15K].

(*) La grande étendue des valeurs rencontrées dans la littérature pour la constante diélectrique du titane provient de la valeur de la fréquence de mesure qui peut varier entre 1 kHz et 200 MHz.

Il est cependant possible compte tenu des propriétés de passivation des métaux valve de proposer un classement du comportement de leurs oxydes vis à vis du claquage selon trois groupes³³⁷ :

- premier groupe : la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est très rapide et s'accompagne simultanément d'un fort dégagement d'oxygène. Les étincelles n'apparaissent que pour des potentiels électriques très élevés > 300V. (e.g. Si),
- second groupe : la conduction électronique commence bien avant que le claquage n'intervienne. (e.g. Zr),
- troisième groupe : la croissance du film ne débute vraiment qu'à partir de 5V et cesse à des tensions élevées >20V. (e.g. Al, Ta, Nb, Hf).

D'autre part, la facilité de claquage d'un oxyde dépendrait de l'épaisseur de la barrière tunnel pour les électrons à travers la couche : la traversée de l'oxyde par les électrons est favorisée par une épaisseur de la barrière de potentiel par effet tunnel (d) inférieure à 7 nanomètres et devient impossible au-delà de 10 nm. Il en résulte que le transfert d'électron à la surface de l'oxyde peut intervenir, produisant le dégagement d'oxygène et diminue les risques de claquage de la couche.

Cette hypothèse est vérifiée dans le cas des oxydes de tantale d'une part, de zirconium et de hafnium d'autre part : dans le premier cas, pour lequel l'épaisseur de la barrière de potentiel est de 7 nm, la tension de claquage est supérieure à 150 V.

A l'inverse, pour l'oxyde de zirconium et de hafnium dont l'épaisseur de la barrière de potentiel est plus élevée (10 nm) la tension de claquage est inférieure à 20 V.

Le cas de l'oxyde de titane est particulier : malgré sa faible épaisseur (6.3 nm), il possède une tension de claquage inférieure à 15V, qui explique la facilité de désactivation des anodes à base de titane. Il faut donc rechercher dans les propriétés de stabilité chimique ou électrochimique de cet oxyde l'origine de la désactivation de cette électrode.

5.4 La stabilité chimique dans les solutions corrosives

On peut rechercher les causes de désactivation d'une électrode dans la possibilité d'attaque chimique du substrat ou de son oxyde par la solution d'électrolyse, en particulier dans le cas de Zr et Hf.

En l'absence de courant, l'acide sulfurique utilisée dans les essais de longévité, malgré une concentration massique de 30% et une température de 80°C, n'est pas très corrosif pour les principaux métaux réfractaires, exception faite du titane qui se dissout très rapidement dans les milieux acides.

Néanmoins, dès que l'électrode est polarisée positivement, la réaction de dégagement d'oxygène s'accompagne d'une augmentation de l'acidité au voisinage de l'anode. Localement l'acidité peut devenir suffisamment importante pour provoquer la dissolution chimique de certains oxydes de métaux valves comme ZrO_2 , ou HfO_2 . En effet, ces oxydes se corrodent très rapidement dès que la concentration en acide sulfurique dépasse 70%*m/m* à chaud. Seul l'oxyde de tantale peut résister à ces conditions. Par conséquent, dans le cas d'un substrat de tantale la seule augmentation d'acidité à la surface de l'électrode est insuffisante pour provoquer sa désactivation.

5.5 Les mécanismes de dépassivation d'un métal recouvert de son film d'oxyde

La dégradation de l'oxyde métallique protecteur (e.g. TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , etc.) est souvent attribuée à un processus de dépassivation anodique. Néanmoins les mécanismes, responsables de l'amorçage de piqûres sont souvent mal connus³³⁸. Parmi les nombreuses causes de perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif, on retiendra les trois suivantes³³⁹ :

- la pénétration d'anions dans le film passif,
- la dépassivation due aux défauts du film,
- la dissolution du film stimulée par l'adsorption d'anions.

5.5.1 La dépassivation par pénétration d'anions

Selon cette théorie, sous l'effet du champ électrique, les anions agressifs pénètrent dans le film passif en échangeant des sites du réseau cristallin avec les anions O^{2-} . Ce processus peut modifier certaines propriétés du film, augmenter sa conductivité et favoriser sa dissolution. On peut expliquer le caractère local de l'attaque en supposant que les anions agressifs pénètrent plus facilement dans des zones comportant des défauts de structure (e.g. dislocation, micropores). L'observation par analyse de surfaces de certains métaux passivés a démontré l'activité dépassivante des anions chlorure. Par conséquent, il est important lors du traitement thermique de décomposer complètement le précurseur pour éliminer toutes traces de chlore à la surface de l'électrode.

5.5.2 La dépassivation due à la présence de défauts dans le film

Il est également possible d'attribuer la dépassivation anodique aux défauts préexistants dans le film, tels que des pores, formés lors de sa croissance. Ces défauts permettent à l'électrolyte d'accéder directement à la surface du métal, ce qui conduit à une dissolution locale et rapide du métal. La présence d'ions agressifs supprimerait alors la reformation du film aux endroits où la surface métallique entre en contact avec l'électrolyte. L'expérience montre en effet, que les piqûres s'amorcent plus difficilement sur les métaux de grande pureté. Or, une très grande pureté signifie que très peu d'inclusions émergent dans le film passif.

5.5.3 La dépassivation par adsorption d'anions

La dépassivation anodique résulte d'une dissolution accélérée du film passif, suite à l'adsorption d'anions agressifs. Ce phénomène est par exemple observable lorsque les ions chlorures s'adsorbent à la surface d'une électrode.

5.6 Le phénomène de désactivation

Il est possible de mieux comprendre le processus de désactivation d'une électrode DSA[®]—O₂ et des différences de comportement de cette électrode quand le substrat est en titane ou en tantale en examinant d'une part la **Figure 5-2** qui représente la caractéristique $\Delta E=f(I)$ de deux types d'électrodes lors des essais de longévité et d'autre part la courbe de polarisation anodique $i-E$ relative à chacun de ces métaux dans le milieu considéré. On remarquera sur ces deux graphes que la désactivation de l'électrode est corrélée à la dissolution anodique du métal. Ce phénomène pourrait être expliqué de la manière suivante :

- lorsque l'anode est neuve, les grains de catalyseurs occupent une fraction de l'aire de l'électrode notée S_1 et l'isolant occupe la fraction de l'aire complémentaire $(1-S_1)$. La densité de courant qui circule à travers l'électrode correspond au rapport I/S_1 où I est le courant total imposé par l'alimentation.

- Lorsque l'électrode fonctionne, la pénétration de l'électrolyte corrosif à travers les microfissures et les joints de grains provoque la passivation du substrat sous les grains de catalyseurs. L'aire active diminue ce qui augmente la densité de courant anodique; quand celle-ci atteint une valeur correspondant sur le diagramme $i-E$ du métal valve au potentiel de dissolution de ce métal, on observe, conformément aux processus déjà décrit, la destruction de la couche d'oxyde et la dissolution du métal, entraînant le décollement des grains de catalyseur.

Conformément aux précédentes observations le potentiel de dissolution du tantale est très supérieur à celui du titane, ce qui explique la plus grande facilité de désactivation et donc la moindre durée de vie d'une anode Ti/IrO₂ par rapport à l'anode Ta/IrO₂.

5.7 L'influence de la dilution de l'oxyde electrocatalytique sur la conductivité de la couche electrocatalytique

Outre son rôle déjà évoqué de couche isolante et protectrice, disposée entre les grains de catalyseur, l'oxyde de métal valve permet de diluer l'oxyde electrocatalytique et donc de diminuer le coût d'ensemble du revêtement.

Lors de la calcination le mélange de précurseur TaCl₅—H₂IrCl₆ se transforme en un mélange d'oxydes Ta₂O₅—IrO₂. Par conséquent, les grains de catalyseurs IrO₂, le seul composé conducteur électrique du dépôt, sont dispersés parmi des grains isolants de Ta₂O₅. Les **photographies 10, 11 et 12** représentent l'état d'un dépôt après désactivation sur lequel a été effectué par analyse XRF une cartographie de la répartition des atomes selon leur numéro atomique. Cette analyse révèle une structure très dispersée dans laquelle les atomes d'iridium et de tantale sont régulièrement répartis pour former un pavage de domaines polygonaux séparés par des fentes de retrait. Il résulte de cette observation que les grains de catalyseurs ne sont pas forcément en contact direct avec le substrat ou entre eux et que par conséquent se pose le problème de la conductivité électronique du dépôt electrocatalytique.

Pour aborder ce problème on assimilera le matériau electrocatalytique aux matériaux d'électrodes composites utilisés en électroanalyse. Ces matériaux sont obtenus par la dispersion d'une faible quantité d'une phase conductrice électronique dans une phase isolante. A titre d'exemple, citons les électrodes à pâtes de carbone décrites par Adams^{340, 341} et préparées par dispersion de poudre graphite de qualité spectrographique dans une paraffine, ou encore les dispersions d'argent ou d'or métallique dans un pâte de Téflon[®] ou de Kel-F[®]. La conductivité électronique d'un tel matériau est expliquée par la théorie de la percolation³⁴² des porteurs de charges, en l'occurrence les électrons, à travers le milieu. Tallman et Petersen³⁴³ ont appliqué cette théorie à un matériau constitué de particules sphériques et isolantes de diamètre d_i mélangées

intimement à des particules sphériques et conductrices de diamètre d_c ; lorsque le rapport $d/d_c=1$ si la fraction volumique f de la phase conductrice est supérieure ou égale à 0.15 la conductivité électrique du matériau est identique à celle de la phase conductrice pure. Le calcul prévisionnel a été confirmé par l'expérience pour de nombreux matériaux. En revanche, lorsque le rapport d/d_c augmente, le seuil f diminue ce qui correspond à une ségrégation de la phase conductrice à l'intérieure de la matrice isolante.

Ce résultat renforce l'idée que la dilution de l'espèce conductrice est un moyen très efficace pour réduire le coût du matériau sans nuire à sa conductivité électrique. En effet, dans le cas des anodes du type M/Ta₂O₅—IrO₂ la fraction molaire de l'oxyde Ta₂O₅ qui représente la phase isolante est de 70% ce qui correspond à une fraction volumique de la phase conductrice IrO₂ de 53%.

5.8 La proposition d'un mode de désactivation des anodes

La désactivation d'anodes de titane platiné lors de leur fonctionnement en milieu acide résulte de la formation d'un film isolant d'oxyde de TiO₂ dans les interstices et les pores du dépôt de catalyseur et d'un détachement des grains de catalyseurs^{344, 345, 346}. A la lumière des nombreuses études^{347, 348, 349, 350, 351} effectuées sur le vieillissement des anodes DSA® la formation d'oxyde de TiO₂ intervient toujours dans la désactivation de l'anode. Diquarto et al.³⁵² ont étudié par des techniques électrochimiques, optiques et microscopiques, les couches anodiques formées sur le titane dans H₂SO₄ 1N, H₃PO₄ 1N, ils soulignent que celles—ci deviennent instables sous polarisation anodique élevée. L'interprétation du phénomène déjà observé antérieurement³⁵³ est la suivante : sous l'effet de contraintes internes lors de la calcination, il se crée dans le film RuO₂—TiO₂ des fissures à travers lesquelles l'électrolyte corrosif mine la première couche d'oxyde (*undermining process*) provoquant sa desquamation et la croissance d'un second film. Hine³⁵⁴ et al. estiment que l'oxydation du substrat titane entraîne la desquamation du catalyseur (*oxidation and mechanic failure*) par analogie avec le vieillissement des anodes de titane ou de tantale revêtues de PbO₂ ou de MnO₂. Loucka, Gerischer et Hine avaient retenu un mécanisme similaire dans lequel une partie de l'oxygène dégagé s'adsorbe, pénètre dans la couche active et diffuse vers l'interface Ti/oxyde³⁵⁵.

5.9 Le rôle des composés organiques sur le processus de désactivation des anodes

A la fin du *Chapitre IV* nous avons présenté les résultats de la désactivation des anodes induite par la présence de traces de composés organiques dans l'électrolyte. L'hypothèse qui semble la plus vraisemblable pour expliquer le rôle des contaminants organiques dans la dégradation des anodes consiste à admettre qu'il y a une adsorption d'espèces à la surface des sites actifs du catalyseur IrO₂. Cette occupation préférentielle des sites par des espèces comme le radical OH ou CO entraîne une diminution notable de l'aire conductrice du catalyseur. Comme dans le cas d'une passivation du substrat décrite au paragraphe 5.3, la conséquence de cette diminution de l'aire active de l'électrode se traduit par une augmentation de la densité de courant anodique locale.

Par ailleurs, en raison des fonctions nitrées présente dans les molécules organiques étudiées, il serait intéressant dans un travail ultérieur de s'intéresser au rôle de l'azote ou de ses dérivés dans le processus de désactivation du catalyseur, par exemple en dosant au cours de l'électrolyse l'azote total par la technique classique de Kjeldhal.

5.10 Références

- ³¹⁸ Couper, A. M., Pletcher, D., Walsh, F. C., Electrodes for electrosynthesis, *Chem. Revs.*, **90** (1989), 837-865.
- ³¹⁹ Wöhler, L., and Witzmann, W., Die oxyde des Iridiums, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **57**(1908) 323.
- ³²⁰ Richardson, F. D., and Jeffes, J. H. E., *J. Iron Steel Inst.*, **160** (1948) 261.
- ³²¹ Dean, J. A., (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1982, Table 6.3, pp 6.69 à 6.106.
- ³²² Bénard, J., *Oxydation des métaux*, Chap. 8, Gauthier-Villard, Paris, 1962.
- ³²³ Germer, L. H., R. M. Stern, and McRae, A., Beginning of the oxidation of metals surfaces, *Metals Surfaces : Struct., Energetics Kinet., Papers Joint Seminar*, Metals Park, Ohio, (1962), 287-303.
- ³²⁴ Pilling, N. B., and Bedworth, R. E., Oxidation of metals at high temperature, *J. Inst. Met.*, **29** (1923) 529-583.
- ³²⁵ Vercesi, G. P., Rolewicz, J., and Comninellis, Ch., Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Thermochim. Acta*, **176** (1991), 31-47.
- ³²⁶ Trasatti, S., and Lodi, G., Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure, in S. Trasatti (Ed.), *Electrode of Conductive Metallic Oxides*, Part A, Chap. 7, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp 301-358.
- ³²⁷ Alwitt, R. S., and Vijh, A. K., Procedure for monitoring sodium-tungsten bronze electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 413-414.
- ³²⁸ Vijh, A. K., Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling, *Corros. Sci.*, **11** (1971) 411-417.
- ³²⁹ Wood, G. C., and Pearson, C., Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals, *Corros. Sci.*, **7** (1967) 119-125.
- ³³⁰ Vijh, A. K., Relation between band gaps of oxides and the standard electrode potentials of oxides electrodes, *Electrochim. Acta*, **17** (1972) 91-97.
- ³³¹ Dean, J. A., (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1982, Table 6.3, pp. 6.69 à 6.106.
- ³³² Vijh, A. K., Thermochemical approach to the band gaps of semiconducting and insulating materials, *J. Mater. Sci.*, **5** (1970) 379-384.
- ³³³ Heraeus Elektroden, Platiniertes Titan im kathodischen Korrosionsschutz, PCH-B 32, Heraeus Gmbh, Hanau, 1993, pp. 1-12.
- ³³⁴ Heraeus Elektroden, Protectode[®] Impressed current anodes for cathodic corrosion protection (CCP), HEL-B41, Heraeus Gmbh, Hanau, 1994, pp 1-7.
- ³³⁵ Biason Gomes, M. A., Onofre, S., Juanto, S., and de S. Bulhoes, L. O. , Anodization of niobium in sulphuric acidic media, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 1023-1026.

- ³³⁶ Young, L., Steady-state kinetics of formation of anodic oxide films on tantalum in sulphuric acid, *Proc. Roy. Soc. London*, 1960, pp 496-515.
- ³³⁷ Vijh, A. K., Perspectives in Electrochemical Physics, in Conway, B. E., Bockris, J. O'.M., and White, R. E. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry* No. 17, Plenum Press, New York, 1986, pp. 38-83.
- ³³⁸ Kaesche, H., *Die Korrosion des Metalle*, 3rd. ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
- ³³⁹ Frankenthal, R. B., and Kruger, J., *Passivity of Metals*, The Electrochemical Society Inc., Princeton, New Jersey, 1978.
- ³⁴⁰ Adams, R. N., Carbon paste electrodes, *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1576
- ³⁴¹ Olson, C, and Adams, R. N., Carbon paste electrodes application to anodic voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, **22** (1960) 577-582.
- ³⁴² Scher, H., and Zallen, R., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 3759.
- ³⁴³ Tallman, D. E., and Petersen, S. L., Composite electrode for electroanalysis : principles and applications, *Electroanalysis*, **2** (1990) 499-510.
- ³⁴⁴ Warren, H. I., Wemsley, D., and Seto, K., Copper Metallurgy : Practice and Theory, *Inst. Mining Met. branch Meeting*, February 11th, 1975, 1975, pp 53-62.
- ³⁴⁵ Seko, K., *Amer. Chem. Soc. Centennial Meeting*, New York, 1976.
- ³⁴⁶ Antler, M., and Butler, C. A., Degradation mechanism of platinum- and rhodium-coated titanium anodes in the electrolysis of chloride and chloride-chlorate solutions, *J. Electrochem. Technol.*, **5** (1967) 126-130.
- ³⁴⁷ Bennett, J. E., and O'Leary, K. J., U.S. Pat., 3 096 272, 1963.
- ³⁴⁸ Elina, L. M., Gitneva, V. M., and Bystrov, V. I., *Elektrokhimiya*, **11** (1975) 1279.
- ³⁴⁹ Bystrov, V. I., *Elektrokhimiya*, **11** (1975) 1902.
- ³⁵⁰ Kokoulina, D. V., Ivanova, T. V., Kravitskaya, Yu. L., and Kuduyavtseva, Z. I., Charging of ruthenium oxide-titanium oxide electrodes and their actual surface, *Elektrokhimiya*, **13** (1977) 1511-1515.
- ³⁵¹ Kokoulina, D. V., Ivanova, T. V., and Kravitskaya, Yu. L., Oxygen evolution on a ruthenium oxide anode and its relation to anodic deterioration, *Elektrokhimiya*, **14** (1978) 470-474.
- ³⁵² Diquarto, F., Doblhofer, K., and Gerischer, H., *Electrochimica Acta*, **23** (1978) 195.
- ³⁵³ Kuznetzova, E.G., Borisova, T. I., and Veselovskii, V. I., *Elektrokhimiya*, **10** (1968) 167.
- ³⁵⁴ Hine, F., Yasuda, M., Yoshida, T., and Okuda, J., *ECS Meeting*, Abstract 447, Seattle, May 15th, 1978.
- ³⁵⁵ Loucka, T., *J. Electroanal. Chem.*, **7** (1977) 211.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de préparer à l'échelle du laboratoire des matériaux utilisables pour la fabrication d'anodes industrielles présentant une longévité suffisante pour être économiquement exploitables. La démarche adaptée a été essentiellement orientée vers l'élaboration d'anodes à dégagement d'oxygène en milieu aqueux acide pour lesquelles existe un besoin important.

Dans le souci d'assurer une large assise à ce travail, une base de données sur les matériaux d'anodes, ainsi que sur leur élaboration, a d'abord été constituée. L'analyse des problèmes à résoudre, conduite à partir de la bibliographie, a orienté la recherche vers l'élaboration d'un matériau composite plutôt que l'amélioration des performances des anodes commerciales (anodes stables en dimensions ou DSA[®]) qui sont fréquemment du type Ti/Ta₂O₅—IrO₂. La couche active de ces électrodes est préparée par traitement thermique d'un précurseur et sa structure microscopique, qui est caractérisée par une grande porosité et de nombreuses craquelures, révèle le rôle fondamental joué par la nature du substrat. Réputé pour sa bonne tenue à la corrosion, le titane qui est très disponible et relativement peu onéreux est exclusivement utilisé comme substrat constitutif des anodes à oxygène actuellement commercialisées. Or les performances de longévité de ces anodes ne sont pas satisfaisantes.

D'autre part, l'analyse bibliographique a révélé que dans la famille des métaux réfractaires, le tantale présente une résistance exceptionnelle à la corrosion en milieu agressif. De nombreux essais prouvent sa supériorité par rapport au titane; toutefois, le coût élevé du tantale a empêché jusqu'à présent son développement comme substrat d'électrode. Ces deux points ont amené à considérer l'emploi d'électrodes constituées d'une couche mince de tantale déposé par voie électrochimique en milieu de sels fondus. Parallèlement à cette voie de recherche, l'emploi du titane, qui constitue une référence, et certains de ses alliages et d'autres métaux réfractaires a été envisagé dans un but comparatif.

Les échantillons préparés à partir de ces substrats ont été soumis à divers essais de caractérisation (e.g. grandeurs cinétiques, charge surfacique) et de durée de vie dans le cas du dégagement d'oxygène dans des conditions accélérées.

Les premiers essais ont été réalisés dans le but de tester l'ensemble des techniques sur des anodes classiques du type $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ élaborées à partir d'un mélange de précurseurs $\text{TaCl}_5\text{—H}_2\text{IrCl}_6$; ils ont confirmé les faibles durées de vie de ces anodes pour le dégagement d'oxygène en milieu acide (durée de vie normalisée : $\Delta t = 1 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$). L'utilisation de certains alliages de titane permet d'améliorer la durée de vie de ce type d'électrode ($\Delta t = 7 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$) en raison de leur meilleure résistance à la corrosion en milieu acide. Les résultats obtenus à partir d'un substrat de tantale recouvert du mélange d'oxydes électrocatalytiques $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ montrent une amélioration beaucoup plus nette de la durée de vie ($\Delta t = 10 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$). Cependant, un certain manque de reproductibilité des performances, résultant de l'oxydation par voie sèche du tantale lors de la calcination, a conduit à la recherche d'un précurseur thermiquement plus réactif que le mélange $\text{TaCl}_5\text{—H}_2\text{IrCl}_6$.

L'application de techniques d'analyse thermique sur divers composés commerciaux de l'iridium a permis de retenir le tétrachlorure d'iridium IrCl_4 comme précurseur.

Son utilisation à des températures de thermolyse et calcination plus basses que pour le précurseur précédent, a permis la préparation d'électrodes constituées d'un dépôt d'oxyde d'iridium IrO_2 sur du tantale massif ou déposé en couche mince par électrochimie ignée. Les durées de vie atteintes avec ces électrodes sont les plus longues ($\Delta t = 40 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$) observées jusqu'à présent avec les conditions de test accéléré dans l'acide sulfurique 30% à 353K.

En revanche, les durées de vie des anodes préparées à partir d'un substrat de zirconium, de hafnium et de niobium n'ont jamais dépassé une durée de vie normalisée de $0.1 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$.

Les anodes du type Ta/IrO_2 et $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—IrO}_2$ soumises à l'essai de durée de vie accéléré en présence de composés organiques ont montré que le processus de désactivation de l'électrode semble relativement indépendant de la nature du substrat.

L'analyse du processus de désactivation des anodes sur la base d'une recherche bibliographique a permis d'isoler trois facteurs prédominants lors de la désactivation des anodes : (i) l'oxydation sèche du substrat lors de la calcination des premières couches de précurseurs, ceci est vérifié dans le cas d'un substrat de tantale et de niobium, (ii) la résistance à la polarisation anodique élevée du substrat et la faculté de résister au claquage diélectrique de l'oxyde protecteur, (iii) la stabilité chimique de l'oxyde valve qui se développe à la surface du substrat.

Au vu des résultats obtenus, il est possible d'envisager les perspectives suivantes pour l'avenir du projet :

(i) l'étude des mécanismes physico-chimiques intervenant dans la thermolyse du précurseur afin de connaître la provenance des atomes d'oxygènes incorporés dans l'oxyde électrocatalytique final. Cette étude pourrait être effectuée par un marquage isotopique du solvant grâce à l'isotope stable ^{18}O . Parallèlement à cette étude, il serait intéressant d'effectuer le traitement thermique sous une atmosphère de composition contrôlée pour élaborer les anodes. Ceci permettrait alors d'envisager la réalisation d'anodes à partir d'un substrat de niobium.

(ii) La recherche de composés organométalliques d'iridium susceptibles d'être calcinés à plus basse température que IrCl_4 .

(iii) La mise au point d'une technique permettant de déposer une couche mince de tantale sur un substrat de zirconium permettrait d'envisager la réalisation d'anodes DSA[®] de type bipolaire, comme par exemple $(-)\text{IrO}_2 / \text{Zr} / \text{Ta} / \text{IrO}_2 (+)$.

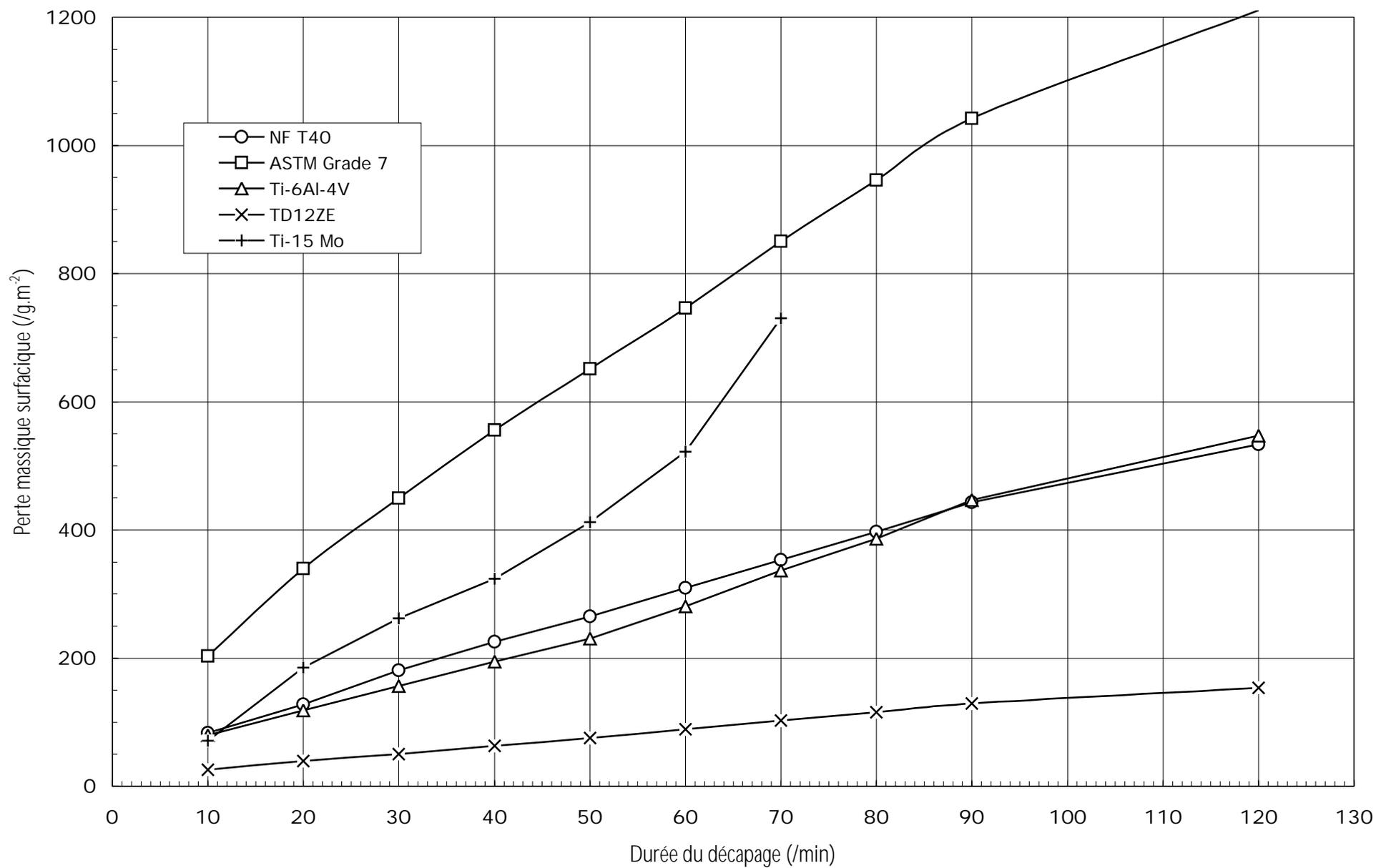
(iv) La recherche et le test de nouveaux matériaux comme substrat d'anodes. A titre d'exemple, il est possible de citer : les alliages de métaux de structure amorphe obtenus par refroidissement ultra-rapide (*melt spinning*), les céramiques conductrices, les alliages de métaux réfractaires et d'iridium.

(v) La recherche d'une technique susceptible de permettre le dépôt simultané de la couche mince de tantale et de catalyseur.

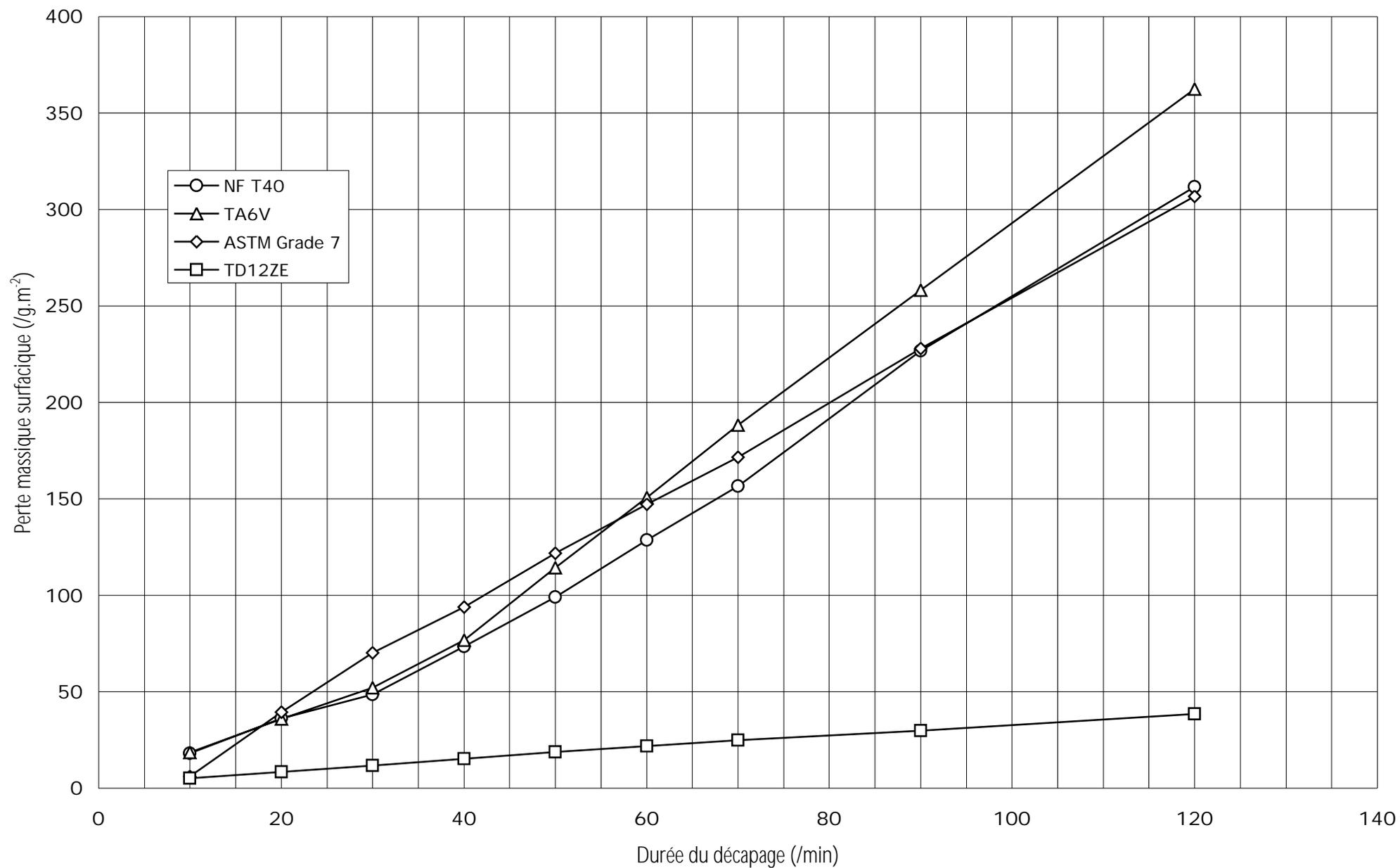
Certains de ces points constituent les axes privilégiés de la poursuite de ce programme de recherches.

Annexes

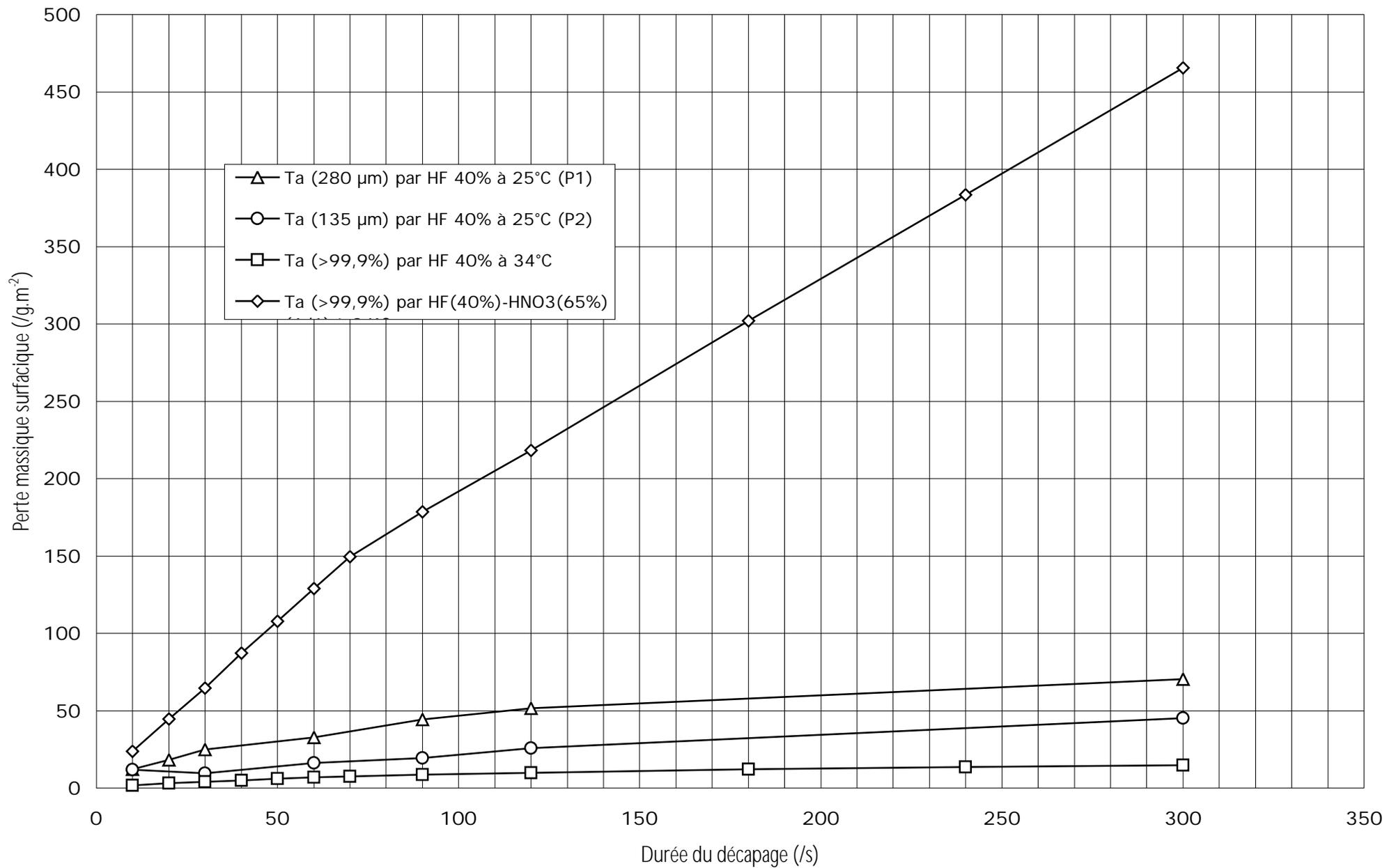
Décapage du titane et de ses alliages par HCl 37% (Éb.)



Décapage du titane et de ses alliages par H₂SO₄ 30% (Éb.)



Décapage du tantale dans divers milieux



Élaboration d'anodes stables en dimension du type métal/tantale/oxyde electrocatalytique, pour le dégagement d'oxygène en milieu acide.

De nombreux procédés électrochimiques nécessitent la mise en oeuvre d'anodes à dégagement d'oxygène en milieu acide. Ces électrodes fonctionnent dans des conditions très sévères en raison du potentiel élevé et de l'acidité du milieu. Les anodes industrielles utilisées aujourd'hui sont constituées d'un substrat de titane recouvert d'un oxyde métallique ou d'un mélange d'oxydes métalliques aux propriétés électrocatalytiques; elles sont souvent du type $Ti/Ta_2O_5-IrO_2$. Toutefois, la durée de vie de ces anodes est relativement courte; elles sont en effet soumises à des phénomènes complexes dus à la formation d'une couche isolante de rutile qui réduit la surface conductrice électrocatalytique et qui provoque sa désactivation.

Dans ce travail nous avons entamé l'étude de la recherche de substrats présentant d'une meilleure tenue à la corrosion en vue de remplacer le titane. La première étape de l'étude a consisté à utiliser un substrat de tantale recouvert d'un mélange d'oxydes $Ta_2O_5-IrO_2$ déposés par voie thermique suivant le même protocole que celui utilisé pour le substrat de titane. Des essais normalisés de durée de vie effectués en électrolysant une solution d'acide sulfurique à 30% en masse à la température de 353K sous une densité de courant anodique de 50 kA.m^{-2} ont permis de constater une amélioration de la durée de vie normalisée t : elle passe de 7 à $10 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$ quand on substitue le tantale au titane. La durée de vie normalisée t est définie par le rapport de la durée de vie à la masse surfacique d'oxyde d'iridium déposé sur le substrat. Néanmoins, lors du traitement thermique dans l'air, au cours de la préparation de la couche d'oxydes métalliques, le tantale contrairement au titane a tendance à s'oxyder pour se recouvrir de son oxyde Ta_2O_5 , qui risque d'isoler électriquement le catalyseur. Afin de réduire la température de traitement pour éviter la formation d'une couche de Ta_2O_5 , nous avons recherché un nouveau précurseur. Une étude effectuée par analyse thermique de divers composés d'iridium a permis de retenir le tétrachlorure d'iridium. En raison de sa température de thermolyse très basse, ce composé préserve de l'oxydation le substrat de tantale.

L'utilisation de ce précurseur a conduit à l'élaboration d'anodes dont la durée de vie normalisée atteint $42 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$ (soit 1000 h pour une masse surfacique de 24 g.m^{-2}). Cet excellent comportement du substrat de tantale est attribué à l'absence de corrosion anodique de cet élément en milieu sulfurique à 353K.

Cependant, malgré ces remarquables propriétés, le développement d'un substrat de tantale massif reste d'un coût prohibitif comparée à celui du titane. Par conséquent, la seconde partie du travail a consisté à optimiser le substrat de tantale. La solution proposée est de réaliser un dépôt de tantale sur un substrat métallique ordinaire (cuivre, nickel, acier, etc.) afin de l'utiliser comme substrat à la place du tantale massif. Le dépôt d'une couche de tantale de quelques micromètres d'épaisseur est obtenu par électrolyse en courant continu ou pulsé dans le mélange de sels fondus constitué de fluorure de sodium, fluorure de lithium, et heptafluorotantalate de potassium à 1073K.

Une anode composite formée d'un dépôt de dioxyde d'iridium sur une couche de tantale de 20 micromètres d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier inoxydable a permis d'atteindre une durée de vie de 363 heures pour une masse surfacique de catalyseur de 9 g.m^{-2} , soit une durée de vie normalisée de $40 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$, similaire à celle obtenue avec un substrat en tantale massif.

Une étude exploratoire de l'influence de polluants organiques et minéraux sur la durée de vie de ces anodes est présentée. Une interprétation du phénomène de désactivation de l'anode lors de l'électrolyse est proposée à partir des données acquises.

Optimization of dimensionally stable anode such as metal/tantalum/electrocatalyst oxide, for oxygen evolution in acidic media.

Several electrochemical processes use anodes for evolving oxygen in acidic media. These electrodes work in harsh conditions because of the high potential associated with the electrolyte acidity. Today, the industrial anodes are made from a titanium base metal coated with mixture of oxides with an electrocatalytic activity; as a general rule, the formulation is $Ti/Ta_2O_5-IrO_2$. Nevertheless, the lifetime of these anodes is particularly short; actually, they undergoes complex phenomena with the formation of an insulating rutile layer which reduces the conductive electrocatalytic area and so, leads to the anode desactivation.

In this work the research of another base metals which possess better corrosion resistance than titanium has been made. The first step of this study consists to use tantalum base metal coated with the electrocatalytic mixture of oxides $Ta_2O_5-IrO_2$ produced by calcination according to the same protocole as for titanium. Standardized service life test, achieved by electrolysis of water with sulphuric acid 30% wt. as solute at 353K under an anodic current density of 50 kA.m^{-2} , allows to observe an increase of the lifetime t : the standardized lifetime reaches 7 to $10 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$ when tantalum replace titanium. The standardized lifetime is defined by the lifetime divided by the surface mass density of iridium dioxide coated onto base metal. Nevertheless, during the preparation of the coating by calcination in air, by contrast with titanium, tantalum oxidizes quickly to give an insulating protective oxide Ta_2O_5 . In order to decrease the calcination temperature for avoiding the formation of a the Ta_2O_5 layer, an another precursore has been searched. A thermoanalytical study of several iridium compounds allowed to select iridium tetrachloride. Because of its low thermolysis temperature, this precursor insures a low oxidation rate of the tantalum during thermal treatment.

Thus, the use of iridium tetrachloride leads to the preapration of anodes having a standardized lifetime of $42 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$ (1000 h for a surface mass density of 24 g.m^{-2}). The excellent behavior of tantalum base metal is due to the extra-low anodic dissolution in sulphuric acid at 353K of this metal.

However, in spite of its good properties, tantalum in the solid state is more costly than titanium. Therefore, the second steps consists to optimize the tantalum base metal. The solution consists to prepare a thin tantalum layer deposited onto a common base metal (e.g. copper, nickel, steel, etc.). The thin tantalum coating, of few micrometers thickness, is obtained by direct or pulsed electrolysis in a bath of molten lithium fluoride, sodium fluoride and potassium heptafluorotantalate at 1073K.

A composite anode material made from an iridium dioxide layer coated onto a tantalum thin deposit of 20 micrometers thick electrodeposited onto stainless steel allows to obtain lifetime of 363 h for a catalyst surface mass density of 9 g.m^{-2} , so a standardized lifetime of $40 \text{ h.g}^{-1}.\text{m}^2$, identical to that obtained with solid tantalum.

An explanatory study of the influence of organic and inorganic pollutants on the anode lifetime is proposed. Finally, according to experimental observations, an analysis of the desactivation phenomena during electrolysis is also given.

MOTS—CLES : Tantale — Anode — Oygène — Sels fondus — Électrocatalyse