

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2010 (04.11.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/125252 A2

- (51) Classification internationale des brevets : *B01J 23/42* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2010/000328
- (22) Date de dépôt international : 23 avril 2010 (23.04.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0902054 28 avril 2009 (28.04.2009) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITE PARIS SUD XI [FR/FR]; 15 rue Georges Clémenceau, F-91405 Orsay (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LU, Yu-Wei [FR/FR]; 17, avenue des Fauvettes, F-91400 Orsay (FR).
- (74) Mandataires : NOËL, Chantal et al.; Cabinet Ores, 36, rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée : — sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : CATALYST AND METHOD FOR THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF METHANE

(54) Titre : CATALYSEUR ET PROCEDE D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU METHANE

(57) Abstract : The invention relates to a catalyst, to the use thereof for the electrochemical conversion of methane to methanol and for the direct electrochemical conversion of methane to CO₂. The invention also relates to an electrode, in particular for a fuel cell including such a catalyst, as well as to a method for manufacturing such an electrode. The invention further relates to a fuel cell including said catalyst or said electrode. The catalyst according to the invention includes a platinum precursor (II), and optionally a metal-ion precursor M supported by particles of a heteropolyanion (HPA). The invention can be used in particular in the field of the electrochemical oxidation of methane into methanol or CO₂.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur, son utilisation pour la conversion électrochimique du méthane en méthanol et pour la conversion électrochimique directe du méthane en CO₂. Elle concerne également une électrode, en particulier de pile à combustible comprenant un tel catalyseur ainsi qu'un procédé de fabrication d'une telle électrode. Elle concerne encore une pile à combustible comprenant ce catalyseur ou cette électrode. Le catalyseur de l'invention comprend un précurseur de platine (II), et optionnellement un précurseur d'ion(s) métallique(s) M supporté(s) sur des particules d'un hétéropolyanion HPA. L'invention trouve application dans le domaine de l'oxydation électrochimique du méthane en méthanol ou en CO₂, en particulier.



WO 2010/125252 A2

CATALYSEUR ET PROCÉDÉ D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU METHANE

L'invention concerne un catalyseur, son utilisation pour la conversion électrochimique du méthane en méthanol et pour la conversion électrochimique directe du méthane en CO₂. Elle concerne également une électrode, en particulier de pile à combustible comprenant un tel catalyseur ainsi qu'un procédé de fabrication d'une telle électrode. Elle concerne encore une pile à combustible comprenant ce catalyseur ou cette électrode.

Les piles à combustible permettent de transformer l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. La plus connue des piles à combustible est la pile à hydrogène, c'est-à-dire dans laquelle le combustible est l'hydrogène. Une telle pile utilise une membrane échangeuse de protons comme électrolyte qui limite la température d'utilisation inférieure à 90°C. Elle est actuellement la seule pile à combustible destinée à une application embarquée, c'est-à-dire, où elle peut être transportée, comme pour les automobiles, la production et la cogénération résidentielle ou tertiaire, les piles miniatures à hydrogène pour téléphones portables, ordinateurs portables, caméscopes, etc...

Par ailleurs, comme source d'énergie, le méthane est utilisé en tant que combustible pour des automobiles.

L'utilisation du gaz naturel produit du CO₂ qui est un gaz à effet de serre.

En revanche, l'utilisation de méthane provenant de la fermentation naturelle de végétaux n'augmente pas la quantité de CO₂ dans l'air et respecte donc plus l'environnement.

Le méthane, en provenance de la fermentation naturelle des déchets végétaux, constitue une source d'énergie renouvelable, propre et abondant. C'est le seul combustible naturel facile à obtenir sans aucune transformation avant son utilisation. Cette qualité rend son utilisation intéressante, bien plus que celle d'hydrogène et du méthanol.

Le méthane est une molécule totalement synthétique et son oxydation est difficile à basse température.

Une telle oxydation nécessite l'emploi d'un catalyseur.

Cependant, jusqu'à présent, aucun catalyseur connu ne permet la conversion directe du méthane en CO_2 , et même la conversion du méthane en méthanol par un procédé électrochimique.

On connaît également les hétéropolyanions de la famille de Keggin (par exemple : $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) et de la famille de Dawson (par exemple : $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$) qui sont utilisés comme catalyseurs de réduction électrochimique de H^+ en H_2 et de l'oxygène en H_2O . Ces hétéropolyanions sont également connus pour être des catalyseurs de réduction électrochimique des nitrates et des nitrites en azote.

Cependant, ces catalyseurs ne permettent pas d'oxyder le méthane en méthanol ou même en CO_2 .

De la même façon, les composés du platine de degré d'oxydation II sont connus pour la réduction de H^+ en H_2 ou l'oxydation de H_2 en H^+ par voie électrochimique, ils se transforment très vite en platine de degré d'oxydation zéro. Dans tous les cas, ces catalyseurs sont inactifs, pour l'oxydation du méthane en méthanol ou du méthane en CO_2 .

D'autres catalyseurs tels que le ruthénium, en particulier complexé par des ligands, sont connus pour des réactions d'hydrogénation des molécules organiques. Les composés de Ni de degré d'oxydation II, et les composés de cobalt de degré d'oxydation II, sont connus pour leur utilisation pour la réduction de H^+ en H_2 , le fer de degré d'oxydation II est également connu en tant que catalyseur de réduction de l'oxygène moléculaire, mais ils sont inefficaces pour la conversion du méthane en méthanol ou du méthane en CO_2 .

Les composés de l'ion Ag de degré d'oxydation I, ne sont pas considérés comme des catalyseurs.

L'invention vise à fournir un catalyseur qui permette l'oxydation du méthane en méthanol ou l'oxydation directe du méthane en CO_2 , ce qui permet, dans le cas de la conversion du méthane en CO_2 d'utiliser ce catalyseur, en particulier pour des piles à combustible pour des applications embarquées c'est à dire des applications dans des automobiles, des téléphones portables, des groupes électrogène, des ordinateurs portables, etc... en remplacement des piles à combustible à hydrogène.

A cet effet, l'invention propose un catalyseur caractérisé en ce qu'il comprend un précurseur de platine (II), et optionnellement un précurseur d'ion(s)

métallique(s) M supporté(s) sur des particules d'un hétéropolyanion HPA, et en ce que le précurseur de platine (II) est un précurseur de platine ayant un degré d'oxydation II éventuellement complexé par ligand organique ou inorganique,

- M est un ion métallique choisi parmi Ag^+ , Ru^{2+} , Ni^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} et les mélanges de deux ou plus de ceux-ci,

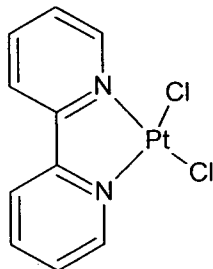
- l'hétéropolyanion HPA est choisi parmi $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

Ces hétéropolyanions sont les plus efficaces des hétéropolyanions parmi $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$.

Dans un premier mode de réalisation, le catalyseur de l'invention ne comprend pas d'ion(s) métallique(s) M.

Dans un second mode de réalisation, le catalyseur de l'invention comprend un (des) ion(s) métallique(s) M.

Dans tous les modes de réalisation du catalyseur de l'invention, le précurseur de platine (II) est choisi parmi le chlorure de platine de formule PtCl_2 , le chlorure de bipyridinoplatinium ((Bipy)PtCl₂) de formule suivante :



et le chlorure de tétraaminoplatinium de formule $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Egalement dans tous les modes de réalisation du catalyseur de l'invention, de préférence le précurseur de platine (II) est le (Bipy)PtCl₂ ou le $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Dans le second mode de réalisation du catalyseur de l'invention, de préférence le précurseur d'ion(s) métallique(s) est un précurseur d'ion Ag^+ .

Toujours dans tous les modes de réalisation de l'invention, l'hétéropolyanion HPA préféré est $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

L'invention propose aussi l'utilisation du catalyseur de l'invention selon ces deux modes de réalisation, pour la conversion du méthane en méthanol.

L'invention propose également l'utilisation du catalyseur de l'invention selon le second mode de réalisation pour la conversion directe du méthane en CO₂.

5 L'invention propose encore une électrode, en particulier pour pile à combustible, caractérisée en ce qu'elle comprend un support en un matériau conducteur électronique sur au moins une surface duquel un catalyseur de l'invention selon le second mode de réalisation est déposé.

De préférence, le matériau conducteur électronique est choisi parmi du carbone vitreux massif, un tissu de carbone, un feutre de carbone et une éponge de
10 titane métallique.

L'invention propose également un procédé de fabrication d'une électrode selon l'invention caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 15 (a) mise en solution d'un hétéropolyanion HPA choisi parmi H₄SiW₁₂O₄₀ et K₆P₂W₁₈O₆₂ dans un solvant choisi parmi un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄, un mélange d'alcools linéaires ou ramifiés en C₁ à C₄, et un mélange d'eau et d'au moins un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄,
- 20 (b) dépôt de la solution obtenue à l'étape (a) sur au moins une surface d'un support en un matériau conducteur électronique,
- (c) évaporation du solvant de la solution déposée à l'étape (b) ,
- (d) pulvérisation, sur la surface recouverte d'hétéropolyanion obtenu à l'étape (c), d'une solution comprenant un précurseur de platine de degré d'oxydation II, éventuellement complexé par un ligand
25 organique, ou inorganique, et un précurseur d'ion(s) métallique(s) M choisi(s) parmi Ag⁺, Ru²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ et les mélanges de deux ou plus de ceux-ci, dans un solvant choisi parmi de l'eau, un mélange d'eau et d'au moins un alcool en C₁ à C₄ linéaire ou ramifié, et un mélange d'alcools en C₁ à C₄ linéaires ou ramifiés,
- (e) évaporation du solvant de la solution pulvérisée à l'étape (d).
- 30 De préférence, à l'étape (a) et à l'étape (c) le solvant est l'isopropanol.

Egalement de préférence le matériau conducteur électronique est choisi parmi du carbone vitreux massif, un feutre ou un tissu de carbone et une éponge de titane métallique.

Toujours de préférence, le précurseur de platine de degré d'oxydation II est choisi parmi PtCl_2 , $(\text{Bipy})\text{PtCl}_2$ et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Plus préférablement, le précurseur de platine de degré d'oxydation II est choisi parmi le $(\text{Bipy})\text{PtCl}_2$ et le $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Encore de préférence, le précurseur d'ion(s) métallique(s) M est un précurseur d'ion(s) Ag^+ .

Toujours de préférence, l'hétéropolyanion est $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ou $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Egalement de préférence, le matériau conducteur électronique est une éponge de titane métallique ou un feutre ou un tissu de carbone.

L'invention propose aussi un procédé de transformation du méthane en méthanol caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'utilisation d'un catalyseur de l'invention selon le premier mode de réalisation.

L'invention propose également un procédé d'oxydation directe du méthane en CO_2 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mise en contact du méthane CH_4 avec un catalyseur de l'invention selon le second mode de réalisation.

Enfin, l'invention propose une pile à combustible caractérisée en ce qu'elle comprend un catalyseur de l'invention selon le second mode de réalisation ou une électrode selon l'invention ou une électrode obtenue par le procédé selon l'invention.

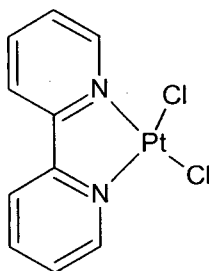
L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description explicative qui suit.

Le catalyseur selon l'invention est un catalyseur constitué d'un support, lui-même constitué de particules d'un hétéropolyanion, noté HPA, de la famille de Keggin ou de Dawson, sur lequel des particules d'un précurseur de platine de degré d'oxydation II, et optionnellement un précurseur d'ion(s) métallique(s) M sont déposés.

L'hétéropolyanion de Keggin a la formule $H_4SiW_{12}O_{40}$ et l'hétéropolyanion de Dawson a la formule $K_6P_2W_{18}O_{62}$.

Ainsi, dans un premier mode de mise œuvre, le catalyseur de l'invention est constitué du support hétéropolyanion de Keggin ou de Dawson sur lequel est déposé du platine de degré d'oxydation II, noté également Pt(II) ou platine (II). Ces notations représentent aussi bien un précurseur dans lequel le platine a le degré d'oxydation II sous forme de sel, qu'un précurseur dans lequel le platine est complexé par un ou plusieurs ligands.

Dans l'invention, on préfère utiliser, en tant que précurseur de platine de degré d'oxydation II, le chlorure de platine, de formule $PtCl_2$, ou le chlorure de tétraaminoplatinium de formule $Pt(NH_3)_4Cl_2$, ou encore un complexe de platine qui est le $(Bipy)PtCl_2$ de formule suivante :



Avec le catalyseur de l'invention, le méthane se fixe par liaison sur le platine qui est déposé sur l'hétéropolyanion pour former du méthanol par voie électrochimique.

Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur de l'invention comprend de plus un précurseur d'ion(s) métallique(s) noté(s) M. Ce (ces) ion(s) métallique(s) est (sont) de préférence choisi(s) parmi le(s) ion(s) Ag^+ , Ru^{2+} , Co^{2+} , Ni^+ , Fe^{2+} et les mélanges de deux ou plus de ceux-ci.

On préfère tout particulièrement utiliser des ions Ag^+ pour former le catalyseur de l'invention.

Le nombre d'ions platine (II) et d'ion(s) métallique(s) M dépend de l'hétéropolyanion et de la valence de l'ion métallique. Ainsi, lorsque l'ion métallique est Ag^+ , et que l'hétéropolyanion, HPA, est l'hétéropolyanion de la famille de Keggin, le nombre d'ions Ag^+ déposés est deux fois supérieur au nombre d'ions Pt^{2+} déposés.

En revanche, lorsque l'ion métallique est Ru^{2+} , ou Co^{2+} ou Ni^{2+} ou Fe^{2+} , le nombre de ces ion(s) métallique(s) déposé(s) est égal au nombre d'ion(s) Pt^{2+} déposé(s).

Lorsque l'hétéropolyanion est un hétéropolyanion de Dawson, et que
5 l'ion métallique est Ag^+ , le nombre d'ions Ag^+ déposés sur l'hétéropolyanion est de quatre ions Ag^+ pour un ion Pt^{2+} .

Lorsque l'ion métallique est Ru^{2+} ou Co^{2+} ou Ni^{2+} ou Fe^{2+} , le nombre d'ions métalliques déposés sur l'hétéropolyanion est de deux ions métalliques pour un ion Pt^{2+} .

10 Avec ce second mode de réalisation, qui est un mode de réalisation préféré, du catalyseur de l'invention, on obtient soit la transformation du méthane en méthanol, soit la conversion directe du méthane en CO_2 . Dans cette réaction de conversion directe, le méthane se fixe par liaison sur le platine pour donner le méthanol, le méthanol étant ensuite oxydé par les ions métalliques M pour donner
15 CO_2 .

De préférence, dans cette réaction de conversion directe du méthane en CO_2 , on utilise des ions métalliques Pt^{2+} et des ions métalliques tels que définis ci-dessus et en tant que support un hétéropolyanion de Dawson qui a une réactivité plus forte que l'hétéropolyanion de Keggin. Cependant, l'hétéropolyanion de Dawson est
20 insoluble dans l'alcool, ce qui le rend plus difficile à mettre en œuvre dans une pile à combustible. C'est pourquoi, dans certains cas, il peut être préférable d'utiliser l'hétéropolyanion de Keggin qui a une réactivité plus faible mais qui est plus facile à mettre en solution car soluble dans un alcool.

Le catalyseur de l'invention permet d'utiliser très peu de platine, ce
25 qui est encore un de ses avantages.

En effet, des quantités déposées de deux microgrammes par centimètre carré de surface de l'hétéropolyanion sont suffisantes pour obtenir le catalyseur de l'invention, selon le premier ou selon le second mode de réalisation.

La quantité de platine utilisée est de un ion Pt II pour 50 à 100 ions
30 de HPA. Plus il y a du platine, plus la réaction d'oxydation est rapide. Si ce rapport est inférieur à 10, l'oxydation partielle du CH_4 est favorisée.

Quant à la quantité d'ions métalliques déposés, elle peut varier suivant le degré d'oxydation de ces ions. L'ion métallique sert à conserver la couche de l'hétéropolyanion. Il s'échange avec les contre-ions de l'HPA jusqu'à la neutralité totale des charges portées de l'HPA.

5 Ainsi, le catalyseur selon le second mode de réalisation de l'invention est particulièrement utile pour la fabrication d'une électrode, en particulier d'une pile à combustible. Cette électrode est constituée d'un support en un matériau conducteur électronique sur au moins une surface duquel un catalyseur selon l'invention est déposé.

10 Le matériau conducteur électronique préféré est choisi parmi le carbone vitreux massif, un tissu de carbone, un feutre de carbone et une éponge de titane métallique.

De préférence, pour une utilisation en tant qu'électrode de pile à combustible, le support en matériau conducteur électronique préféré est une éponge de
15 titane métallique.

Cependant, un feutre de carbone ou un tissu de carbone sont également préférés.

L'électrode selon l'invention, en particulier pour pile à combustible, peut être fabriquée par un procédé qui comprend les étapes de mise en solution de
20 l'hétéropolyanion dans un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄, ou dans un mélange d'alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄, ou encore dans un mélange d'eau et d'au moins un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄, de l'hétéropolyanion choisi.

De préférence, on utilisera, comme solvant, de l'isopropanol.

25 Puis la solution obtenue est déposée, par exemple par pulvérisation, sur au moins une surface d'un support en matériau conducteur électronique et le solvant est évaporé, le solvant est avantageusement évaporé librement à température ambiante.

De préférence, le support en un matériau conducteur électronique est du carbone vitreux massif ou des tissus ou des feutres de carbone vitreux. Le plus
30 préférablement, le support est une éponge de titane métallique.

Puis, une solution composée du précurseur de platine de degré d'oxydation II, de préférence PtCl₂, ou (Bipy)PtCl₂ ou Pt(NH₃)₄Cl₂, et éventuellement

de(s) l'ion(s) métallique(s) M choisi parmi Ag^+ , Ru^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} dans un solvant est pulvérisée sur la surface du support en un matériau conducteur électronique recouvert de l'hétéropolyanion HPA. Le solvant du précurseur de platine (II), et éventuellement de(s) l'ion(s) métallique(s) M est choisi parmi l'eau ou un mélange
5 d'eau et d'au moins un alcool en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié, un alcool en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié, ou un mélange de deux ou plus alcools en C_1 à C_4 linéaires ou ramifiés

De préférence, ce solvant est l'isopropanol, c'est-à-dire le même solvant que celui ayant servi à solubiliser l'hétéropolyanion HPA.

10 Ce solvant est ensuite évaporé, avantageusement librement à l'air à la température ambiante.

Bien entendu, comme le reconnaîtra l'homme de l'art, la surface du matériau conducteur électronique doit être parfaitement propre pour éviter toute contamination du ou des catalyseurs.

15 De préférence, on utilisera, en tant que précurseur du platine de degré d'oxydation II, le PtCl_2 , le $(\text{Bipy})\text{PtCl}_2$ ou le $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Lorsqu'un (des) ion(s) métallique(s) est (sont) de plus présent(s) dans le catalyseur de l'invention, cet (ces) ion(s) métallique(s) est (sont) de préférence des ions Ag^+ .

20 Quant à l'hétéropolyanion HPA, il est également, comme pour le catalyseur de l'invention, de préférence un hétéropolyanion de la famille de Dawson ou de Keggin.

L'invention propose encore une pile à combustible qui comprend un catalyseur selon l'invention tel que décrit ci-dessus, ou une électrode selon l'invention
25 telle que décrite ci-dessus, ou une électrode obtenue par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

Le catalyseur de l'invention, ou l'électrode de l'invention ou l'électrode obtenue par le procédé de l'invention, lorsque le catalyseur ne comprend pas d'ion(s) métallique(s) M, est particulièrement destiné à la mise en œuvre d'un
30 procédé de transformation du méthane en méthanol.

Lorsque le catalyseur de l'invention, ou lorsque l'électrode de l'invention ou lorsque l'électrode obtenue par le procédé de l'invention comprenant ce

catalyseur, est un catalyseur dans lequel un (des) ion(s) métallique(s) M est (sont) présent(s), de préférence, ce catalyseur et cette électrode sont particulièrement appropriés pour la mise en œuvre d'un procédé d'oxydation directe du méthane en CO₂, en particulier lorsque le(s) ion(s) métallique(s) est (sont) Ag⁺.

5 L'invention concerne également tous dispositifs, en particulier mobiles, qui comprendraient une pile à combustible selon l'invention ou qui utiliserait un catalyseur ou une électrode selon l'invention ou une électrode obtenue par le procédé selon l'invention.

De tels dispositifs, à titre d'exemples, sont des automobiles, des
10 téléphones portables ou des ordinateurs portables ou encore des groupes électrogènes.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemple purement illustratif et non limitatif, plusieurs exemples de réalisation.

Exemple 1 :

15 Préparation d'une électrode pour étude analytique de l'oxydation du méthane.

Deux μL d'une solution d'un hétéropolyanion de Keggin (H₄SiW₁₂O₄₀) à une concentration de 10mg par mL dans de l'isopropanol ou d'un hétéropolyanion de Dawson (K₆P₂W₁₈O₆₂) à une concentration de 5mg par mL dans
20 de l'eau-isopropanol sont déposés sur une surface polie de carbone vitreux de 3 millimètres de diamètre. Après évaporation du solvant isopropanol, 2 μL d'un mélange comprenant un précurseur d'ions platine de degré d'oxydation II ici (PtCl₂, Pt(Bipy)Cl₂ ou Pt(NH₃)₄Cl₂) à une concentration de $2 \cdot 10^{-5}$ M et un précurseur d'ions métalliques Ag⁺ sous la forme de AgNO₃ à une concentration 0,08M sont déposés. Le
25 solvant utilisé est de l'eau ou mélange l'eau-isopropanol. Ce solvant est ensuite évaporé. Sous la lumière de Néon, on voit une aréole colorée de plusieurs couleurs quand le film est mince avec H₄SiW₁₂O₄₀ ou blanchâtre avec K₆P₂W₁₈O₆₂

Exemple 2 :

30 Test de l'électrode obtenue à l'exemple 1 pour la conversion directe du méthane en CO₂.

L'électrode obtenue à l'exemple 1 est plongée dans une solution tampon pH 3 de Na₂SO₄/H₂SO₄ et cyclée entre 0,9 et 1,7 volt par rapport à une

électrode au calomel saturé (ECS) sous argon jusqu'à ce que le courant se stabilise. Il faut environ 30 minutes à 1 heure. Puis la solution est saturée par diffusion de méthane à la surface. La saturation est lente. La catalyse peut durer plus de 3 heures.

5 Ce test est effectué à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre 15°C et 25°C.

Exemple 3 :

Préparation d'une électrode de grande surface avec le catalyseur selon l'invention.

10 Une solution d'un hétéropolyanion de Keggin ($H_4SiW_{12}O_{40}$) à une concentration de 10mg par mL dans de l'isopropanol ou d'un hétéropolyanion de Dawson ($K_6P_2W_{18}O_{62}$) à une concentration de 5mg par mL dans de l'eau-isopropanol est pulvérisée sur une surface de carbone vitreux poli de $3cm^2$.

15 L'isopropanol est évaporé puis un mélange du précurseur de platine de degré d'oxydation II à une concentration $2.10^{-5}M$ et du précurseur d'ions métalliques Ag^+ à une concentration $8.10^{-2} M$ est projeté sur la surface de carbone vitreux sur laquelle l'hétéropolyanion a été déposé.

Le solvant, qui est également ici l'eau-isopropanol, est ensuite évaporé.

20 Exemple 4 :

Test de l'électrode de l'exemple 3 pour la conversion directe du méthane en CO_2 .

25 L'électrode obtenue à l'exemple 3 est immergée dans le compartiment d'une cellule à deux compartiments remplis de solution tampon pH 3 de Na_2SO_4 0,1M. L'autre compartiment de la cellule comprend une électrode en platine massif. Dès le contact du méthane avec le catalyseur, la différence de potentiel entre l'électrode de platine massif (pôle positif) et l'électrode selon l'invention (pôle négatif) croît jusqu'à 0,4 volt, ce qui montre bien la fixation du CH_4 sur le catalyseur.

30 **Tableau 1** : Différence de potentiel entre le pôle positif (Pt) et le pôle négatif (CV sans ou avec le catalyseur PtM(HPA))

	Sans	Avec

Air	0,350V	0,151V
Ar	0,432V	0,152V
CH4	0,432 V	0,428V

Conditions expérimentales : 0,1M Na₂SO₄/H₂SO₄ pH 3, ECS, Pt, M=Ag, HPA = H₄SiW₁₂O₄₀.

Si les deux électrodes sont reliées par un conducteur en cuivre et un ampèremètre en série, un courant faible circule dans la cellule. La présence de CO₂ dans la solution (détecté par CPG-SM) confirme la conversion directe du méthane en CO₂.

Là encore, ce test est réalisé à température ambiante.

Exemple 5 : Préparation d'une électrode pour la pile à combustible au méthane

Sur une éponge de titane de 25cm², 1 mL d'une solution d'un hétéropolyanion de Keggin (H₄SiW₁₂O₄₀) à une concentration de 10mg par mL dans de l'isopropanol ou d'un hétéropolyanion de Dawson (K₆P₂W₁₈O₆₂) à une concentration de 5mg par mL dans de l'eau-isopropanol est projetée. L'isopropanol est évaporé. Puis une solution contenant 0,1 mL d'une solution contenant des ions platines de degré d'oxydation II à une concentration 10⁻⁴M ajoutés sous la forme du précurseur, PtCl₂, Pt(Bipy)Cl₂ ou Pt(NH₃)₄Cl₂, et 0,1 mL d'une solution contenant des ions métalliques Ag⁺ à une concentration de 10⁻¹ M, dans 0,3 mL d'isopropanol est déposé sur la surface de la mousse de titane recouverte de l'hétéropolyanion.

Cette électrode est montée dans une pile à combustible à hydrogène. Cette pile, bien que n'ayant pas de sortie pour l'évacuation du CO₂ produit par la combustion du méthane, après une période d'induction, est opérationnelle. L'intensité de courant à circuit fermé reste stable durant plus de 5 minutes puis elle diminue lentement jusqu'à l'arrêt dû au CO₂ cumulé dans la pile. La performance n'a pas pu être déterminée dans ces conditions.

Cet exemple montre que le catalyseur de l'invention et l'électrode de l'invention peuvent être utilisés dans une pile à combustible fonctionnant au méthane à température ambiante.

De manière générale, les exemples ci-dessus montrent que le catalyseur de l'invention permet la conversion du méthane en méthanol ou en CO₂.

Des tests réalisés à 80°C montrent que le catalyseur de l'invention est stable à cette température et permet toujours de réaliser la conversion du méthane en méthanol ou en CO₂.

5

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur caractérisé en ce qu'il comprend un précurseur de platine (II), et optionnellement un précurseur d'ion(s) métallique(s) M supporté(s) sur des particules d'un hétéropolyanion HPA,

5 des particules d'un hétéropolyanion HPA,

et en ce que :

le précurseur de platine (II) est un précurseur de platine ayant un degré d'oxydation 2+, éventuellement complexé par ligand organique ou inorganique,

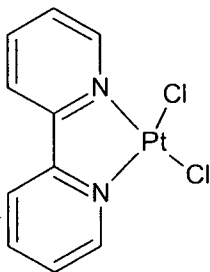
- M est un ion métallique choisi parmi Ag^+ , Ru^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} et les mélanges de deux ou plus de ceux-ci,

- l'hétéropolyanion HPA est choisi parmi $H_4SiW_{12}O_{40}$ et $K_6P_2W_{18}O_{62}$.

2. Catalyseur selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'ion(s) métallique(s) M.

3. Catalyseur selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un ion métallique M.

4. Catalyseur selon la revendication 1 caractérisé en ce que le précurseur de platine (II) est choisi parmi le chlorure de platine de formule $PtCl_2$, le chlorure de bipyridinoplatinium, $(Bipy)PtCl_2$, de formule suivante :



20

et le chlorure de tétraaminoplatinium de formule $Pt(NH_3)_4Cl_2$.

5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le précurseur de platine (II) est le $(Bipy)PtCl_2$ ou le $Pt(NH_3)_4Cl_2$.

6. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5 caractérisé en ce que le précurseur d'ion(s) métallique(s) est un précurseur d' Ag^+ .

7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'hétéropolyanion HPA est $K_6P_2W_{18}O_{62}$.

8. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la conversion du méthane en méthanol.

9. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 7 pour la conversion du méthane en CO₂.

5 10. Electrode, en particulier de pile à combustible, caractérisée en ce qu'elle comprend un support en un matériau conducteur électronique sur au moins une surface duquel un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 7 est déposé.

10 11. Electrode selon la revendication 10 caractérisée en ce que le matériau conducteur électronique est choisi parmi du carbone vitreux massif, un tissu de carbone vitreux, un feutre de carbone vitreux et une éponge de titane métallique.

12. Procédé de fabrication de l'électrode selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 15 (a) mise en solution d'un hétéropolyanion HPA choisi parmi H₄SiW₁₂O₄₀ et K₆P₂W₁₈O₆₂ dans un solvant choisi parmi un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄, un mélange d'alcools linéaires ou ramifiés en C₁ à C₄, et un mélange d'eau et d'au moins un alcool linéaire ou ramifié en C₁ à C₄,
- 20 (b) dépôt de la solution obtenue à l'étape (a) sur au moins une surface d'un support en un matériau conducteur électronique,
- (c) évaporation du solvant de la solution déposée à l'étape (b),
- (d) pulvérisation, sur la surface revêtue d'hétéropolyanion obtenue à l'étape (c) d'une solution comprenant un précurseur de platine de degré d'oxydation II, éventuellement complexé par un ligand
- 25 organique ou inorganique, et un précurseur d'ion(s) métallique(s) M choisi(s) parmi Ag⁺, Ru²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ et les mélanges de deux ou plus de ceux-ci, dans un solvant choisi parmi de l'eau, un mélange d'eau et d'au moins un alcool en C₁ à C₄ linéaire ou ramifié, un alcool en C₁ à C₄ linéaire ou ramifié et un mélange
- 30 d'alcools en C₁ à C₄ linéaires ou ramifiés, et
- (e) évaporation du solvant de la solution pulvérisée à l'étape (d).

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'à l'étape (a) et à l'étape (c) le solvant est l'isopropanol.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13 caractérisé en ce que le matériau conducteur électronique est choisi parmi du carbone vitreux massif, un feutre de carbone, un tissu de carbone et une éponge de titane métallique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 caractérisé en ce que le précurseur de platine de degré d'oxydation II est choisi parmi PtCl_2 , $(\text{Bipy})\text{PtCl}_2$ et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que le composé de platine de degré d'oxydation II est choisi parmi $(\text{Bipy})\text{PtCl}_2$ et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 caractérisé en ce que le(s) ion(s) métallique(s) M du précurseur d'ion(s) métallique(s) est (sont) Ag^+ .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17 caractérisé en ce que l'hétéropolyanion est $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 caractérisé en ce que le matériau conducteur électronique est une éponge de titane métallique ou un feutre ou un tissu de carbone.

20. Procédé de transformation du méthane en méthanol caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 4 à 5 et 7.

21. Procédé d'oxydation directe du méthane en CO_2 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mise en contact du CH_4 avec un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 7.

22. Pile à combustible caractérisée en ce qu'elle comprend un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 7 ou une électrode selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, ou une électrode obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19.