

⑤④ Électrode comprenant un revêtement composite et procédé de fabrication associé.

②② Date de dépôt : 15.04.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *UNIVERSITE GRENOBLE ALPES
Etablissement public national à caractère scientifique
culturel et professionnel —FR et CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement
public national à caractère administratif — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 20.10.23 Bulletin 23/42.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 07.03.25 Bulletin 25/10.

⑦② Inventeur(s) : DAUTREPPE Baptiste, COLLOMB
Marie-Noëlle et FORTAGE Jérôme.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : *UNIVERSITE GRENOBLE ALPES
Etablissement public national à caractère scientifique
culturel et professionnel, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public
national à caractère administratif.*

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HAUTIER.



Description

Titre de l'invention : Électrode comprenant un revêtement composite et procédé de fabrication associé

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne le domaine des électrodes dont la surface est recouverte par un polymère composite conducteur. Elle trouve pour application particulièrement avantageuse le domaine de l'électrocatalyse de réactions chimiques, et plus particulièrement l'oxydation électrocatalytique de l'eau.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- [0002] Depuis des décennies, les micro- et nanoparticules inorganiques ont fait l'objet d'une attention considérable des chercheurs et de l'industrie en raison de l'amélioration des performances catalytiques par rapport aux catalyseurs hétérogènes traditionnels et d'une séparation plus facile des molécules cibles par rapport aux catalyseurs homogènes.
- [0003] Les procédés de fabrication des micro- et nanoparticules sont nombreux. Ces particules peuvent en effet être préparées par voie physique, chimique ou mécanique bien que ces procédés présentent souvent un coût élevé de fabrication. Une autre limitation est leur faible stabilité au cours de la catalyse en raison du phénomène d'aggrégation qui conduit à une diminution voir à une perte d'activité. L'immobilisation de ces particules à la surface d'une électrode afin de catalyser des réactions par voie électrochimique représente en outre une difficulté supplémentaire.
- [0004] Pour surmonter cela, une approche consiste à immobiliser ces particules dans un revêtement à base de polymère. Cette approche facilite le contrôle de la morphologie des particules, ainsi que leur protection vis à vis des phénomènes de dégradation comme l'aggrégation et la corrosion. De nombreux revêtements composites existent aujourd'hui. (Shifrina, Z. B. et al., *Role of polymer structures in catalysis by transition metal and metal oxide nanoparticle composites*, Chemical Reviews, 2019, 120(2), 1350-1396).
- [0005] Il est notamment connu du document Boudissa, Nouredine, et al. "*Synthesis of Manganese Dioxide by Mn²⁺ Complexation and Electro-Oxidation in Polypyrrole Benzoic Acid Films.*" *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, pages 1-6, une électrode revêtue d'un revêtement composite de polypyrrole de formule chimique [4-(pyrrol-1-yl méthyl) acide benzoïque] et de particules d'oxyde métallique de formule MnO₂. Les unités monomères portant un groupement acide carboxylique permettent de stabiliser les ions métalliques d'une solution par complexation, ce qui permet de fiabiliser la quantité d'ions métalliques in-

corporée dans le film pour la formation des particules d'oxyde par électro-oxydation.

[0006] En pratique, les solutions existantes restent limitées pour l'obtention d'électrodes performantes tout en conciliant les enjeux économiques, géopolitiques et environnementaux actuels. En effet, les métaux utilisés dans ces particules d'oxyde métallique sont des ressources rares et de plus en plus stratégiques. Leur extraction est en outre coûteuse et généralement polluante.

[0007] Il existe donc un besoin pour proposer une électrode améliorée notamment en termes de ressources, d'environnement et de coût, tout en conservant une activité électrocatalytique satisfaisante.

[0008] Les autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à l'examen de la description suivante et des dessins d'accompagnement. Il est entendu que d'autres avantages peuvent être incorporés.

RESUME

[0009] Pour atteindre cet objectif, selon un premier aspect on prévoit une électrode comprenant un corps recouvert au moins en partie par un revêtement composite. Le revêtement composite comprend :

- un polymère polypyrrole ou ses dérivés comprenant des unités monomères pyrroles présentant une chaîne latérale, la chaîne latérale comprenant au moins un groupement carboxylate,
- des particules d'oxyde métallique à base d'au moins un métal.

[0010] Le revêtement comprend une quantité de l'au moins un métal de l'oxyde métallique inférieure ou égale à 7 mmol/cm³ par groupement carboxylate des unités monomères pyrroles.

[0011] Ainsi, la quantité de métal dans le revêtement est limitée. La quantité de 7 mmol/cm³ est équivalente à une quantité de 245 nmol/cm². Lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence de façon surprenante que cette quantité permettait d'obtenir une activité électrocatalytique suffisante. L'électrode se démarque ainsi des solutions existantes mettant en œuvre des quantités supérieures de métal, pour augmenter les performances des électrodes.

[0012] À titre d'exemple comparatif, actuellement à l'échelle industrielle, la quantité de catalyseur métallique utilisée dans des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (communément abrégé PEM, de l'anglais *Proton Exchange Membrane*) en milieu acide est de l'ordre de 5 à 10 mg/cm². D'un point de vue économique, environnemental et géopolitique, les objectifs annoncés par l'IRENA (*International Renewable Energy Agency*) à l'horizon 2050 sont de passer à 0,2 mg/cm² (200 µg/cm²) soit 1025 nmol/cm² de catalyseurs, tout en conservant des activités électrocatalytiques permettant de répondre aux attentes du marché. L'électrode selon cet aspect dépasse ces objectifs avec une quantité de métal de l'ordre du µg/cm² (et notamment entre 3 et 10 µg/cm²,

soit entre 50 et 180 nmol/cm² selon la nature du métal). L'électrode est donc améliorée notamment en termes de ressources, d'environnement et de coût, tout en conservant une activité électrocatalytique satisfaisante.

- [0013] Selon un aspect séparable ou combinable, on prévoit une électrode comprenant un corps recouvert au moins en partie par un revêtement composite. Le revêtement comprend :
- un polymère polypyrrole ou ses dérivés comprenant des unités monomères pyrroles présentant une chaîne latérale, la chaîne latérale comprenant au moins un groupement carboxylate,
 - des particules d'oxyde métallique à base d'au moins un métal.
- [0014] Les particules d'oxyde métallique présentent au moins une dimension, de préférence chaque dimension, inférieure ou égale à 2 nm, de préférence inférieure ou égale à 1 nm.
- [0015] Une meilleure répartition dans le film polymère, ainsi qu'une augmentation de la surface d'échange des particules sont obtenues. Cette taille de particules d'oxyde métallique permet donc d'améliorer l'activité électrocatalytique par rapport aux solutions existantes mettant en œuvre des particules de tailles micrométriques. Cette taille est particulièrement avantageuse pour une quantité de métal limitée dans le revêtement, afin d'améliorer l'activité électrocatalytique de l'électrode.
- [0016] Un autre aspect concerne un procédé de fabrication de l'électrode selon l'un des deux aspects précédents et comprenant :
- une fourniture du corps de l'électrode,
 - une électropolymérisation sur le corps de l'électrode d'un polymère comprenant des unités monomères pyrroles présentant une chaîne latérale, la chaîne latérale comprenant au moins un groupement acide carboxylique, de façon à former un revêtement recouvrant au moins en partie le corps,
 - une mise en contact du revêtement avec une solution dite « de complexation » comprenant au moins un ion métallique et un tampon borate et/ou phosphate présentant un pH supérieur ou égal à 5,5, induisant une complexation de l'au moins un ion métallique par l'au moins un groupement carboxylate,
 - après la mise en contact du revêtement avec la solution de complexation induisant la complexation de l'au moins un ion métallique, un rinçage du revêtement,
 - après le rinçage du revêtement, une électro-oxydation des ions métalliques complexés de façon à former des particules d'oxyde métallique.
- [0017] Lors de la complexation, un pH supérieur ou égal à 5,5, permet d'une part de déprotoner quantitativement les groupements carboxyliques en carboxylates afin de faciliter la complexation des ions métalliques. La complexation de l'ion métallique est

ainsi rendue plus reproductible. Par ailleurs, les ions phosphates et/ou borates introduits lors de la complexation à ce pH agissent comme ligands à la périphérie des oxydes de métaux générés lors de l'électro-oxydation. Ces ligands limitent les phénomènes d'agrégation lors de la formation des particules d'oxydes, favorisant une petite taille, une quantité de métal limitée ainsi qu'une dispersion homogène des particules d'oxydes dans le revêtement. Cela diminue en outre la solubilité des particules d'oxydes et améliore la stabilité des particules d'oxyde métallique formées.

[0018] Un autre aspect concerne une utilisation de l'électrode selon les premiers aspects ou de l'électrode fabriquée par le procédé, le précédent aspect pour l'oxydation électrocatalytique de l'eau.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0019] Les buts, objets, ainsi que les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description détaillée d'un mode de réalisation de cette dernière qui est illustré par les dessins d'accompagnement suivants dans lesquels :

[0020] [Fig.1] La [Fig.1] représente un schéma d'électrolyseur comprenant l'électrode selon deux exemples de réalisation.

[0021] [Fig.2] La [Fig.2] représente un exemple du procédé de fabrication de l'électrode.

[0022] [Fig.3A][Fig.3B] Les figures 3A et 3B représentent chacune des cyclovoltampérogrammes de l'activité du revêtement selon plusieurs exemples de réalisation, pour l'oxydation de l'eau à pH 9,2 dans un tampon borate 0,1M.

[0023] [Fig.4] La [Fig.4] représente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un film de polymère et du revêtement selon plusieurs exemples de réalisation.

[0024] [Fig.5] La [Fig.5] représente des images et analyses de microscopie à force atomique d'un film de polymère et du revêtement selon plusieurs exemples de réalisation.

[0025] [Fig.6A][Fig.6B] Les figures 6A et 6B représentent des images en microscopie électronique à transmission (MET) d'un film de polymère et du revêtement selon plusieurs exemples de réalisation.

[0026] [Fig.7] La [Fig.7] représente un graphique de diffusion de rayons X à angle large en incidence rasante (communément désignée en anglais par l'acronyme GiWAXS, pour *Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering*) d'un film de polymère et du revêtement selon un exemple de réalisation.

[0027] [Fig.8A][Fig.8B][Fig.8C][Fig.8D][Fig.8E] Les figures 8A à 8E représente plusieurs ampérogrammes en fonction du temps et cyclovoltampérogrammes de l'activité du revêtement au cours du temps pour l'oxydation de l'eau à pH 9,2, selon plusieurs exemples de réalisation.

[0028] [Fig.9A][Fig.9B] Les figures 9A et 9B représentent des images en microscopie élec-

tronique à balayage (MEB) avec une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (communément désignée par EDX, de l'acronyme *Energy Dispersive X-Ray Analysis*) d'un revêtement selon un exemple de réalisation, à 0h et 65h.

[0029] [Fig.10A][Fig.10B] Les figures 10A et 10B représentent des images en microscopie électronique à balayage avec une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (communément désignée par EDX, de l'acronyme *Energy Dispersive X-Ray Analysis*) d'un revêtement selon un autre exemple de réalisation, à 0h et 60h.

[0030] [Fig.11A][Fig.11B] Les figures 11A et 11B représentent respectivement un ampérogramme en fonction du temps, et un cyclovoltampérogramme de l'activité au cours du temps, du revêtement selon plusieurs exemples de réalisation.

[0031] [Fig.12A][Fig.12B] Les figures 12A et 12B représentent des images en microscopie électronique à balayage avec une analyse EDX d'un revêtement selon un exemple de réalisation, à 0h et 90h.

[0032] Les dessins sont donnés à titre d'exemples et ne sont pas limitatifs de l'invention. Ils constituent des représentations schématiques de principe destinées à faciliter la compréhension de l'invention et ne sont pas nécessairement à l'échelle des applications pratiques. En particulier les dimensions relatives entre le polymère, les ions métalliques, les particules et l'électrode ne sont pas représentatives de la réalité.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

[0033] Avant d'entamer une revue détaillée de modes de réalisation de l'invention, sont énoncées ci-après des caractéristiques optionnelles qui peuvent éventuellement être utilisées en association ou alternativement.

[0034] Selon un exemple, les particules d'oxyde métallique sont à base d'au moins deux métaux différents. L'activité catalytique de l'électrode est ainsi améliorée. Un oxyde bimétallique présente en effet des propriétés catalytiques significativement améliorées, par rapport à une seule espèce métallique. En outre, cela permet aussi de diminuer les coûts de fabrication lorsque le métal additionnel est plus abondant et moins onéreux, comme par exemple le fer.

[0035] Selon un exemple, le métal de l'oxyde métallique est un métal apte à former un ion métallique divalent. Selon un exemple, l'au moins un métal de l'oxyde métallique est choisi parmi le groupe constitué de cobalt, nickel, fer. Ces métaux sont particulièrement adaptés pour l'oxydation électrocatalytique de l'eau. Le fer est en outre un métal peu onéreux tout en permettant d'obtenir une bonne activité catalytique.

[0036] Selon un exemple, la chaîne latérale des unités monomères pyrroles est linéaire. La présence d'une chaîne latérale linéaire entre l'unité pyrrole et le groupement carboxylate améliore la flexibilité du polymère, ce qui influe sur la structure du polymère, sa porosité, notamment par rapport à un polymère dont la chaîne latérale des unités

pyrroles est aromatique. La diffusion des espèces dans le polymère (et notamment les ions métalliques, l'électrolyte, les solvants et/ou gaz) est améliorée. Cela facilite la formation de petites particules d'oxydes de dispersion homogène dans le revêtement composite.

- [0037] Selon un exemple, la chaîne linéaire est insaturée. Selon un exemple, la chaîne latérale est saturée.
- [0038] Selon un exemple, la chaîne latérale comprend uniquement un groupement carboxylate. Cela permet de limiter la taille des particules d'oxydes formées, et notamment d'obtenir une taille inférieure à 1 nm.
- [0039] Selon un exemple, l'au moins un groupement carboxylate présente un pKa supérieur ou égal à 5,5, et de préférence supérieur ou égal à 6. A titre comparatif, le pKa de l'acide benzoïque dans un film de polypyrrole est de sensiblement 5,2. Un pKa supérieur à 5,5 améliore la cinétique de complexation des métaux par le polymère et la stabilité du complexe obtenu. Cela favorise la quantité de métal décrite, la génération de petites particules d'oxydes, et une dispersion homogène de ces particules dans le revêtement.
- [0040] Selon un exemple, la chaîne latérale comprend entre 2 et 10 atomes de carbone, de préférence 5 atomes de carbone. Une chaîne carbonée courte entre l'unité pyrrole et le groupement carboxylate permet d'influencer sur la taille des particules en favorisant l'obtention de très petites particules. En effet, cela permet de limiter les contraintes stériques et électroniques dans le polymère. Inversement, une chaîne longue augmente la porosité du film et favorise le transport de masse des réactifs nécessaires à l'électro-oxydation (transport des ions, du solvant par exemple) mais aussi à la diffusion des gaz (O_2 ou H_2) électro-générés. La gamme décrite permet une longueur de chaîne carbonée favorisant à la fois la génération de petites particules d'oxydes et permettant le transport des réactifs et des gaz dans le revêtement ainsi que le maintien des oxydes métalliques dans le revêtement.
- [0041] Selon un exemple, la solution de complexation comprend au moins deux ions métalliques différents. Des particules d'oxyde bimétallique sont ainsi formées dans le revêtement.
- [0042] Selon un exemple, la solution de complexation comprend un tampon phosphate ou borate présentant un pH supérieur ou égal à 5,5, de préférence supérieur ou égal à 6, de préférence sensiblement égal à 7,2. Lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence que ces gammes de pH améliorent encore la stabilité des particules d'oxyde métallique formées, pour favoriser encore une petite taille, une quantité de métal limitée ainsi qu'une dispersion homogène des particules d'oxydes dans le revêtement. Plus particulièrement, lorsque le tampon est un tampon phosphate, son pH est de préférence supérieur ou égal à 6, de préférence sensiblement égal à 7,2.

- [0043] Selon un exemple, la solution de complexation comprend un tampon des ions borate présentant un pH supérieur ou égal à 7, de préférence sensiblement égal à 7,2. Les ions borates jouent le rôle de ligands lors de la nucléation des particules d'oxydes pendant l'électro-oxydation. Cela limite ainsi leur agrégation et conduisent à des oxydes de métaux non solubles et stables à un pH d'au moins 7, et plus particulièrement 9,2.
- [0044] Selon un exemple, lors de la mise en contact avec la solution de complexation, la température de la solution est maintenue à 30 °C par un dispositif de régulation de la température. La cinétique de complexation est dépendante de la température. Le fait d'avoir un système de régulation de température permet de s'affranchir des variations de cinétique de complexation et d'améliorer ainsi la reproductibilité de la complexation.
- [0045] Selon un exemple, le revêtement est mis en contact avec la solution de complexation pendant au moins 1 heure, de préférence pendant au moins 2 heures. Cela permet d'atteindre la complexation à saturation des groupements carboxylates dans le revêtement. Une meilleure répétabilité du procédé et une fiabilisation de la quantité de métal incorporée dans le revêtement sont ainsi obtenues.
- [0046] Selon un exemple, la solution de complexation présente une concentration en l'au moins un ion métallique comprise entre 1 et 20 mM, de préférence entre 1 et 16 mM, plus préférentiellement encore égale à 4 mM.
- [0047] Selon un exemple, la mise en contact du revêtement avec la solution de complexation est faite en condition aérobie, sauf quand l'au moins un ion métallique est un ion fer (II) pour lequel la mise en contact du revêtement avec la solution comprenant l'au moins un ion métallique est faite en condition anaérobie afin d'éviter une oxydation de l'ion fer (II) en fer (III).
- [0048] Selon un exemple, l'électro-oxydation est une électro-oxydation par voltampérométrie cyclique, de préférence par balayage entre 0 et 1,2 V. Par cette technique de balayage en oxydation, la génération des particules d'oxydes métalliques se fait de manière progressive et douce en limitant les phénomènes de diffusion des métaux et donc d'agrégation.
- [0049] Selon un exemple, l'électro-oxydation des ions métalliques est faite dans une solution présentant un pH supérieur ou égal à 7, de préférence un pH supérieur ou égal à 9, de préférence sensiblement égal à 9,2. Un pH de la solution est supérieur ou égal à 7, et plus encore pour un pH supérieur à 9, en synergie avec le tampon borate ou phosphate de la solution de complexation, permet de limiter encore et de préférence d'éviter une dissolution des oxydes métalliques formés. Leur stabilité est donc améliorée. En effet, la transformation des complexes métalliques carboxylates sous forme d'oxydes est favorisée dans des conditions basiques (pH supérieur ou égal à 7). Lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence qu'un pH supérieur ou

égal à 9 favorise la formation par électro-oxydation des particules d'oxydes qui précipitent dans le revêtement 11.

- [0050] Selon un exemple, l'électro-oxydation des ions métalliques est faite dans une solution comprenant un tampon phosphate, de préférence présentant un pH supérieur ou égal à 7, de préférence sensiblement égal à 7,2. Selon un exemple, l'électro-oxydation des ions métalliques est faite dans une solution comprenant un tampon borate, de préférence présentant un pH supérieur ou égal à 9, de préférence sensiblement égal à 9,2. Le tampon borate lors de l'électro-oxydation permet de limiter encore l'aggrégation des particules d'oxyde métallique, ce qui limite la quantité de métal incorporée ainsi que la taille des oxydes.
- [0051] On entend par un élément « à base » d'un matériau A, un élément comprenant ce matériau A uniquement ou ce matériau A et éventuellement d'autres matériaux.
- [0052] On entend par un paramètre « sensiblement égal/supérieur/inférieur à » une valeur donnée, que ce paramètre est égal/supérieur/inférieur à la valeur donnée, à plus ou moins 10 % près, voire à plus ou moins 5 % près, de cette valeur.
- [0053] Il est précisé que dans le cadre de la présente invention, l'épaisseur d'une couche ou d'un revêtement se mesure selon une direction perpendiculaire à la surface selon laquelle cette couche ou ce revêtement présente son extension maximale. L'épaisseur est ainsi prise selon une direction perpendiculaire aux faces principales du corps sur lequel repose les différentes couches et/ou le revêtement. Dans le cas d'un élément en trois dimensions, exemple un motif du corps, l'épaisseur d'une couche s'étendant sur un flanc de cet élément peut être mesurée perpendiculairement à ce flanc.
- [0054] Lorsqu'un élément est dit « homogène » dans un autre élément ou un volume, la quantité de l'élément par unité de volume est sensiblement identique en toute portion d'une même taille déterminée de l'autre élément ou du volume.
- [0055] Un ion métallique désigne de façon générale un ion d'un élément métallique du tableau périodique des éléments chimiques.
- [0056] De façon générale dans le domaine de la chimie, on entend par catalyseur un composé augmentant la vitesse d'une réaction chimique en participant à la réaction sans faire partie des réactifs et des produits. Un catalyseur permet notamment d'introduire de nouveaux chemins réactionnels, par exemple il ne participe pas directement à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons, ou par exemple il y participe et est régénéré lors de la réaction.
- [0057] On entend par « unité monomère », une structure moléculaire se répétant dans un polymère, formée à partir d'un monomère. Les polymères formés d'une seule unité monomère sont appelés homopolymères. On parle de copolymère lorsqu'au moins deux unités monomères, de structures moléculaires différentes, constituent le polymère.

- [0058] Dans le cadre de la présente invention, les masses molaires moyennes de polymère sont données en masse.
- [0059] L'électrode 1 et son procédé de fabrication 2 sont maintenant décrits plus en détail selon plusieurs exemples de réalisation.
- [0060] L'électrode 1 est tout d'abord décrite en référence aux figures 1 et 2. L'électrode 1 comprend un corps 10 sur lequel est déposé un revêtement composite 11. Le revêtement composite 11 recouvre au moins en partie le corps 10, de préférence sur chacune de ses faces. Le revêtement 11 comprend un polymère polypyrrole 110 ou ses dérivés, détaillés ultérieurement, sur lequel sont absorbés des particules d'oxyde métallique 111, que l'on peut aussi désigner par « clusters » d'oxyde métallique. Pour cela, le polymère polypyrrole 110 est anionique et forme une matrice stabilisant les particules 111. Les unités monomères pyrrole présentent plus particulièrement une chaîne latérale comprenant au moins un groupement carboxylate, de formule chimique $-\text{COO}^-$. Comme il sera décrit plus en détail ultérieurement, les groupements carboxylates du polymère 110 permettent la complexation d'ions métalliques 220a, qui seront ensuite transformés en particules d'oxyde métallique 111.
- [0061] Les particules d'oxyde métallique 111 sont destinées à catalyser des réactions d'oxydoréduction. Plus particulièrement, l'électrode 1 peut être comprise dans un électrolyseur. Cet électrolyseur peut comprendre typiquement deux électrodes reliées à une source d'alimentation et permettant d'imposer un potentiel entre les deux électrodes. Lorsque l'électrode 1 et la contre-électrode sont immergées dans un milieu réactionnel et soumises à un potentiel, l'électrode 1 peut catalyser des réactions d'oxydoréduction. À titre d'exemple, plusieurs réactions pouvant être catalysées par l'électrode 1, en fonction de la nature des métaux et des alliages, sont décrites ci-dessous :
- oxydation de l'eau en oxygène,
 - oxydation des chlorures en hypochlorite ou dichlore,
 - oxydation du méthanol,
 - réduction de l'eau en hydrogène,
 - réduction du dioxyde de carbone en hydrogène, méthane, acide formique, monoxyde de carbone, éthylène, propylène.
- [0062] Le revêtement 11 comprend de préférence une quantité de métal dans l'oxyde métallique inférieure ou égale à 7 mmol/cm^3 (soit 245 nmol/cm^2) par groupement carboxylate présent sur les unités monomères. Cette quantité correspond ici à la quantité totale de métal dans le revêtement 11. Lorsque le revêtement 11 comprend des particules d'oxyde pluri-métallique, cette quantité correspond à la somme des quantités de chaque métal dans le revêtement 11.
- [0063] Comme détaillé ultérieurement en référence aux exemples, cette quantité permet d'obtenir une activité électrocatalytique suffisante, tout en limitant la quantité de métal

dans le revêtement 11. Cette électrode 1 est donc tout à fait en phase avec les objectifs économiques et écologiques annoncés aujourd'hui visant à limiter au mg/cm^2 ($200 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$) de catalyseurs tout en conservant des activités électrocatalytiques permettant de répondre aux attentes du marché. En effet, selon la nature du métal, cette quantité volumique de 7 mmol/cm^3 correspond à une quantité surfacique massique autour de $13 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ et molaire autour de 245 nmol/cm^2).

- [0064] En outre, les particules d'oxyde métallique 111 présentent de préférence au moins une dimension, et de préférence chaque dimension, inférieure ou égale à 2 nm, et plus préférentiellement à 1 nm. Les particules 111 d'oxyde métallique présentent ainsi une taille nanométrique, et de préférence sub-nanométrique. La très petite taille des particules d'oxyde métallique 111 jouant le rôle de catalyseur, dispersées et stabilisées dans la matrice polymère 110, permet d'accéder à une grande surface active pour la catalyse. Les performances électrocatalytiques de l'électrode 1 sont donc accrues.
- [0065] Selon un exemple, le métal de l'oxyde métallique est un métal apte à former un ion métallique divalent. Selon un exemple, l'oxyde métallique des particules 111 comprend un métal de transition ou un alcalino-terreux. La nature de ce métal peut être choisie en fonction de la réaction d'oxydoréduction à catalyser. De préférence, le métal est choisi parmi le groupe constitué de cobalt, nickel, fer. Ces métaux sont particulièrement adaptés pour l'oxydation électrocatalytique de l'eau. Le fer est en outre un métal peu onéreux tout en permettant d'obtenir une bonne activité catalytique, ce qui permet de minimiser le coût de l'électrode 1.
- [0066] Selon exemple, l'oxyde métallique des particules 111 comprend un seul métal, comme illustré en [Fig.1] avec la particule d'oxyde 111. Selon exemple alternatif, l'oxyde métallique des particules 111 comprend plusieurs métaux, et notamment au moins deux métaux comme illustré en [Fig.1] avec la particule d'oxyde bimétallique 111'. Lors du développement de l'invention, et comme décrit ultérieurement en référence aux exemples particuliers, il a été mis en évidence qu'un oxyde bimétallique présente des propriétés catalytiques significativement améliorées, par rapport à une seule espèce métallique. Lorsque l'oxyde comprend plusieurs métaux, un métal peut-être par exemple le fer. Cela permet aussi de diminuer les coûts de fabrication de l'électrode 1, le fer étant plus abondant et moins onéreux que d'autres métaux de transition ou alcalino-terreux.
- [0067] Le polymère polypyrrole 110 ou ses dérivés est maintenant décrit. Par polymère polypyrrole 110 ou ses dérivés, on entend un polymère comprenant au moins en partie des unités monomères pyrroles portant une chaîne latérale avec au moins un groupement carboxylate par chaîne. Le polymère 110 peut être formé uniquement de ces unités monomères pyrroles. En alternative, le polymère 110 peut-être un copolymère comprenant ces unités monomères pyrroles et des unités monomères dif-

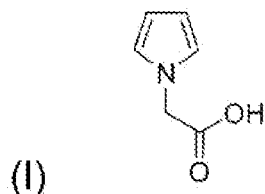
férentes. Le polymère 110 peut, en alternative ou en complément, comprendre différentes unités monomères pyrroles portant une chaîne latérale avec au moins un groupement carboxylate par chaîne.

- [0068] L'utilisation d'un polymère polypyrrole 110 portant des groupements carboxylates pour former le revêtement 11 permet de former une matrice maintenant la structure des particules d'oxydes métalliques 111 durant la catalyse des réactions chimiques. En outre, les carboxylates favorisent des mécanismes d'auto-réparations des particules 111. Cela permet synergiquement d'améliorer la stabilité du revêtement 11 au cours de son utilisation.
- [0069] La chaîne latérale de l'unité monomère pyrrole est plus particulièrement rattachée à l'unité pyrrole par l'atome d'azote. Selon exemple, la chaîne latérale de l'unité monomère pyrrole est linéaire. La chaîne latérale peut être saturée ou présenter des insaturations. La présence d'une chaîne latérale linéaire entre l'unité pyrrole et le groupement carboxylate améliore la flexibilité du polymère. La diffusion des espèces dans le polymère (et notamment les ions métalliques, l'électrolyte, les solvants et/ou gaz) est en outre améliorée. On peut prévoir que la chaîne latérale soit non linéaire. Par exemple chaîne latérale peut comprendre un cycle, et plus particulièrement un cycle aromatique tel que l'acide benzoïque.
- [0070] De préférence, le groupement carboxylate de la chaîne latérale présente un pKa supérieur ou égale à 5,5, et de préférence supérieur à 6. Lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence qu'un pKa dans ces gammes améliorerait la cinétique de complexation et la stabilité du complexe obtenu. Un groupement carboxylate d'une chaîne latérale linéaire présente notamment un pKa supérieur ou égal à 5,5. Outre la flexibilité du polymère, une chaîne latérale linéaire améliore donc la complexation des ions métalliques.
- [0071] Selon exemple la chaîne latérale comprend entre 2 et 10 atomes de carbone. Cette gamme de longueur de chaîne latérale permet d'obtenir un bon compromis entre la génération de particules d'oxydes métalliques 111 de petite taille et un bon transport des réactifs et des gaz dans le revêtement 11. De préférence, la chaîne latérale comprend 5 atomes de carbone.
- [0072] La chaîne latérale peut par ailleurs présenter un ou plusieurs groupements carboxylates. Selon exemple, la chaîne latérale comprend un seul groupement carboxylate. Cela permet de limiter la quantité d'ions métalliques adsorbés dans le revêtement 11 et donc de limiter la quantité de métal dans le revêtement 11 obtenu. Selon un exemple, la chaîne latérale peut comprendre deux groupements carboxylates. Cela permet d'absorber plus d'ions métalliques dans le revêtement 11 et de former des particules 111 d'oxyde métallique de taille un peu plus grande, par exemple une taille de particules 111 comprise entre 1 nm et 2 nm, pour au moins une dimension de la

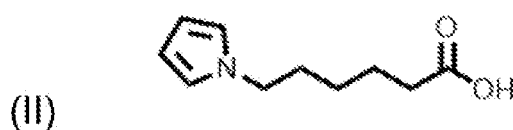
particule 111.

[0073] Par exemple, l'unité monomère peut présenter l'une des formules chimiques ci-dessous :

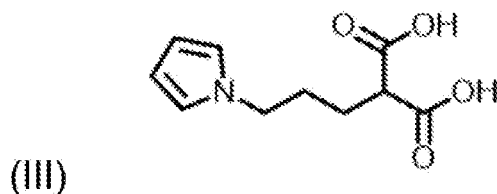
[0074] [Chem.1]



[0075] [Chem.2]



[0076] [Chem.3]



[0077] La masse molaire en masse du polymère 110 peut être sensiblement comprise entre 100 g.mol⁻¹ et 250 g.mol⁻¹, de préférence entre 135 g.mol⁻¹ et 215 g.mol⁻¹. La quantité molaire surfacique de polymère peut être sensiblement comprise entre 100 nmol/cm² et 200 nmol/cm², de préférence entre 125 et 160 nmol/cm². Les valeurs suivantes pour le polymère 110 ont été observées pour les unités monomères (I) à (III) présentées ci-dessus.

[Tableaux1]

Unité monomère	(I)	(II)	(III)
Masse molaire en masse (en g.mol ⁻¹)	139,15	181,24	211,22
Quantité molaire surfacique (en nmol/cm ²)	125	140	160
Quantité massique surfacique (en µg/cm ²)	17,4	25,4	33,8

[0078] Le corps 10 de l'électrode 1 peut-être à base au fait de nombreux matériaux élec-

triquement conducteurs. Plusieurs matériaux ont été testés. Par exemple le corps 10 de l'électrode 1 peut-être à base au fait de carbone vitreux, d'oxyde d'indium-étain (communément abrégé ITO, de l'anglais *Indium-Tin Oxide*), ou de papier de carbone, par exemple un papier de carbone commercialisé par Toray Carbon Fibers®, désigné C_{toray} dans les exemples particuliers décrits ultérieurement. Le corps 10 peut présenter une surface externe plus ou moins étendue selon les utilisations. À titre d'exemple, les surfaces S suivantes ont été utilisées :

- électrode de carbone vitreux de diamètre 3 mm : $S = 0,071 \text{ cm}^2$,
- électrode d'ITO : $S = 0,8 \text{ cm}^2$ (1 cm x 0,8 cm),
- électrode de papier de carbone : $S = 2,4 \text{ cm}^2$ (1.5 cm x 0.8 cm x deux faces).

[0079] Le procédé de fabrication 2 est maintenant décrit plus en détail en référence à la [Fig.2]. Le procédé 2 comprend tout d'abord une fourniture du corps 10 de l'électrode 1. Sur le corps 10, le revêtement 11 est formé par électropolymérisation de monomères pyrroles présentant une chaîne latérale avec un groupement acide carboxylique, pour former le polymère polypyrrole 110. Après l'électro polymérisation du polymère 110, le revêtement 11 est immergé dans une solution de complexation 220, de façon à former des complexes 22 entre au moins un ion métallique 220a et les groupements carboxylates du polymère 110. Les groupements carboxylates sont issus des groupements acides carboxyliques après déprotonation.

[0080] L'électrode 1 est ensuite rincée 23 afin d'éliminer le surplus d'ions métalliques 220a non complexés. Après le rinçage 23 les particules d'oxydes métalliques 110 sont formées par électro-oxydation afin d'obtenir le revêtement 11 décrit précédemment. Ce revêtement composite 11 est donc préparé dans des conditions douces par une méthode électrochimique simple et polyvalente. L'électro-oxydation de ces complexes donne une formation *in situ* des catalyseurs sous forme d'oxydes métalliques, notamment pour des applications en électrocatalyse.

[0081] Le procédé de permet en outre la génération de particules d'oxyde métallique 111 de composition chimique variée, par exemple à base métaux nobles (tels que Ir, Pt, Ru, etc.), non nobles (tels que Ni, Co, Fe, Mn, Cu, etc.) ou des oxydes pluri- métalliques de proportion contrôlée ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$, $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}$, $\text{Ru}_x\text{Fe}_{1-x}$ etc.).

[0082] Le procédé 2 donne ainsi accès à un nombre élevé d'oxydes métalliques différents pouvant avoir chacun des applications d'électrocatalyse différentes. Il a en outre été montré que le procédé était facilement adaptable à des électrodes comprenant des corps de surface élevée. Le passage d'électrode de surface de 0.071 cm^2 à plus de 2.5 cm^2 a été fait, soit un facteur de 30, en conservant les mêmes propriétés électro-catalytiques.

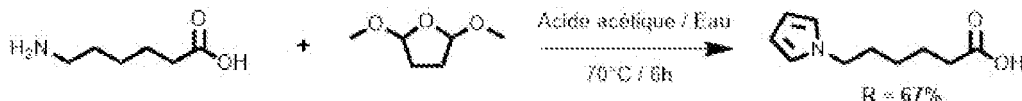
[0083] Chaque étape est maintenant décrite plus en détail.

[0084] Électropolymérisation 21 du polypyrrole 110

[0085] Pour électropolymériser 21 le polymère 110, le monomère de pyrrole portant la

chaîne linéaire avec le groupement carboxylique peut-être fourni ou synthétisé dans une étape du procédé préalable à l'électropolymérisation. Par exemple, pour les trois unités monomères décrites précédemment, le monomère (I) à deux atomes de carbone peut-être disponible commercialement. Le monomère bicarboxylique (III) peut être synthétisé comme décrit dans la publication J.-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochimica Acta* 2001, 46, 4035–4041. Le monomère (II) peut être synthétisée comme décrit ci-dessous.

[0086] [Chem.4]



[0087] L'électropolymérisation 21 du polypyrrole 110 peut être réalisée par voie électrochimique (et notamment par chronoampérométrie), de préférence en environnement anaérobie. L'électropolymérisation 21 est par exemple réalisée dans une solution d'acétonitrile comprenant le monomère de pyrrole à polymériser, dans laquelle le corps 10 de l'électrode 1 est immergé.

[0088] Par exemple, l'électropolymérisation 21 est réalisée à un potentiel contrôlé de +0,85V vs Ag/AgNO₃ pour une charge de 0,056 C/cm² dans une solution d'acétonitrile (CH₃CN + 0,05 M de [Bu₄N]ClO₄ en électrolyte) contenant 4 mM de monomère de pyrrole.

[0089] Complexation 22 des ions métalliques 220a

[0090] Une fois le corps 10 de l'électrode 1 au moins en partie revêtu par le polymère 110, le corps 10 est mis à tremper dans une solution de complexation 220 contenant des cations métalliques 220a, de préférence de la forme M²⁺, afin de permettre leurs complexations par les fonctions carboxylate du polymère 110. Cette solution 220 est de préférence une solution aqueuse. Cette mise en contact du revêtement 11 avec la solution de complexation 220 induit la complexation des ions métalliques 220a. De façon équivalente, on se réfère à cette étape comme la complexation 22 des ions métalliques.

[0091] Les fonctions carboxylates présentent une bonne affinité pour de nombreux cations métalliques, voire d'alcalino-terreux. Leur présence dans le revêtement 11 de polypyrrole 110 électropolymérisé à la surface du corps 10 va permettre l'incorporation et la stabilisation d'une large variété d'ions métalliques 220a (par exemple Ni, Co, Fe, Cu, Mn, etc.) mais aussi l'incorporation simultanée de plusieurs cations dans des proportions contrôlées (par exemple Ni_xFe_{1-x}, Co_xFe_{1-x}, Ni_xCo_{1-x}, ...) par simple complexation entre l'ion métallique et le carboxylate.

[0092] Afin d'améliorer la répétabilité du procédé et fiabiliser la quantité d'ions métalliques 220a complexés ainsi que la formation ultérieure des particules d'oxyde métallique

110, les conditions de complexation se font dans un milieu tampon à pH contrôlé pour permettre de façon concomitante la déprotonation des fonctions carboxylates portées par le film polymère et la solubilité des sels métalliques utilisés.

- [0093] Pour cela, la solution de complexation 220 comprend un tampon borate et/ou phosphate présentant un pH supérieur ou égal à 5,5. De préférence, le pH du tampon est supérieur ou égal au pKa du groupement acide carboxylique de l'unité monomère, afin de le déprotoner en carboxylate et induire la complexation des ions métalliques 220a. Les ions phosphates et/ou borates introduits lors de la complexation à ce pH agissent en outre comme ligands à la périphérie des oxydes métalliques générés lors de l'électro-oxydation 24. Ces ligands limitent les phénomènes d'agrégation lors de la formation des particules d'oxydes 111, favorisant une petite taille, une quantité de métal limitée ainsi qu'une dispersion homogène des particules d'oxydes 111 dans le revêtement 11. Cela diminue en outre la solubilité des particules d'oxydes 111 qui risqueraient d'être solubles autrement aux pH supérieurs à 5,5, et améliore leur stabilité.
- [0094] Selon un exemple, le pH de la solution de complexation 220 est supérieur à 6, par exemple sensiblement égal à 7,2. Cette gamme de pH permet une déprotonation quantitative des groupements carboxylates et facilite la complexation des ions métalliques 220a.
- [0095] Selon un exemple préféré, la solution de complexation comprend un tampon borate, présentant plus préférentiellement encore un pH supérieur ou égal à 6, de préférence sensiblement égal à 7,2. Notons que le pH de la solution de complexation et/ou d'électro-oxydation peut en outre être adapté selon la nature des sels métalliques de sorte que les sels soient solubles dans les conditions de pH. Lors du développement de l'invention, il a été mis en évidence qu'un tampon borate à ce pH était particulièrement adapté comme ligand à la périphérie des oxydes de métaux générés lors de l'électro-oxydation.
- [0096] Selon un exemple, la solution de complexation 220 comprend au moins deux ions métalliques 220a différents. Des particules d'oxyde pluri-métallique 111 sont ainsi formées dans le revêtement 11, comme décrit précédemment. Les ions métalliques dans la solution de complexation sont choisis en fonction de l'oxyde à obtenir. Selon un exemple alternatif, la solution de complexation 220 peut comprendre un seul type d'ion métallique 220a, pour obtenir des particules 111 d'oxyde d'un seul métal.
- [0097] Selon un exemple, la solution de complexation 220 présente une concentration totale en ions métalliques comprise entre 1 et 20 mM ($1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol/L}$), de préférence entre 1 et 16 mM, et plus préférentiellement encore égale à 4 mM. Lors du développement de l'invention, une concentration totale de 4 mM a donné les meilleurs résultats en termes de performances électrocatalytiques de l'électrode. Lorsque la solution de complexation 220 comprend plusieurs ions métalliques, la somme de leur

concentration respective donne la concentration totale précisée ci-dessus. Cette concentration totale permet une complexation à saturation des ions métalliques 220a par les groupements carboxylates du polymère 110, tout en évitant de surcharger la solution de complexations 220 en ions métalliques 220a. Le coût et l'impact environnemental du procédé 2 sont ainsi limités.

- [0098] Lorsque la solution de complexation 220 comprend plusieurs ions métalliques, la concentration respective de chaque ion métallique peut être ajustée de façon à faire varier les proportions relatives de métal dans l'oxyde formé, et notamment pour une concentration totale de 4 mM.
- [0099] De préférence, lors de la complexation 22, les conditions expérimentales sont contrôlées de façon à favoriser une complexation reproductible des ions métalliques 220a.
- [0100] Pour cela, la température de la solution de complexation 220a peut être d'une part contrôlée à une température fixe. Notamment, la température de la solution de complexation 220 est de préférence maintenue à une température comprise entre 20 et 35 °C, et de préférence sensiblement égale à 30 °C, par un dispositif de régulation de la température 221 comme par exemple illustré par la [Fig.2]. Cette gamme de température, et en particulier la valeur de 30 °C, permet d'améliorer la cinétique de complexation tout en permettant de conserver l'intégrité des composés du revêtement 11. Notons que la solution de complexation 220 peut être à température ambiante, c'est à dire 20 °C.
- [0101] Par ailleurs, le revêtement 11 peut être immergé dans la solution de complexation 220 pendant au moins 1 heure, de préférence pendant au moins 2 heures, afin d'atteindre la complexation à saturation des ions métalliques 220a par les groupements carboxylates du polymère 110.
- [0102] Selon un exemple, la complexation 22 est faite en condition aérobie. Cela permet de simplifier cette étape du procédé 2. Lorsque la solution de complexations 220 comprend un ion fer (II), la complexation 22 est de préférence faite en condition anaérobie afin d'éviter une oxydation de l'ion fer (II) en fer (III).
- [0103] Par exemple, la solution de complexation 220 est une solution aqueuse comprenant 0.1 mol/L d'acide borique (H_3BO_3) à pH 7,2 avec une concentration d'ion métallique cationique M^{2+} sensiblement égale à 4 mM (et notamment pour Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}).
- [0104] Rincage 23
- [0105] Après la complexation 22, l'électrode 1, et plus particulièrement le revêtement 11, est rincée afin d'éliminer les ions métalliques 220a non complexés. Cela permet de limiter et de fiabiliser la quantité de métal incorporée dans le revêtement 11.
- [0106] Pour cela, l'électrode 1 peut être rincée à l'eau, et plus particulièrement à l'eau, de préférence, dans une solution aqueuse présentant un pH supérieur ou égal à 5,5, afin

d'éviter une protonation des carboxylates. Selon un exemple, le pH de la solution utilisée lors du rinçage 23 est supérieur ou égal à 6, de préférence sensiblement égal à 7,2. Le pH peut être identique au pH de la solution de complexation 220. La solution aqueuse de rinçage peut comprendre un tampon borate ou phosphate, par exemple le même tampon que celui utilisé dans la solution de complexation 220.

- [0107] À cette étape, les électrodes 1 modifiées peuvent être conservées plusieurs semaines en atmosphère humide, ce qui est un réel avantage au niveau du procédé de fabrication.
- [0108] Électro-oxydation 24 et formation des particules d'oxyde métallique 111
- [0109] Après le rinçage 21, l'électrode 1 est soumise à une électro-oxydation 24 de façon à former les particules d'oxyde métallique 111 à partir des ions métalliques 220a complexés.
- [0110] Pour cela, l'électrode 1 est au moins en partie immergée dans une solution 240 aqueuse électriquement conductrice, de façon à immerger le revêtement 11. La solution 240 peut présenter un pH supérieur ou égal à 5,5. De préférence, la solution 240 présente un pH supérieur ou égal à 7, c'est à dire un pH basique. Ainsi, une protonation des carboxylates est évitée. De préférence, la solution 240 présente un pH supérieur à 9, et de préférence sensiblement égal à 9,2. Un pH supérieur ou égal à 9 permet de favoriser la cinétique de formation des particules 111 d'oxyde métallique, par rapport à un pH inférieur pour lequel une partie des ions métalliques 220a pourrait rester sous forme ionique.
- [0111] La solution 240 est de préférence exempte d'ions métalliques, afin de ne pas rajouter d'ions dans le revêtement et ainsi limiter la quantité de métal incorporée ainsi que la taille des particules 111.
- [0112] La solution 240 peut comprendre un tampon borate, de préférence avec un pH sensiblement égal à 9,2. Ainsi, les ions borates stabilisent les particules 111 d'oxyde métallique en jouant le rôle de ligand, et évite leur dissolution. Notons que des tampons phosphate (de préférence à pH 7) ou acétate (de préférence à pH 5,5) peut en alternative être utilisés, notamment en fonction de la nature des ions métalliques 220a. À titre d'exemple, une solution aqueuse de borate à 0,1 mol/L H_3BO_3 , 0,1 mol/L Na_2SO_4 à pH 9,2 et exempte de sel métallique est utilisée.
- [0113] L'électro-oxydation est de préférence faite par voltampérométrie cyclique (communément abrégée CV, de l'anglais *Cyclic Voltammetry*). Par cette technique, la génération des particules d'oxydes métalliques se fait de manière progressive et « douce » en limitant la diffusion des ions métalliques 220a. Le fait que les ions métalliques 220a diffusent moins dans le polymère 110 au cours de leur oxydation, limite grandement leur agrégation et donc la taille des particules 111 obtenues. Pour cela, des potentiels de 0 à 1,2V (vs Ag/AgCl) peuvent être balayés. Des potentiels de 1 à 1,2V (vs Ag/AgCl) peuvent être balayés de façon cyclique. Le balayage au-delà de 1 V

permet d'électro-générer les particules d'oxydes dans le film polymère, notamment pour les métaux Co, Ni et Fe. Notons que cette gamme de potentiel est particulièrement adaptée pour un pH de solution de 9,2. Cette gamme de balayage peut toutefois varier selon les conditions de pH.

[0114] On notera que, dans la suite, les électro-oxydations sont réalisées en balayant sur une gamme de 0 à 1,2 V afin de pouvoir suivre l'évolution de la signature rédox des couples $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ pour des potentiels inférieurs à 1 V.

[0115] Selon un exemple, entre 30 et 200 cycles de balayage ont été utilisés pour l'électro-génération des particules d'oxydes 111. Notons que ce nombre peut varier en fonction de plusieurs paramètres tels que la nature du métal, du support d'électrode, le pH, par exemple. L'électro-oxydation peut être faite sur un nombre de cycles suffisant pour qu'il n'y ait plus de variation de l'intensité à la fois du signal de l'oxyde (si présent) et du courant catalytique.

[0116] Exemples particuliers de réalisation

[0117] Des exemples particuliers ainsi que leur caractérisation sont maintenant décrits en référence aux figures 3A à 12B.

[0118] Le tableau ci-dessous décrit des exemples de métaux de l'oxyde métallique des particules 111 ainsi que la quantité molaire volumique incorporée dans le revêtement 11.

[Tableaux2]

Métal	Quantité de métaux (Γ_M , en mmol.cm ³ .COOH)	Rapport quantité de métaux sur la quantité de carboxylate ($\Gamma_M/\Gamma_{\text{COOH}}$)
Nickel	1,26	0,28
Cobalt	2,08	0,46
Nickel-cobalt	2,07	0,46
Fer	3,83	0,85
Nickel-fer	2,27	0,50
Cobalt-fer	2,14	0,47

[0119] Dans les tests effectués, une quantité maximale de métal de 190 nmol/cm² au total dans le revêtement 11, et pour une masse de polypyrrole de 25,4 µg/cm² (140 nmol/cm²) a été incorporée, avec un seul groupement carboxylate par unité monomère.

[0120] Des électrodes 1 ont été fabriquées selon le procédé 2 et les tableaux 2 et 3 ci-dessous résument la composition de la solution de complexation 220 et leurs caractéristiques mesurées. Les éventuels écarts sont dû à une variation expérimentale. Toutes

les mesures sont réalisées de la même manière sur des revêtements fabriqués dans les mêmes conditions (hormis les paramètres variant comme indiqué d'un exemple à un autre).

[0121] Pour fabriquer ces électrodes, les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées :

- électropolymérisation d'un monomère selon la formule (II) présentée précédemment, dans la suite abrégée PpyC₅CO₂H et PpyC₅CO₂-M après complexation du métal M, réalisée à un potentiel contrôlé de +0,85V vs Ag/AgNO₃ pour une charge de 0,056 C/cm² dans une solution d'acétonitrile (CH₃CN + 0,05 M de [Bu₄N]ClO₄ en électrolyte) contenant 4 mM de monomère de pyrrole, sur un papier carbone désigné ci-après C_{toray}. Notons que des électrodes de carbone vitreux, et d'ITO ont aussi été testées, comme décrit précédemment.
- complexation dans la solution de complexation 220 indiquée dans les tableaux ci-dessous dans les conditions indiquées,
- rinçage de l'électrode 1 en solution aqueuse de tampon borate 0,1 mol/L à pH 7,2,
- électro-oxydation par CV en solution aqueuse de borate à 0,1 mol/L H₃BO₃, 0,1 mol/L Na₂SO₄ à pH 9,2 et exempte de sels métalliques, par balayage entre 0 et +1.2 V vs Ag/AgCl.

[0122] Les quantités de métal incorporées dans le revêtement 11 ont été mesurées par spectrométrie à émission atomique par plasma à couplage inductif (communément désignée par ICP-AES, de l'anglais *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*). Notons que d'autres méthodes de mesure permettraient d'aboutir au même résultat.

[0123] Le dosage ICP-AES est décrit ci-après selon un exemple. Le revêtement 11 est d'abord dissout dans une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO₃, 1 mol/L). Pour cela, les électrodes de C_{toray} modifiées par les revêtements sont placées dans 2 mL de la solution aqueuse d'acide nitrique à 1 mol/L, contenue dans des tubes d'analyses en plastique exempt de métal. Les tubes d'analyses en plastique exempt de métal permettent de ne pas fausser la quantité de métal mesurée par rapport à des tubes faits dans d'autres matériaux, par exemple du verre, pouvant mener à une surévaluation de la quantité de métal. Ces tubes sont de préférence des tubes d'analyse ICP. La dissolution du revêtement 11 est réalisée après au moins 4h de trempage dans ces tubes d'analyses, entrecoupé d'un passage dans un bain à ultrason toutes les 2h pendant 1 min.

[0124] Après dissolution du revêtement, un volume de 4 mL d'eau ultra pure est rajouté dans chaque tube d'analyse pour obtenir une solution d'un volume totale de 6 mL. Le support d'électrode de C_{toray} non dissout est enlevé du tube d'analyse pour permettre le

dosage automatisé par ICP-AES.

- [0125] L'appareil d'ICP-AES est ensuite étalonné. L'équipement utilisé est un spectromètre ICP-AES Varian 720ES avec une limite de détection de 1-20 ppb (ppb abrégé de *part-per-billion* traduit par partie par milliard, équivalent à $\mu\text{g.L}^{-1}$) et une limite de quantification de l'ordre de 1-50 ppb.
- [0126] Les concentrations (en mg/L) des différents métaux présent dans la solution d'analyse ont été obtenues en utilisant une courbe d'étalonnage externe réalisée à partir de solutions aqueuses mélangeant $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (échantillons ICP Standard, Roth, 99,995%) sur une fenêtré de concentration allant de 0,001 mg/L à 1 mg/L. Chaque élément métallique possède des raies d'émission caractéristiques permettant, par intégration, leurs dosages. Dans nos études nous avons choisi les raies d'émissions suivantes : ($\lambda_{\text{Ni}} = 216 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Co}} = 230 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Fe}} = 234 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ca}} = 317 \text{ nm}$).
- [0127] Tous les éléments métalliques provenant d'un revêtement dissout sont dosés en simultané par intégration sur leurs longueurs d'ondes respectives. 3 réplicas sont réalisés pour chaque métaux à leurs longueurs d'ondes respectives, permettant de définir, grâce à la courbe d'étalonnage, une valeurs moyenne de concentration (en mg/L) dans la solution provenant de la dissolution du revêtement d'une électrode.
- [0128] La même procédure est réalisée pour chaque solution issue de la dissolution du revêtement d'une électrode différente (résultats du tableau en mg/L).
- [0129] -Les quantités en nmol/cm^2 et $\mu\text{g/cm}^2$ sont calculées à partir de la surface de l'électrode de C_{toray} ($S_{\text{géométrique}}$, dans ces exemples égale à $2,4 \text{ cm}^2$). Les densités de courant j , les activités massiques, les TOF (*Turnover Frequency*, traduit par fréquence de renouvellement) et les taux d'incorporation ($\Gamma_{\text{M}}/\Gamma_{\text{COOH}}$) sont calculés à partir des courants mesurés à un potentiel de 1,2 V vs Ag/AgCl, soit une surtension de 0,71 V par voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse de borate 0,1M, pH 9,2 à 30°C .

[Tableaux3]

Electrode C _{toray} (ref. numérique)	Quantité métal en mg/L	Quantité métal en nmol.cm ⁻²	Quantité métal en µg.cm ⁻²	Proportio ns %Co/%N i	Densité de courant J (mA.c m ⁻²) à 0,71 V	Activité massiqu e (A.mg) à 0,71 V	TOF s ⁻¹ 0,71 V	Γ _M / Γ _{COOH}
Solution de complexation (0.1M H ₃ BO ₃ , pH 7.2, 30°C, 2h) avec 4 mM NiSO ₄								
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -NiO _x (41)	1,31	55,65	3,28		11,6	3,54	0,54	0,31
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -NiO _x (42)	0,92	39,18	2,31		11,91	5,16	0,79	0,22
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -NiO _x (43)	1,33	56,44	3,33		12,53	3,77	0,58	0,31
Moyenne	1,189	50,42	2,97		12,01	4,15	0,63	0,28
Ecart Type	0,230	9,75	0,57		0,47	0,88	0,13	0,05
Solution de complexation 0.1M H ₃ BO ₃ , pH 7.2, 30°C, 2h) avec 4 mM CoSO ₄								
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -CoO _x (44)	1,90	80,41	4,74		15,26	3,22	0,49	0,45
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -CoO _x (45)	2,03	86,20	5,08		15,06	2,96	0,45	0,48
Moyenne	1,964	83,31	4,91		15,16	3,09	0,47	0,46
Ecart Type	0,097	4,09	0,24		0,14	0,18	0,03	0,02

Solution de complexation (0.1M H ₃ BO ₃ , pH 7.2, 30°C, 2h) avec 2 mM NiSO ₄ et 2 mM CoSO ₄								
Electrode C _{toray} (ref. numérique)	Quantité métal en mg/L (Co/Ni)	Quantité métal en nmol.cm ⁻² (Co/Ni et (Co+Ni))	Quantité métal en µg.cm ⁻² (Co/Ni et (Co+Ni))	Proportio ns %Co/%N i	Densité de courant J (mA.c m ⁻²) à 0,71 V	Activité massiqu e (A.mg) à 0,71 V	TOF s ⁻¹ 0,71 V	Γ _M / Γ _{COOH}
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -Co _{0,7} Ni _{0,3} O _x (46)	1,32/0,6 8	55,80/28,9 1 (84,71)	3,29/1,7 0 (4,99)	66/ 34	17,61	3,53	0,54	0,47
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -Co _{0,4} Ni _{0,5} O _x (47)	1,30/0,5 9	55,04/24,9 2 (79,96)	3,24/1,4 7 (4,71)	69/ 31	15,37	3,26	0,50	0,44
C _{toray} / PPyC ₅ CO ₂ -Co _{0,5} Ni _{0,4} O _x (48)	1,35/0,6 3	57,07/26,7 0 (83,77)	3,36/1,5 7 (4,94)	68/ 32	17,5	3,54	0,54	0,47
Moyenne	1.32/0,6 3	55,97/26,8 5 (82,81)	3,30/1,5 8 (4,88)	68/ 32	16,83	3,44	0,53	0,46
Ecart Type	0,02/0,0 5	1,03/2,00 (2,52)	0,06/0,1 2 (0,15)		1,26	0,16	0,02	0,01

[Tableaux4]

Electrode C _{toray} (ref. numérique)	Quantité métal en mg/L	Quantité métal en nmol.cm ⁻²	Quantité métal en µg.cm ⁻²	Proporti ons %Co/% Ni/%Fe	Densité de courant J (mA.c m ⁻²) à 0,71 V	Activité massiqu e (A.mg) à 0,71 V	TOF s ⁻¹ 0,71 V	Γ _M / Γ _{COOH}
Solution de complexation (0.1M H ₃ BO ₃ , pH 7.2, 30°C, 2h) avec 4 mM FeSO ₄								
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -FeO _x (51)	4,02	179,97	10,05		12,11	1,20	0,17	1,00
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -FeO _x (52)	3,65	163,27	9,12		11,87	1,30	0,19	0,91
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -FeO _x (53)	2,60	116,33	6,50		12,42	1,91	0,28	0,65
Moyenne	3,422	153,19	8,56		12,13	1,47	0,21	0,85
Ecart Type	0,737	32,99	1,84		0,28	0,38	0,06	0,18
Solution de complexation (0.1M H ₃ BO ₃ , pH 7.2, 30°C, 2h) avec 3 mM NiSO ₄ 1mM FeSO ₄								
Electrode C _{toray} (ref. numérique)	Quantité métal en mg/L (Ni/Fe)	Quantité métal en nmol.cm ⁻² (Ni/Fe et (Ni+Fe))	Quantité métal en µg.cm ⁻² (Ni/Fe et (Ni+Fe))	Proporti ons %Ni/%F e	Densité de courant J (mA.c m ⁻²) à 0,71 V	Activité massiqu e (A.mg) à 0,71 V	TOF s ⁻¹ 0,71 V	Γ _M / Γ _{COOH}
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -Ni _{0,64} Fe _{0,36} O _x (54)	1,40/ 0,79	59,23/ 35,21 (94,43)	3,49/1,9 7 (5,46)	64/36	25,37	4,93	0,78	0,52
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -Ni _{0,71} Fe _{0,29} O _x	1,42/ 0,59	60,29/ 26,34 (86,63)	3,55/1,4 7 (5,02)	71/29	27,63	5,50	0,83	0,48

(55)								
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -Ni _{0,67} Fe _{0,33} O _x (56)	1,41/0,7 1	59,72/ 31,65 (91,37)	3,52/1,7 7 (5,29)	67/33	25,74	4,87	0,73	0,51
Moyenne	1,41/ 0,69	59,74/ 31,07 (90,81)	3,52/1,7 4 (5,26)	67/33	26,25	5,10	0,78	0,50
Ecart Type	0,01/ 0,10	0,53/ 4,46 (3,93)	0,03/0,2 5 (0,22)		1,21	0,35	0,05	0,02
Solution de complexation (0.1M H ₃ BO ₃ , pH 7.2, 30°C, 2h) avec 3 mM CoSO ₄ et 1 mM FeSO ₄								
Electrode C _{toray} (ref. numérique)	Quantité métal en mg/L (Co/Fe)	Quantité métal en nmol.cm ⁻² (Co/Fe et (Co+Fe))	Quantité métal en µg.cm ⁻² (Co/Fe et (Co+Fe))	Proporti ons %Co/% Fe	Densité de courant J (mA.c m ⁻²) à 0,71 V	Activité massiqu e (A.mg) à 0,71 V	TOF s ⁻¹ 0,71 V	Γ _M / Γ _{COOH}
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -Co _{0,71} Fe _{0,29} O _x (57)	1,23/0,4 9	52,33/ 22,16 (74,43)	3,08/1,2 3 (4,32)	71/29	22,26	5,15	0,77	0,41
C _{toray} /PPyC 5CO ₂ -Co _{0,72} Fe _{0,28} O _x (58)	1,60/0,6 2	68,02/ 27,75 (96,38)	4,04/1,5 5 (5,59)	72/28	24,8	4,43	0,67	0,54
Moyenne	1,43/0,5 6	60,48/ 24,93 (85,40)	3,56/1,3 9 (4,96)	72/28	23,53	4,79	0,72	0,47
Ecart Type	0,27/0,0 9	11,52/ 4,00 (15,52)	0,68/0,2 2 (0,90)		1,80	0,51	0,08	0,09

[0130] Lors de l'électropolymérisation, la formation de particules 111 d'oxyde de nickel

NiO_x a été observée par l'apparition progressive d'un système irréversible, caractéristique de l'électroactivité de NiO_x (couple rédox Ni^{II}(OH)₂/Ni^{III}(O)(OH) avec un pic anodique et un pic cathodique situés respectivement à +0.78 et +0.58 V vs Ag/AgCl. L'apparition de NiO_x est associée à un courant catalytique au-dessus de +0,95 V dont l'intensité augmente progressivement en fonction du nombre de balayage. Ce processus est attribué à l'oxydation catalytique de l'eau en O₂ par NiO_x, concomitante à la formation de l'espèce NiO_x sous deux phases préférentielles β-Ni^{III}(O)(OH) et/ou γ-Ni^{IV}(O)(OH).

- [0131] Après une trentaine, voire cinquantaine de cycles, il n'y a plus d'augmentation significative du processus rédox Ni^{II}(OH)₂/Ni^{III}(O)(OH) ainsi que du courant catalytique associé laissant penser que tous les complexes de Ni^{II} initialement présents dans le film ont été transformés en NiO_x.
- [0132] Notons que l'oxydation et la suroxydation du polypyrrole 110 sont observables lors du premier balayage par l'intermédiaire respectivement de deux larges processus anodiques autour de +0.6 et +1.0 V. Par conséquent, après le premier balayage, la conductivité du polypyrrole 110 est réduite, voire détruite, en raison de sa sur-oxydation. Ainsi, après l'électropolymérisation, le polymère 110 joue principalement le rôle de matrice et la conductivité du revêtement composite 11 est assurée par les particules d'oxyde métallique 111 dispersées.
- [0133] La formation de clusters d'oxydes de cobalt, CoO_x, de fer, FeO_x, ainsi que celle de clusters bimétalliques Ni_yCo_{1-y}O_x, Co_yFe_{1-y}O_x, Ni_yCo_{1-y}O_x a été réalisée selon la même procédure.
- [0134] La formation des particules de CoO_x a été plus difficile à observer que dans le cas du NiO_x car le processus redox Co^{II}(OH)₂/Co^{III}(O)(OH) est d'une plus faible intensité, avec un pic anodique et un pic cathodique respectivement situés à +0.58 et +0.54 V. Les électrodes modifiées de carbone vitreux (C_{vit}) C_{vit}/PPyC₅CO₂-CoO_x présentent des performances supérieures en termes de densité de courant qui atteint 16 mA.cm⁻² à 1.2V, après une trentaine de cycles de 0 à 1,2V.
- [0135] A la différence de l'oxyde de nickel, l'oxyde de fer ne présente pas de système rédox ; seul un courant catalytique est observé.
- [0136] Pour les oxydes monométalliques, la concentration optimale en sels métalliques de la solution d'immersion observée a été de 4 mM quel que soit le cation métallique, Ni²⁺, Co²⁺ ou Fe²⁺. Notons que dans chaque cas, les concentrations de 1, 2, 4 et 16 mM ont été testées et les mesures d'ICP-AES correspondantes ont permis de définir des valeurs incorporées pour 4 mM, considérées comme des conditions optimale de respectivement 2,97, 4,91 et 8,56 µg/cm².
- [0137] Les figures 3A et 3B illustrent l'activité électrocatalytique des revêtements 11 pour l'oxydation de l'eau à pH 9,2 (la référence numérique pour chaque courbe sont

indiquées dans les tableaux 2 et 3 ci-dessus, 40 et 50 désignant une électrode de papier de carbone désignée C_{toray} , non revêtue). La présence des pics d'oxydation et de réductions est caractéristique des oxydes métalliques en fonction de la nature du métal.

- [0138] Dans les tableaux 2 et 3 ainsi que dans les figures 3A et 3B, la densité de courant j (mA.cm^2) définit la performance pure du revêtement vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'eau à une surtension de 0,71V (équivalente à un potentiel de 1,2 V vs Ag/AgCl sur les figures). L'activité massique (A/mg) définit la performance en fonction de la quantité de catalyseurs d'oxydes métalliques et de la surtension appliquée. Le rapport $\Gamma_M/\Gamma_{\text{COOH}}$ permettant de définir la quantité de métal en fonction de la quantité de groupement carboxylate.
- [0139] En ce qui concerne les oxydes de fer et de métaux mixtes, en [Fig.3B], l'allure du signal, correspondant à l'électroactivité de l'oxyde, varie en fonction de la nature des métaux et de leurs proportions respectives. Des densités de courants catalytiques encore plus élevées ont été obtenues avec les oxydes bimétalliques atteignant 20-28 mA/cm^2 à 1,2V.
- [0140] Des caractérisations électrochimiques ont également été réalisées pour démontrer l'efficacité de ces matériaux à différentes températures, non illustrées ici. Il a été observé que l'activité catalytique intrinsèque (c'est à dire la cinétique de réaction) de ces matériaux n'est quasiment pas influencé par la température bien que l'augmentation de température permet tout de même d'atteindre des courants de plus en plus élevés (jusqu'à 40 mA.cm^{-2} dans le cas des oxydes mixtes à 50°C.
- [0141] Comme illustré en [Fig.4], l'épaisseur d'un revêtement sans particule d'oxyde ($\text{PPyC}_5\text{CO}_2^-$) équivalente à une quantité de carboxylate de 140 nmol/cm^2 a pu être déterminée en réalisant un dépôt sur une surface plane d'ITO 10. La valeur d'épaisseur mesurée est de 350 nm (0,35 μm). Après incorporation des particules 111 d'oxydes métalliques, aucune particule n'est observable que ce soit sur le revêtement 11 ou à l'interface avec le corps 10 d'électrode 1. Le fait de ne pas observer d'augmentation de l'épaisseur du revêtement après génération des particules 111 va dans le sens de particules 111 petites inférieures au nm n'influant pas sur les caractéristiques physiques du revêtement 11.
- [0142] Par microscopie à force atomique (abrégé AFM, de l'anglais *Atomic Force Microscopy*), comme illustré en [Fig.5], après incorporation des particules 111 d'oxyde métallique, aucune particule n'est observable sur le revêtement 11. Le fait d'observer des rugosités moyennes de surface (abrégé RMS sur la figure, de l'anglais *Rough Mean Square*) de même ordre de grandeur pour un revêtement $\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{H}$ sans ou avec particules 111 d'oxyde métallique va également dans le sens de particules petites n'influant pas sur les caractéristiques physiques du revêtement 11.
- [0143] Comme illustré par les figures 6A et 6B, les revêtements 11 ont été observés par microscopie électronique à transmission. Après incorporation des particules 111 d'oxyde

métallique, ici encore aucune particule n'est observée dans le revêtement 11 sur les échelles observées. Le fait de ne pas observer de particule 111 par microscopie électronique à transmission malgré la présence de métaux confirmée par électrochimie et mesure ICP-AES va dans le sens de particules de taille inférieure à 1 nm en dehors des limites de détection des techniques.

- [0144] Les mesures effectuées indiquent que l'électro-génération *in situ* d'oxydes à partir des complexes de carboxylates permet d'éviter les phénomènes d'agréation et ainsi d'atteindre des tailles de nanoparticules proches de celles d'un cluster (≤ 1 nm) composé d'un nombre faible d'entité métallique conformément à une méthode de nucléation « bottom-up ».
- [0145] Pour étayer cela, des mesures complémentaires de diffraction de rayons X par GiWAXS ont été réalisées pour chercher à connaître la nature de ces clusters (cristallin ou amorphe) ainsi que leurs répartitions spatiales. Les résultats obtenus pour le revêtement 11 composite de ITO/PPyC₅CO₂-NiO_x sont résumés dans la [Fig.7] qui est un graphique de diffusion de rayons X à angle large en incidence rasante représentant l'intensité 60 en fonction du vecteur de diffusion. Il est possible d'observer la présence d'un pic de diffraction 610 aux alentours des 2 Å⁻¹, attribué à l'organisation spatiale des chaînes de polypyrroles dans le cas d'un revêtement comprenant le polymère seul (ITO/PPyC₅CO₂, courbe 61).
- [0146] Après génération des particules 111 de NiO_x(courbe 62), la diminution 620 de ce signal indique qu'il y a une désorganisation de la structure du polymère 110. Néanmoins il était attendu dans le cas de l'électro-génération de nanoparticules supérieures à 1 nm cristallines réparties de manière structurée d'obtenir un signal aux alentours de 4 Å⁻¹ (621), qui n'est pas observé. Cela va dans le sens d'un matériau composite de polypyrrole comportant des particules 111 sub-nanométriques d'oxydes métalliques amorphes réparties de manière homogène mais aléatoire sans structure apparente. Des signaux résiduels 611, 622 de l'ITO sont par ailleurs observables.
- [0147] Le fait d'avoir des clusters de taille très petite avec une surface électroactive élevée permet d'expliquer entre autre les valeurs d'activités massiques extrêmement importantes mesurées par CV.
- [0148] D'une manière générale, les architectures sub-nanométriques comme les particules d'oxydes peuvent souffrir d'un manque de résistance et de stabilité en condition électrocatalytique. Ceci n'a pas été observé pour les revêtements 11 testés, comme décrit ci-dessous.
- [0149] La stabilité des revêtements 11 est étudiée par la variation de la densité de courant en fonction du temps à un potentiel donné (1,2V vs Ag/AgCl soit une surtension de 0,71V) vis-à-vis de l'oxydation de l'eau à pH 9,2, comme illustré en figures 8A (temps t en heure) et 8B (temps t en jour), pour :

- 70 : une électrode C_{toray} non revêtue,
- 71 : une électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-NiO}_x$,
- 72 : une électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-CoO}_x$,
- 73 : une électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$.

[0150] L'activité électrocatalytique des revêtements 11 pour l'oxydation de l'eau à pH 9,2 a également été mesurée au cours du temps, comme illustré en figures 8C à 8E, pour :

- 74 : une électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-NiO}_x$, à $t = 0\text{h}$,
- 75 : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-NiO}_x$, à $t = 65\text{h}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 9500\text{ C}$,
- 76 : une électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-CoO}_x$, à $t = 0\text{h}$,
- 77 : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-CoO}_x$, à $t = 48\text{h}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 7800\text{ C}$,
- 78a : une électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$, à $t = 0\text{h}$,
- 78b : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$, à $t = 1,8\text{ jours}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 7290\text{ C}$,
- 78c : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$, à $t = 4,7\text{ jours}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 18\ 795\text{ C}$,
- 78d : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$, à $t = 8,2\text{ jours}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 32\ 871\text{ C}$,
- 78e : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$, à $t = 10,2\text{ jours}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 40\ 323\text{ C}$,
- 78f : l'électrode $C_{\text{toray}}/\text{PPyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$, à $t = 14,2\text{ jours}$, avec une quantité de charge électrique de $Q = 55\ 530\text{ C}$.

[0151] Aucune perte d'activité électrocatalytique significative n'a été observée sur une durée de plusieurs jours. Le revêtement 11 présente donc une très bonne stabilité au cours du temps, pour le moins pour l'oxydation de l'eau à pH 9,2. Les variations observées sont dues à une acidification et une diminution du volume de la solution dans laquelle les électrodes 1 sont étudiées. Un changement de solution permet de retrouver les activités initiales. Le fait d'observer les signaux caractéristiques des particules 111 tout au long de l'électrolyse confirme la présence de celles-ci au fur et à mesure de l'utilisation des électrodes.

[0152] Les figures 9A, 10A, et 12A sont des images MEB permettant de visualiser la présence du revêtement avant et après électrolyse et donc de confirmer sa stabilité mécanique.

[0153] Les figures 9B, 10B, et 12B montrent des spectres EDX permettant de visualiser les raies d'émission caractéristique de chaque élément détecté dans la fenêtre (carré blanc) des images respectivement des figures 9A et 10A. Cela permet de confirmer que l'on retrouve bien dans les revêtements les éléments métalliques constituant les particules

d'oxyde avant et après électrolyse. La capacité du revêtement à stabiliser les catalyseurs et éviter leur relargage en solution pendant la catalyse est donc validée.

[0154] La [Fig.11A] illustre la stabilité des revêtements 11, caractérisée par l'étude de la variation de la densité de courant en fonction du temps t (en h) à un potentiel donné (1,2V vs Ag/AgCl soit une surtension de 0,71V) vis-à-vis de l'oxydation de l'eau à pH 9,2, pour :

- 90 : une électrode C_{toray} non revêtue,
- 91 : une électrode revêtue $C_{\text{toray}}/\text{PpyC}_5\text{CO}_2\text{-FeO}_x$,
- 92 : une électrode revêtue $C_{\text{toray}}/\text{PpyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_x$,
- 93 : une électrode revêtue $C_{\text{toray}}/\text{PpyC}_5\text{CO}_2\text{-Co}_{0,78}\text{Fe}_{0,28}\text{O}_x$,

[0155] L'activité électrocatalytique des revêtements 11 pour l'oxydation de l'eau à pH 9,2 a également été mesurée au cours du temps pour :

- 94a : une électrode revêtue $C_{\text{toray}}/\text{PpyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_x$, à $t = 0\text{h}$
- 94b : l'électrode revêtue $C_{\text{toray}}/\text{PpyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_x$, à $t = 65\text{h}$
- 94c : l'électrode revêtue $C_{\text{toray}}/\text{PpyC}_5\text{CO}_2\text{-Ni}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_x$, à $t = 89\text{h}$.

[0156] Aucune perte d'activité significative n'a été observée sur une durée de plusieurs jours. Les variations observées dans le cas des alliages à base de fer sont dues à une acidification et une diminution du volume de la solution dans laquelle sont étudiées les électrodes. Un changement de solution permet ici encore de retrouver les activités initiales.

[0157] La décroissance rapide de l'activité des électrodes avec des revêtements à base de fer sont attribuée à la formation de particules de hauts degrés d'oxydation moins efficaces. Le fait de faire un balayage à des potentiels entre 0 et 1,2V suffit à redonner une activité élevée à nos revêtements. À nouveau, le fait d'observer les signaux caractéristiques des particules 111 d'oxyde métallique tout au long de l'électrolyse confirme la présence de celles-ci.

[0158] L'ensemble de ces observations est à la fois cohérente avec la présence particules d'oxyde métallique 111 de taille nanométrique, et plus particulièrement de taille inférieure à 1 nm, et avec le fait que la matrice polymère-carboxylate maintient leur intégrité durant la catalyse en empêchant leur corrosion et leur agrégation et en favorisant l'autoréparation, c'est-à-dire le réassemblage des particules 111 avec des composés piégés dans le polymère. Si des ions métalliques sont libérés au cours de l'électrocatalyse, ils seraient dès lors complexés par les groupements carboxylates du polymère 110 pour être à nouveau transformés en oxydes correspondants. Les voltampérogrammes enregistrés après électrolyse sont très proches des initiaux confirmant l'excellente stabilité de l'électrode 1 et de son revêtement 11, avec le maintien des particules d'oxyde métallique 111 dans le revêtement 11.

[0159] Ces résultats montrent que ces revêtements composites sont très prometteurs pour

contrôler la formation, la taille des catalyseurs d'oxydes métalliques et influencer positivement leurs performances catalytiques ainsi que leurs stabilités.

[0160] Au vu de la description qui précède, il apparaît clairement que l'invention propose une électrode améliorée notamment en termes de ressources, d'environnement et de coût, tout en conservant une activité électrocatalytique satisfaisante.

[0161] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisations précédemment décrits et s'étend à tous les modes de réalisation couverts par l'invention. La présente invention ne se limite pas aux exemples précédemment décrits. Bien d'autres variantes de réalisation sont possibles, par exemple par combinaison de caractéristiques précédemment décrites, sans sortir du cadre de l'invention. En outre, les caractéristiques décrites relativement à un aspect de l'invention peuvent être combinées à un autre aspect de l'invention. Par exemple, l'électrode peut présenter toute caractéristique résultant de la mise en œuvre du procédé et le procédé peut présenter toute étape configurée pour aboutir à une caractéristique de l'électrode.

Revendications

[Revendication 1] Électrode (1) comprenant un corps (10) recouvert au moins en partie par un revêtement (11) composite comprenant :

- un polymère (110) polypyrrole ou ses dérivés comprenant des unités monomères pyrroles présentant une chaîne latérale comprenant au moins un groupement carboxylate,
- des particules (111) d'oxyde métallique à base d'au moins un métal,

Caractérisée en ce que le revêtement (11) comprend une quantité de l'au moins un métal de l'oxyde métallique inférieure ou égale à 7 mmol/cm³ par groupement carboxylate des unités monomères pyrroles.

[Revendication 2] Électrode (1) selon la revendication précédente, dans laquelle les particules (111) d'oxyde métallique présentent au moins une dimension (d) inférieure ou égale à 2 nm, de préférence inférieure ou égale à 1 nm.

[Revendication 3] Électrode (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules (111) d'oxyde métallique sont à base d'au moins deux métaux différents.

[Revendication 4] Électrode (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'au moins un métal de l'oxyde métallique est choisi parmi le groupe constitué de cobalt, nickel, fer.

[Revendication 5] Électrode (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la chaîne latérale des unités monomères pyrroles est linéaire.

[Revendication 6] Électrode (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la chaîne latérale comprend entre 2 et 10 atomes de carbone, de préférence 5 atomes de carbone.

[Revendication 7] Procédé (2) de fabrication de l'électrode (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant :

- une fourniture (20) du corps (10) de l'électrode (1),
- une électropolymérisation (21) sur le corps (10) de l'électrode (1) d'un polymère (110) comprenant des unités monomères pyrroles présentant une chaîne latérale comprenant au moins un groupement acide carboxylique, de façon à former un revêtement (11) recouvrant au moins en partie le corps (10),
- une mise en contact du revêtement (11) avec une solution dite

« de complexation » (220) comprenant au moins un ion métallique (220a) et un tampon borate et/ou phosphate présentant un pH supérieur ou égal à 5,5, induisant une complexation (22) de l'au moins un ion métallique (220a) par au moins groupement carboxylate,

- après la mise en contact du revêtement (11) avec la solution de complexation (220) induisant la complexation (22) de l'au moins un ion métallique (220a), un rinçage (23) du revêtement (11),
- après le rinçage (23) du revêtement (11), une électro-oxydation (24) des ions métalliques (220a) complexés de façon à former des particules d'oxyde métallique (111).

- [Revendication 8] Procédé (2) selon la revendication précédente, dans lequel la solution de complexation (220) comprend au moins deux ions métalliques (220a) différents.
- [Revendication 9] Procédé (2) selon l'une quelconque des deux revendications précédentes, dans lequel la solution de complexation (220) comprend un tampon borate présentant un pH supérieur ou égal à 6, de préférence sensiblement égal à 7,2.
- [Revendication 10] Procédé (2) selon l'une quelconque des trois revendications précédentes, dans lequel lors de la mise en contact avec la solution de complexation (220), la température de la solution de complexations (220) est maintenue à 30 °C par un dispositif de régulation (221) de la température.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des quatre revendications précédentes, dans lequel le revêtement (11) est mis en contact avec la solution de complexation (220) pendant au moins 1 heure, de préférence pendant au moins 2 heures.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des cinq revendications précédentes, dans lequel l'électro-oxydation (24) des ions métalliques (220a) est faite dans une solution (240) présentant un pH supérieur ou égal à 7, de préférence un pH supérieur ou égal à 9.
- [Revendication 13] Procédé (2) selon l'une quelconque des six revendications précédentes, dans lequel l'électro-oxydation (24) des ions métalliques (220a) est faite dans une solution (24) comprenant un tampon borate.
- [Revendication 14] Utilisation de l'électrode (1) selon les revendications 1 à 6 ou de

l'électrode (1) fabriquée par le procédé (2) selon l'une quelconque des revendications 7 à 13 pour l'oxydation électrocatalytique de l'eau.

[Fig. 1]

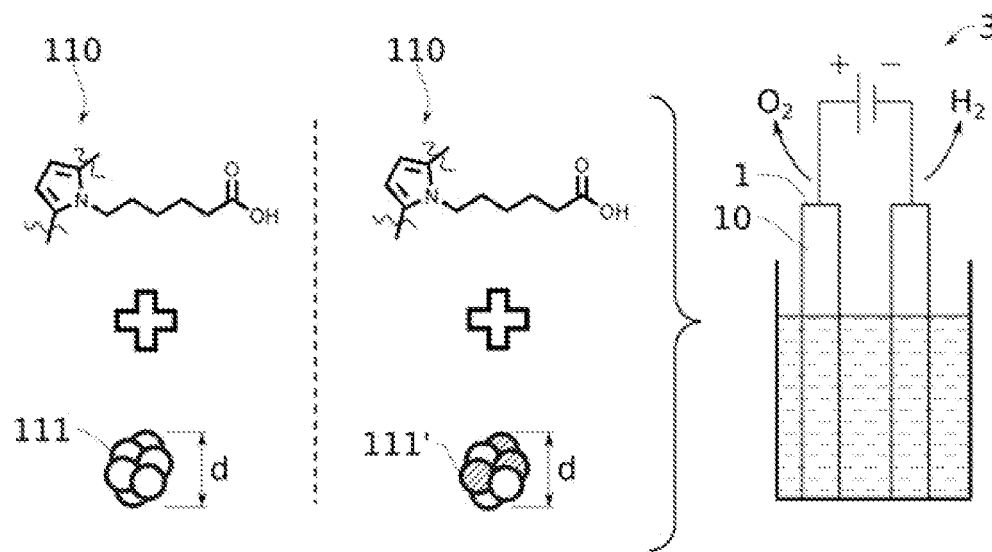


FIG. 1

[Fig. 2]

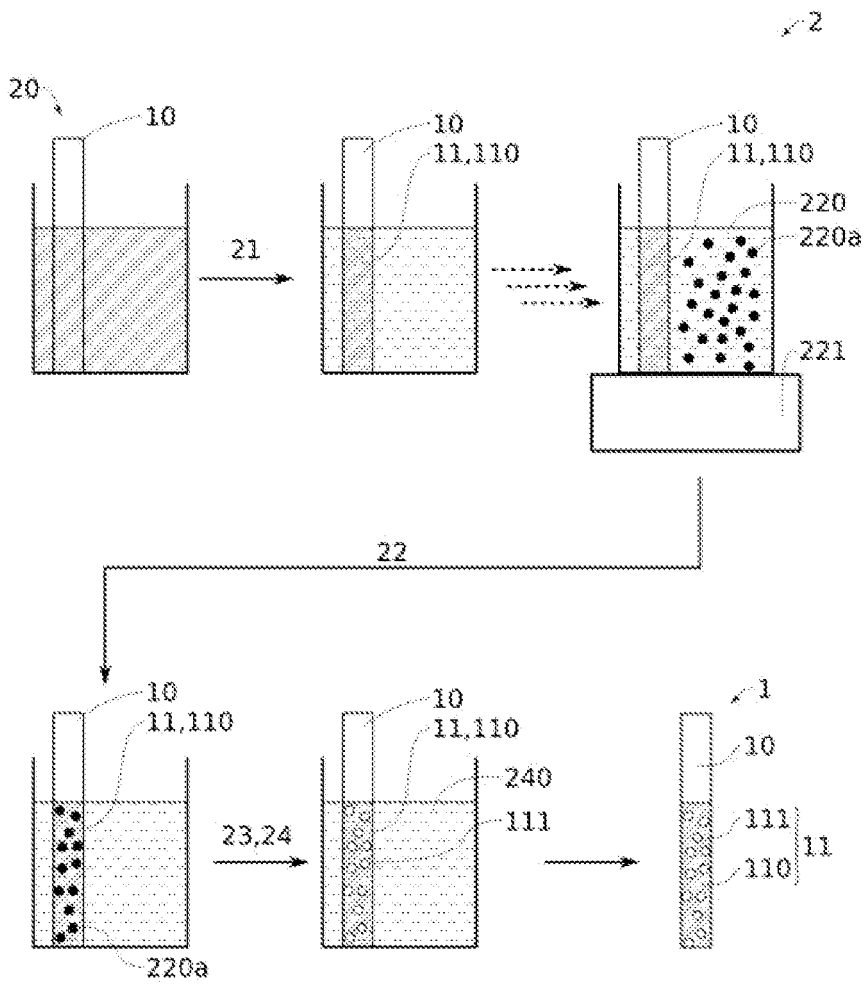


FIG. 2

[Fig. 3A]

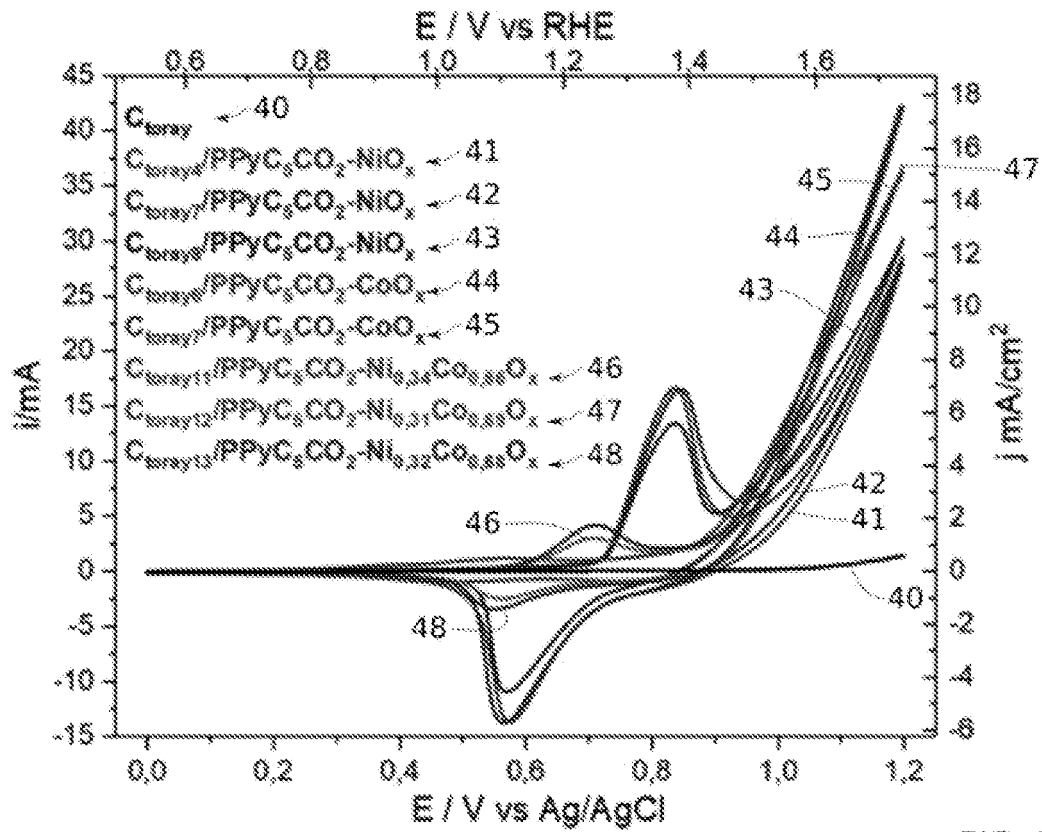


FIG. 3A

[Fig. 3B]

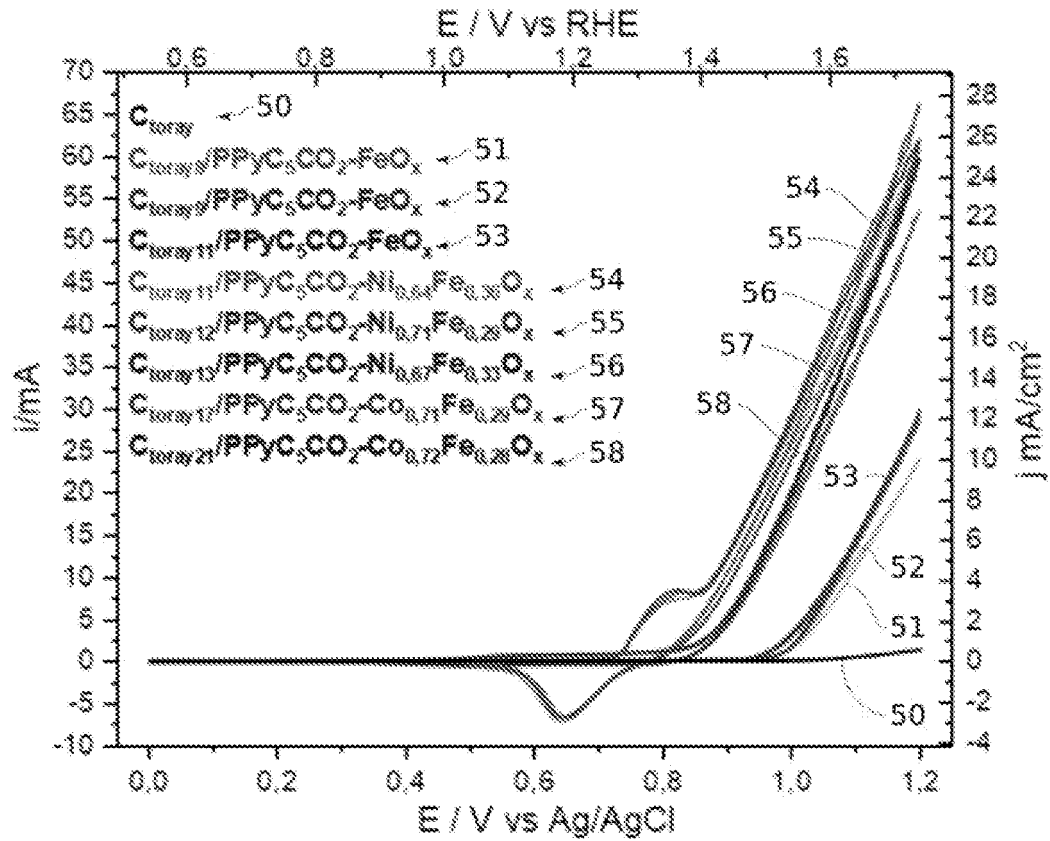


FIG. 3B

[Fig. 4]

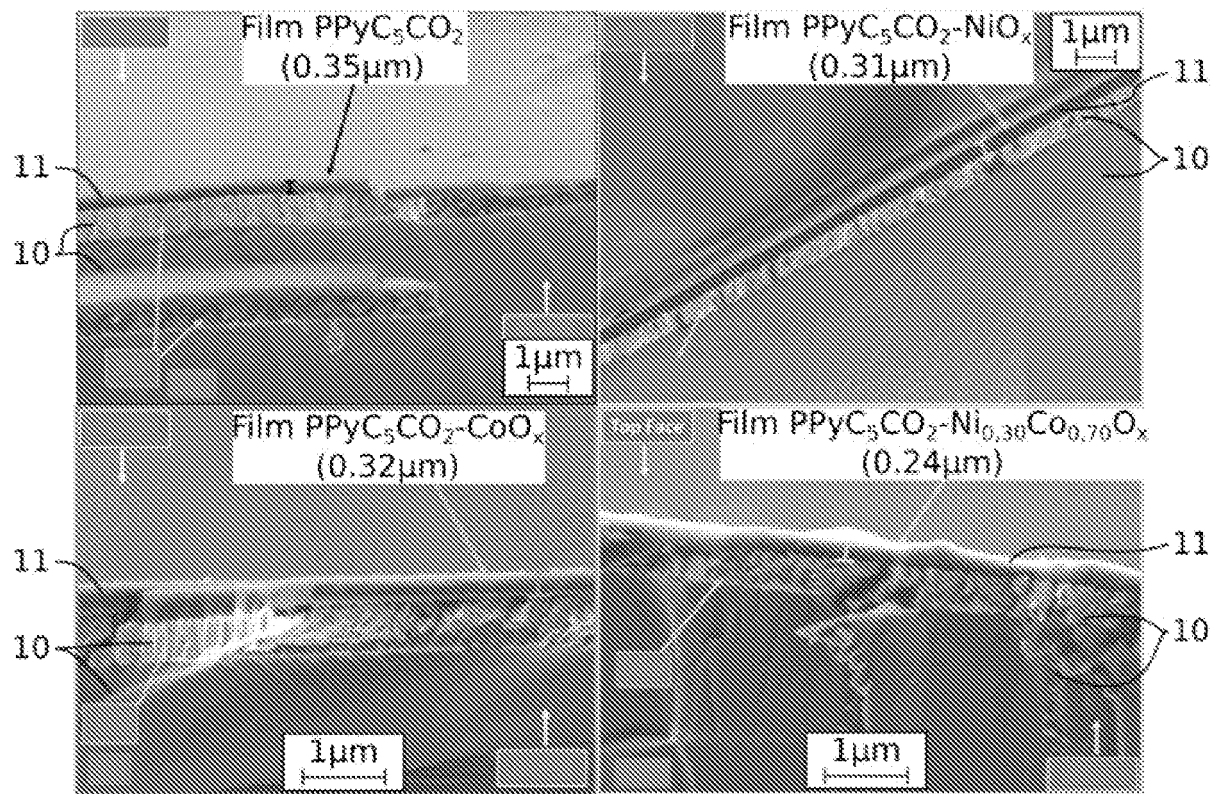


FIG. 4

[Fig. 5]

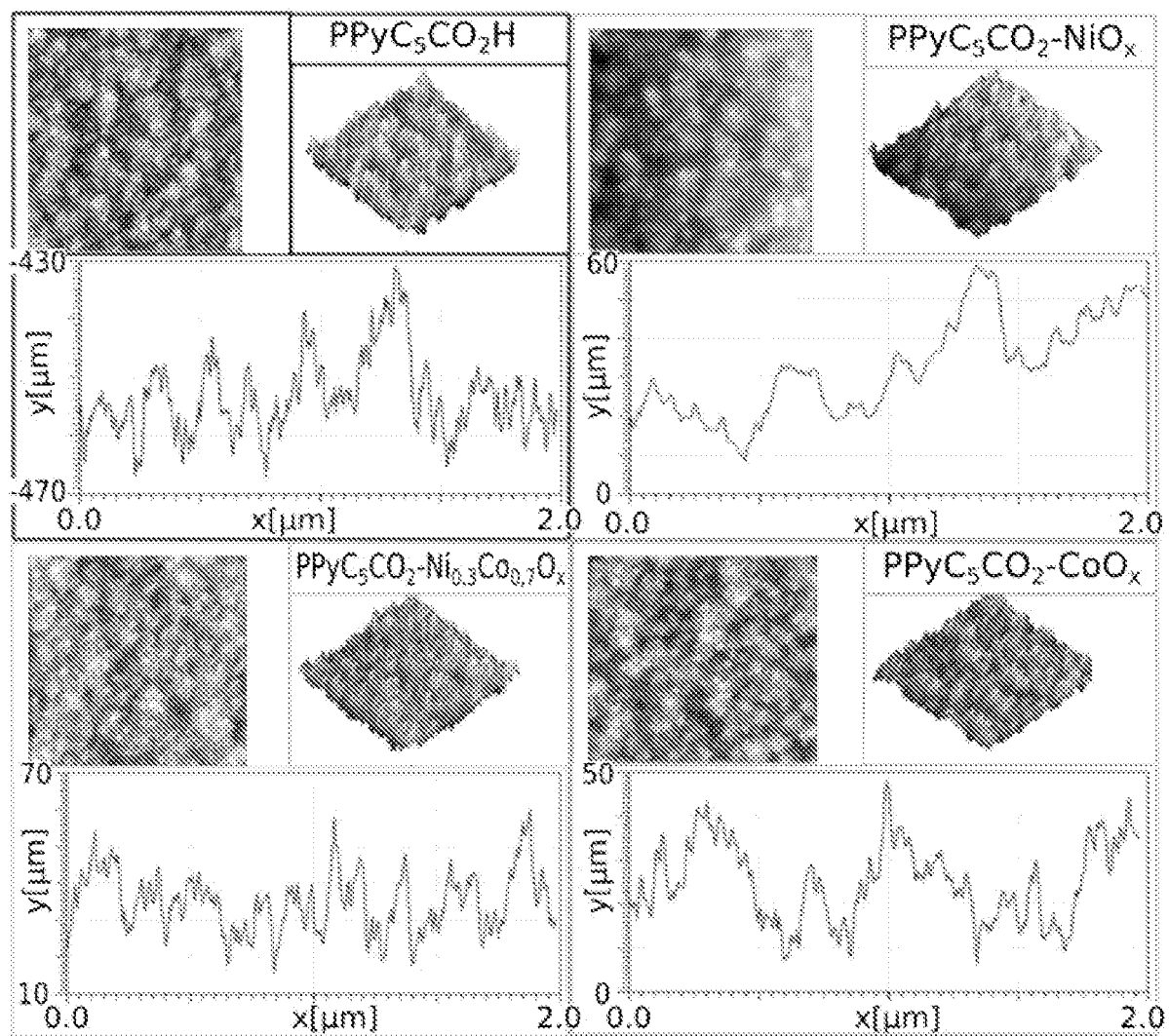


FIG. 5

[Fig. 6A]

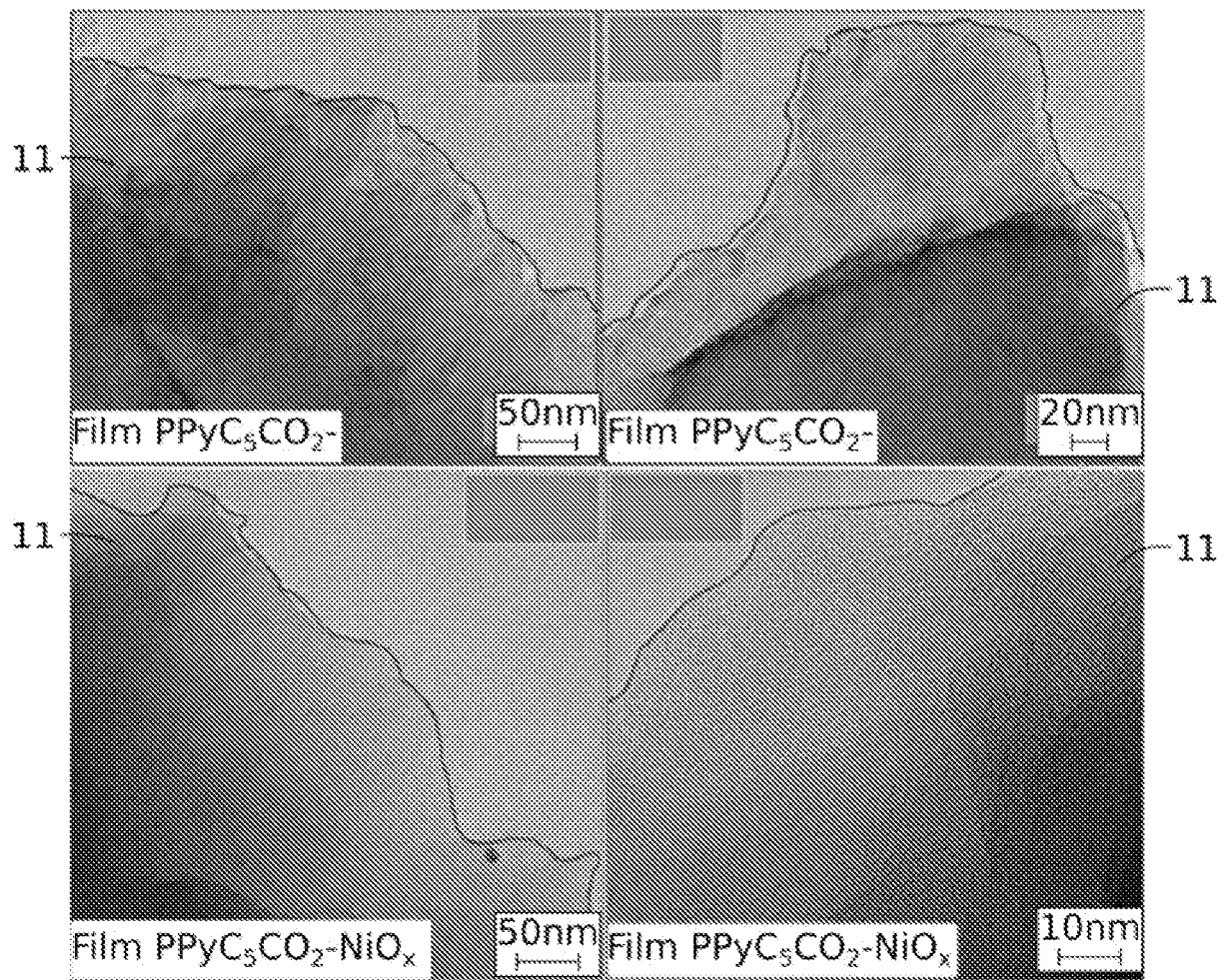


FIG. 6A

[Fig. 6B]

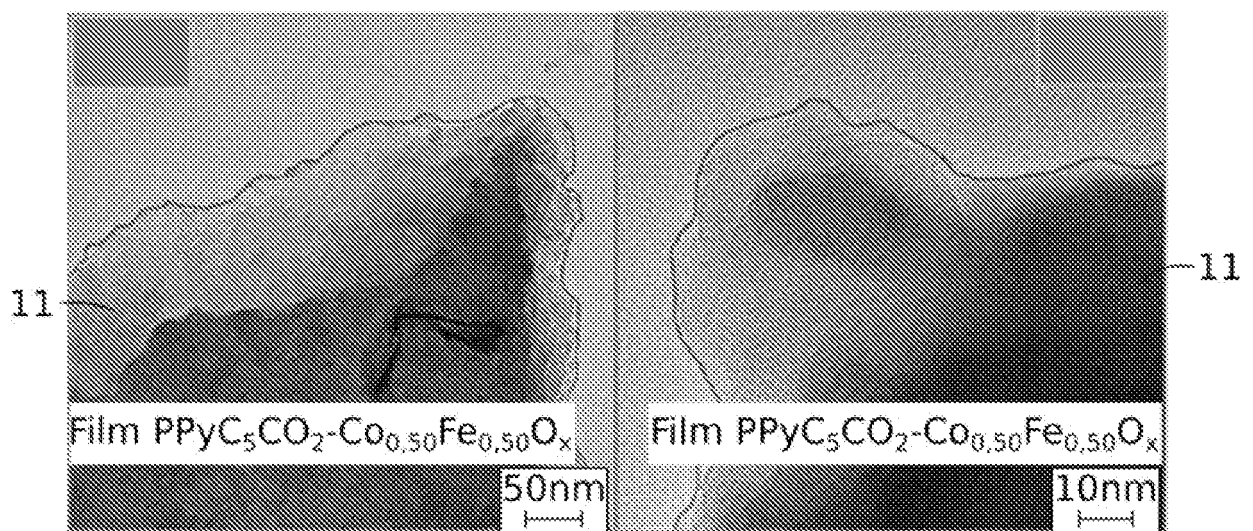


FIG. 6B

[Fig. 7]

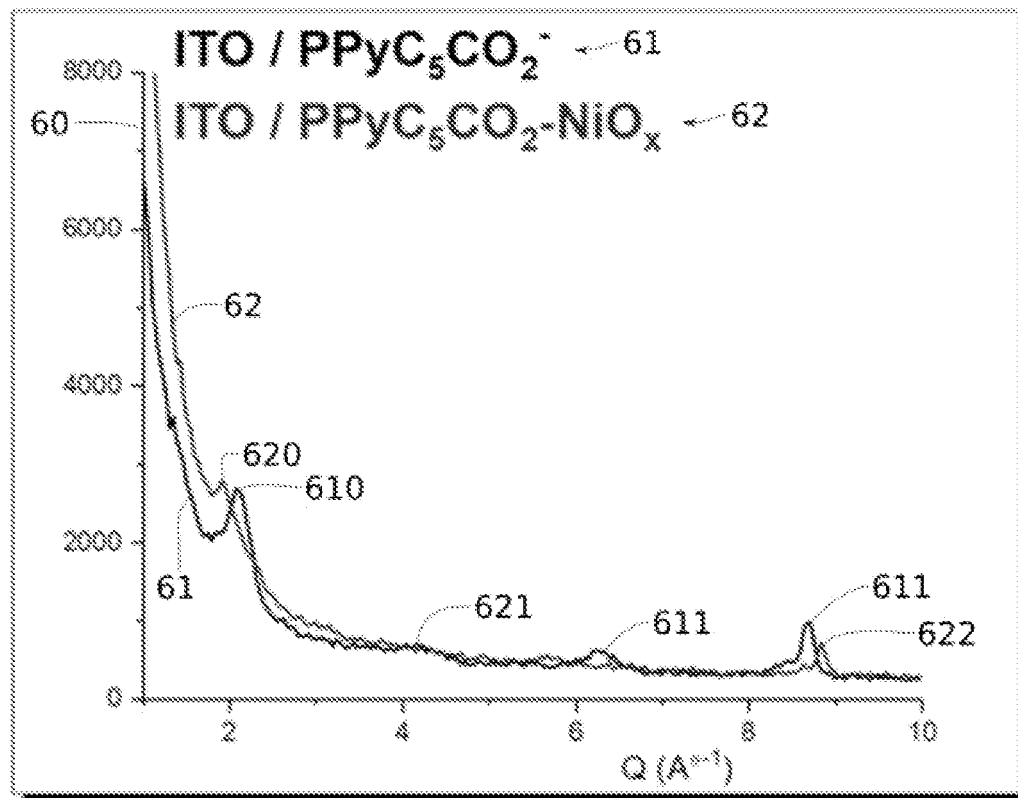


FIG. 7

[Fig. 8A]

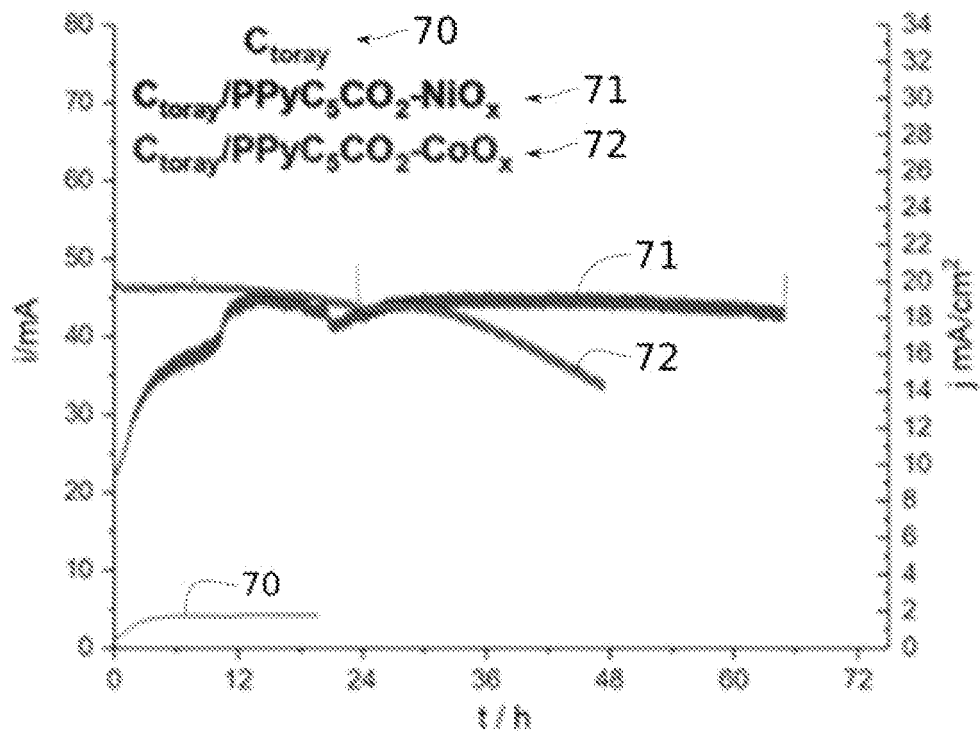


FIG. 8A

[Fig. 8B]

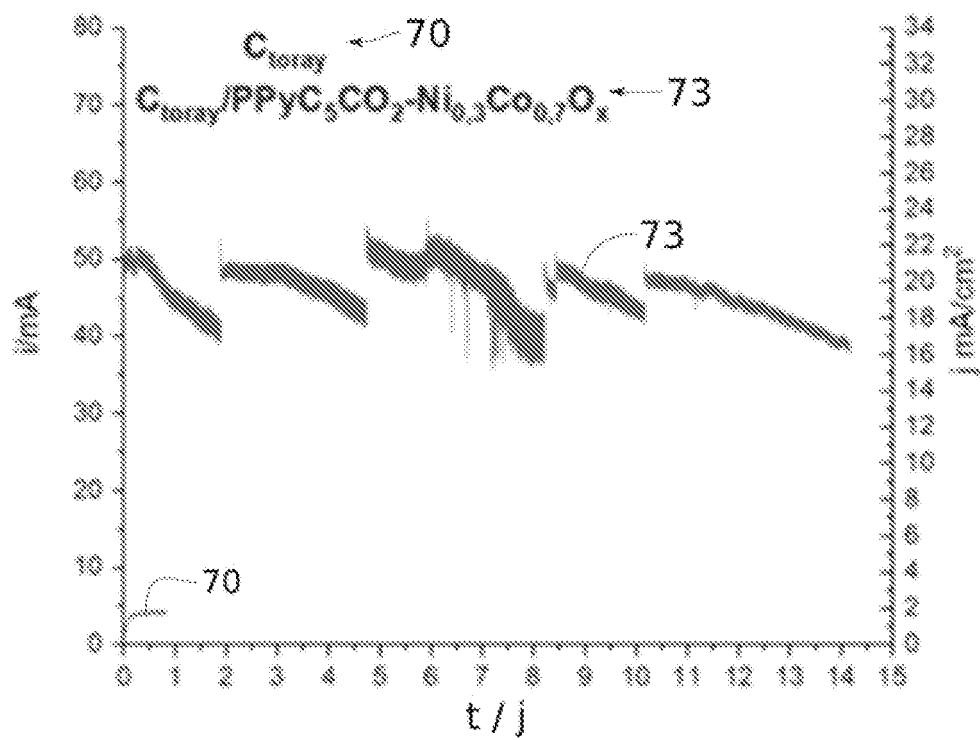


FIG. 8B

[Fig. 8C]

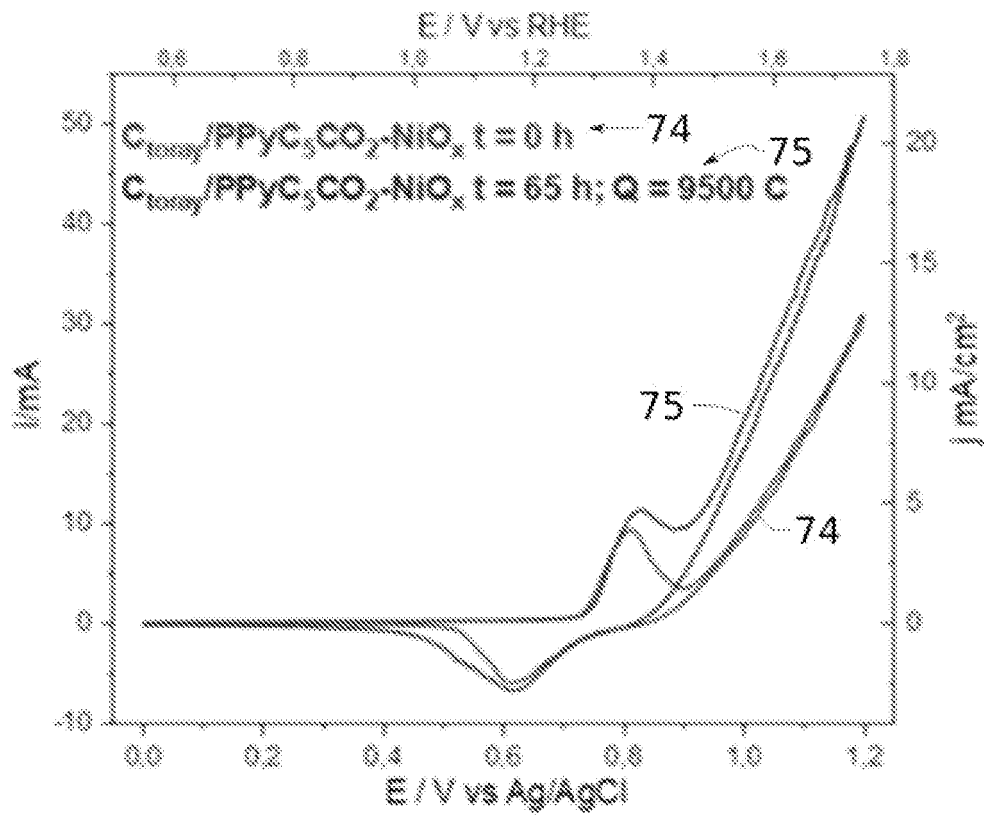


FIG. 8C

[Fig. 8D]

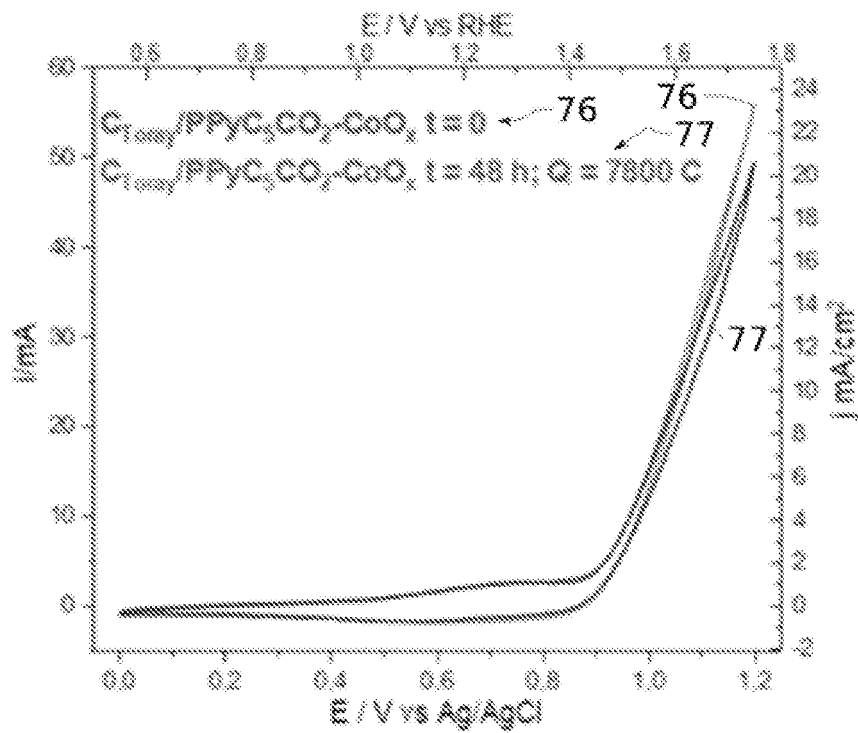


FIG. 8D

[Fig. 8E]

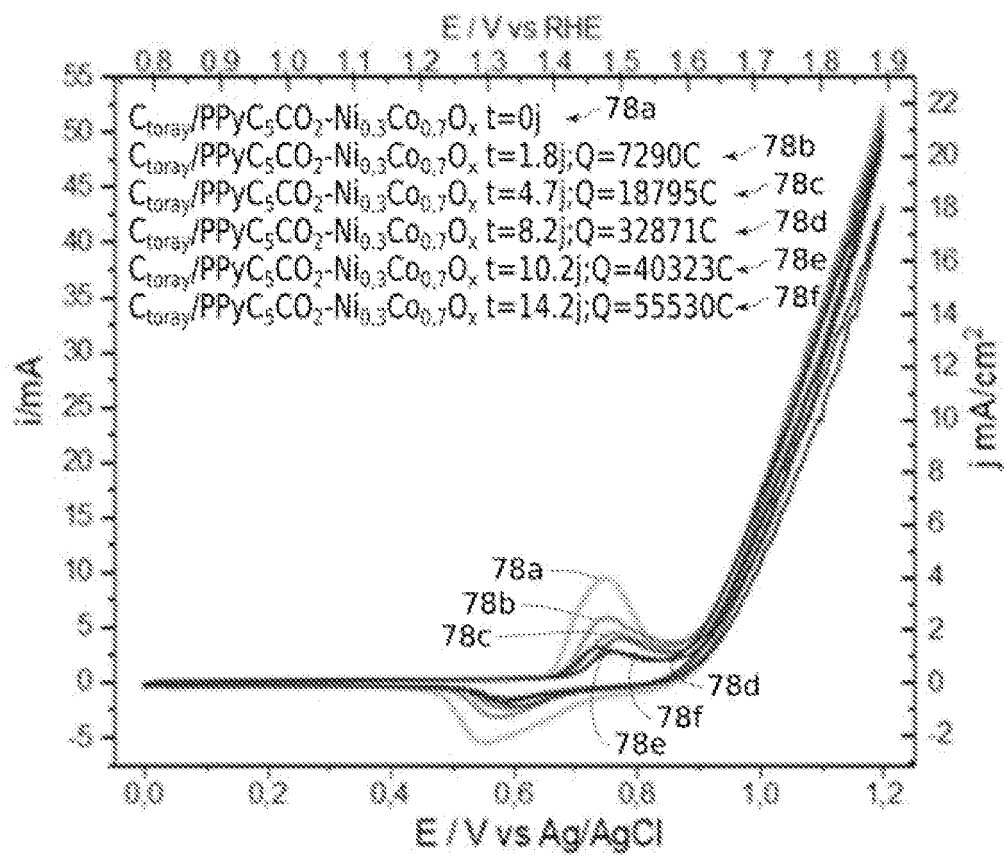


FIG. 8E

[Fig. 9A]

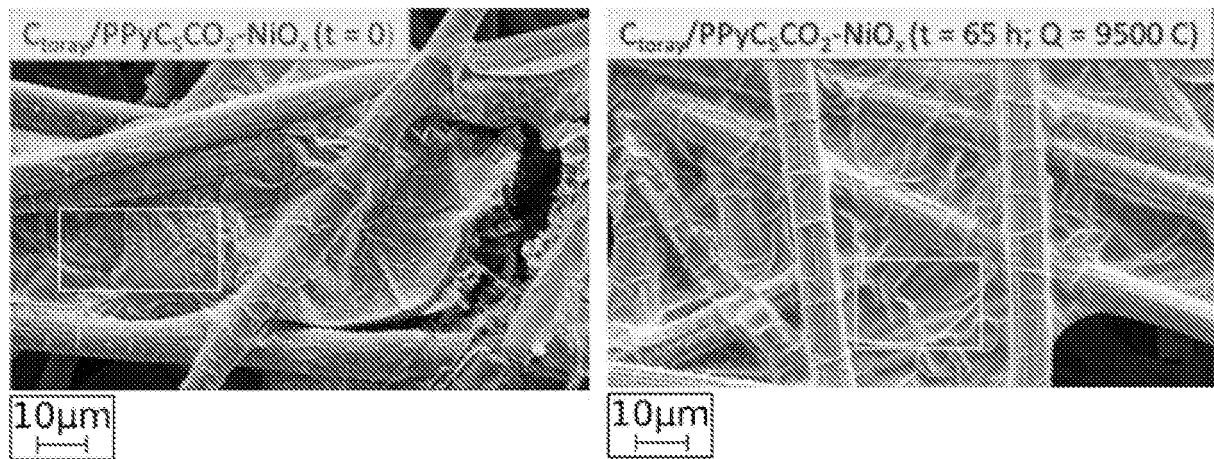


FIG. 9A

[Fig. 9B]

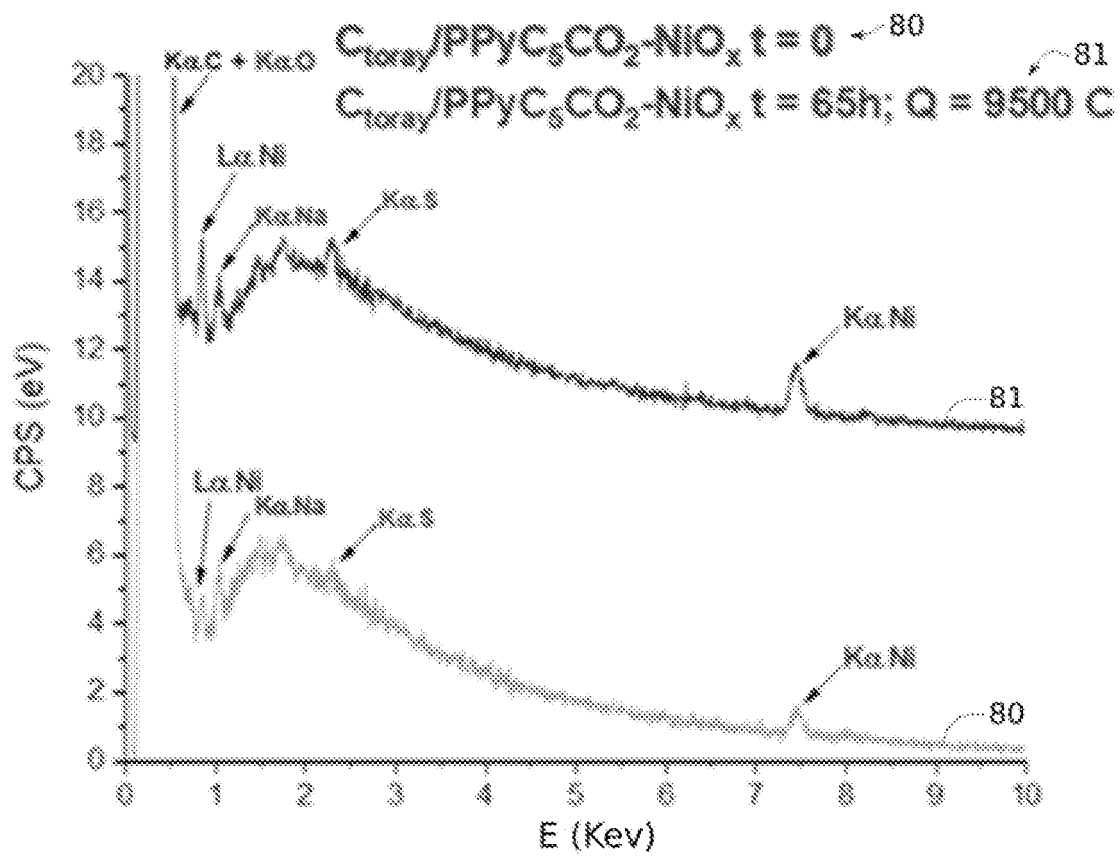


FIG. 9B

[Fig. 10A]

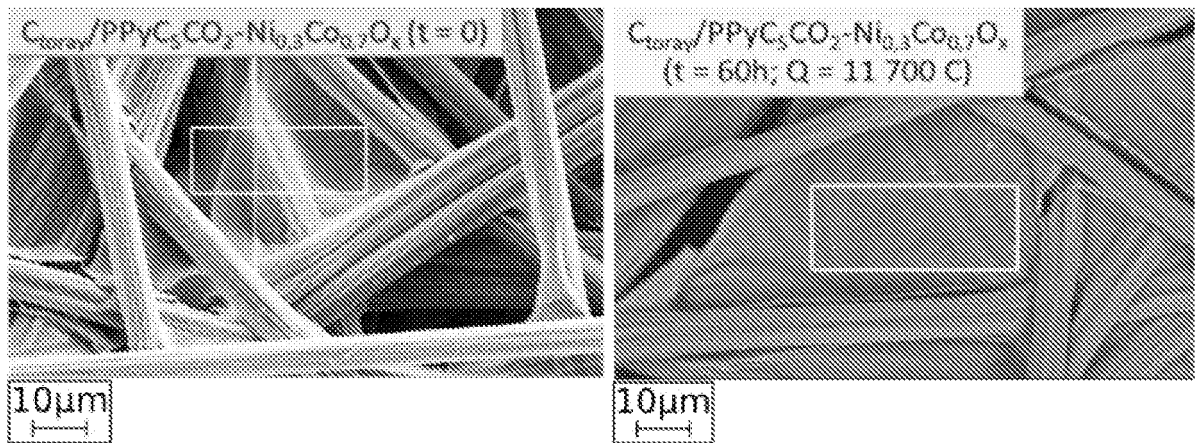


FIG. 10A

[Fig. 10B]

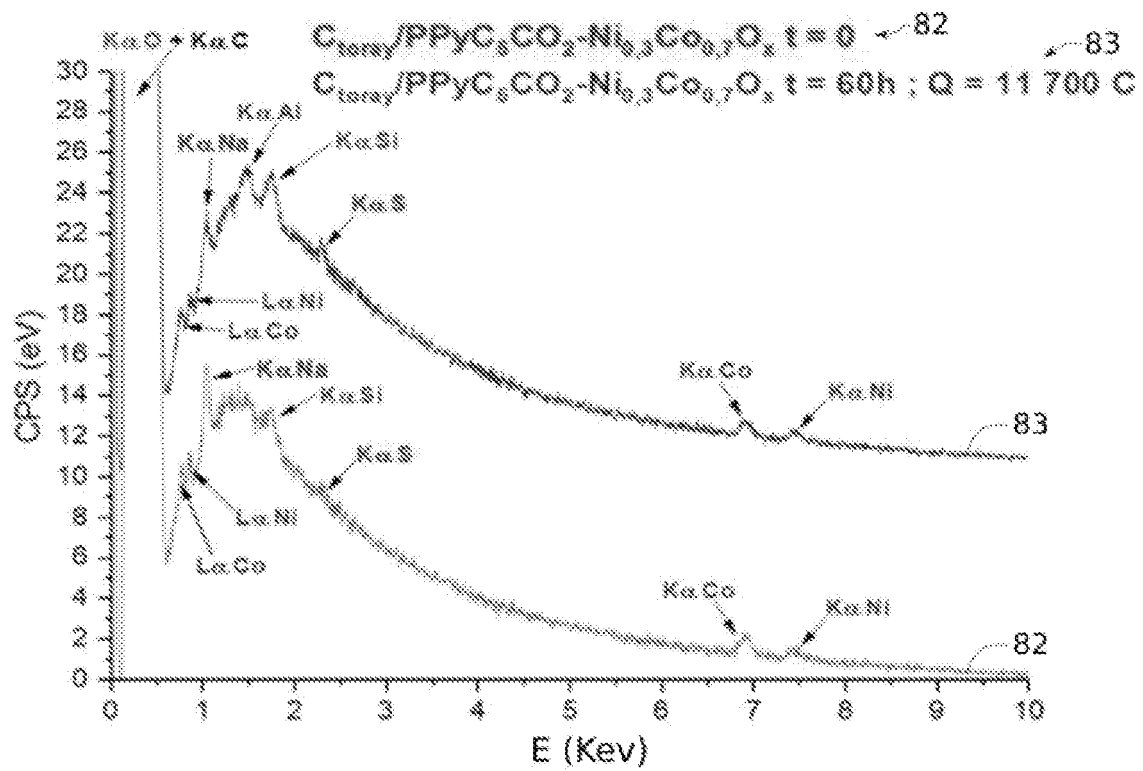


FIG. 10B

[Fig. 11A]

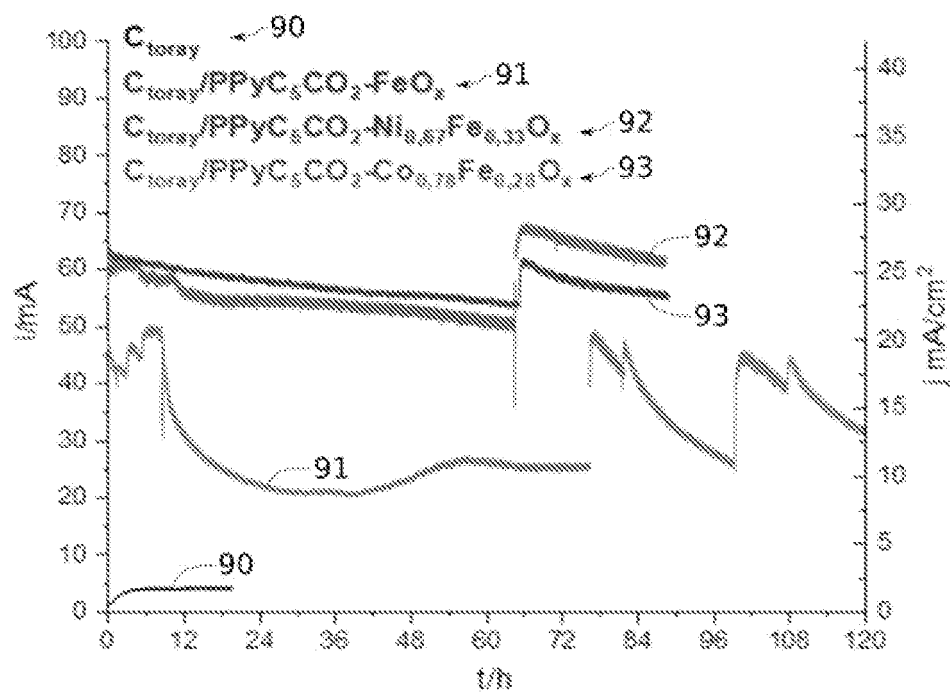


FIG. 11A

[Fig. 11B]

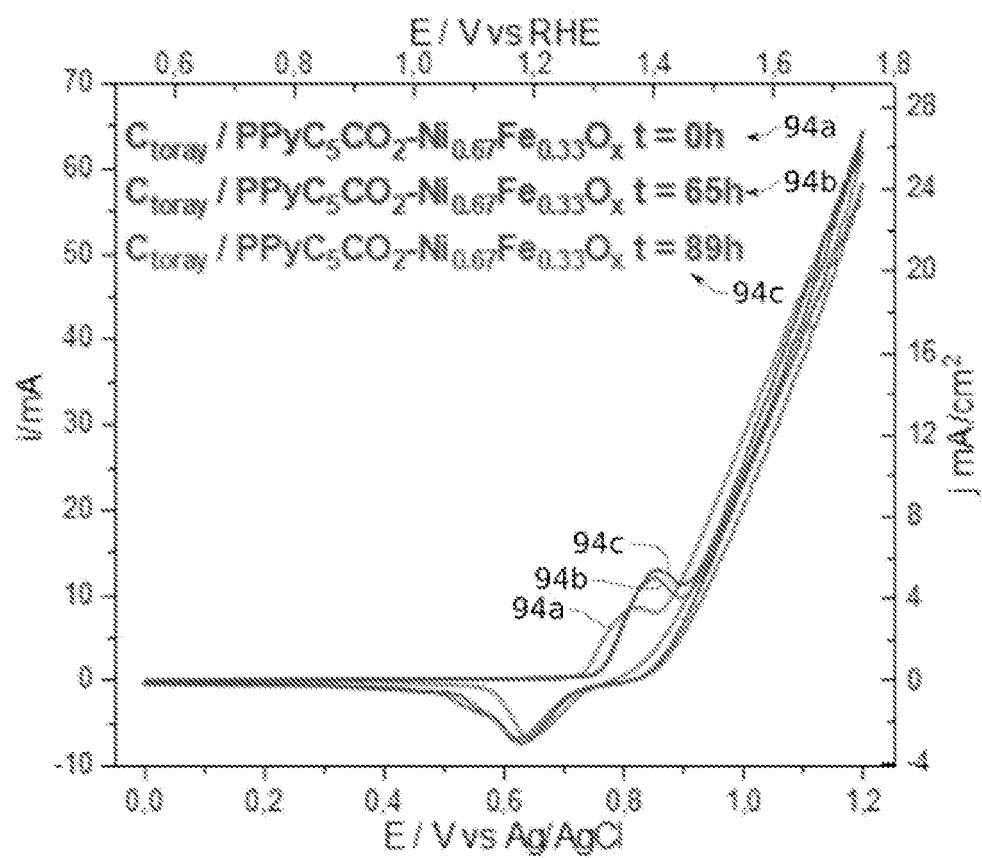


FIG. 11B

[Fig. 12A]

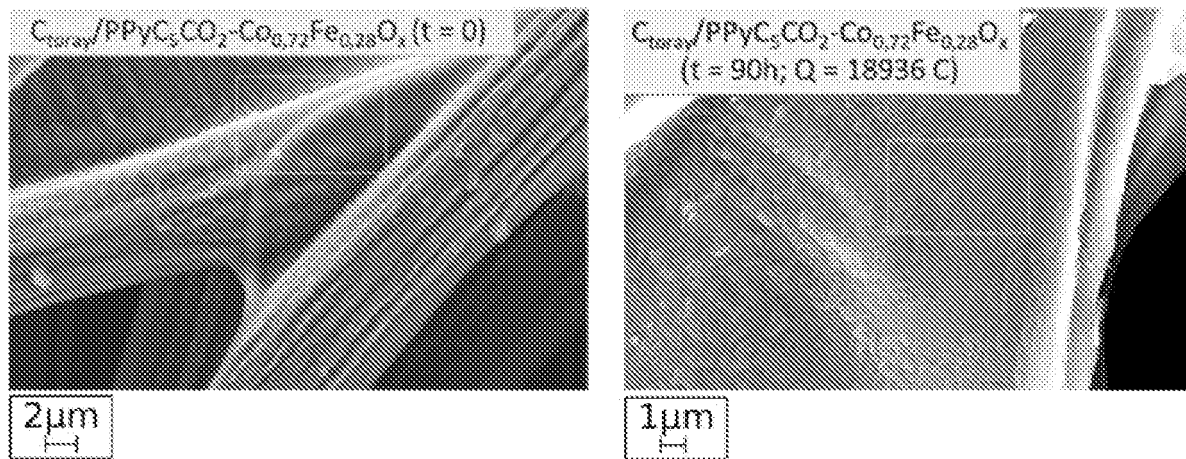


FIG. 12A

[Fig. 12B]

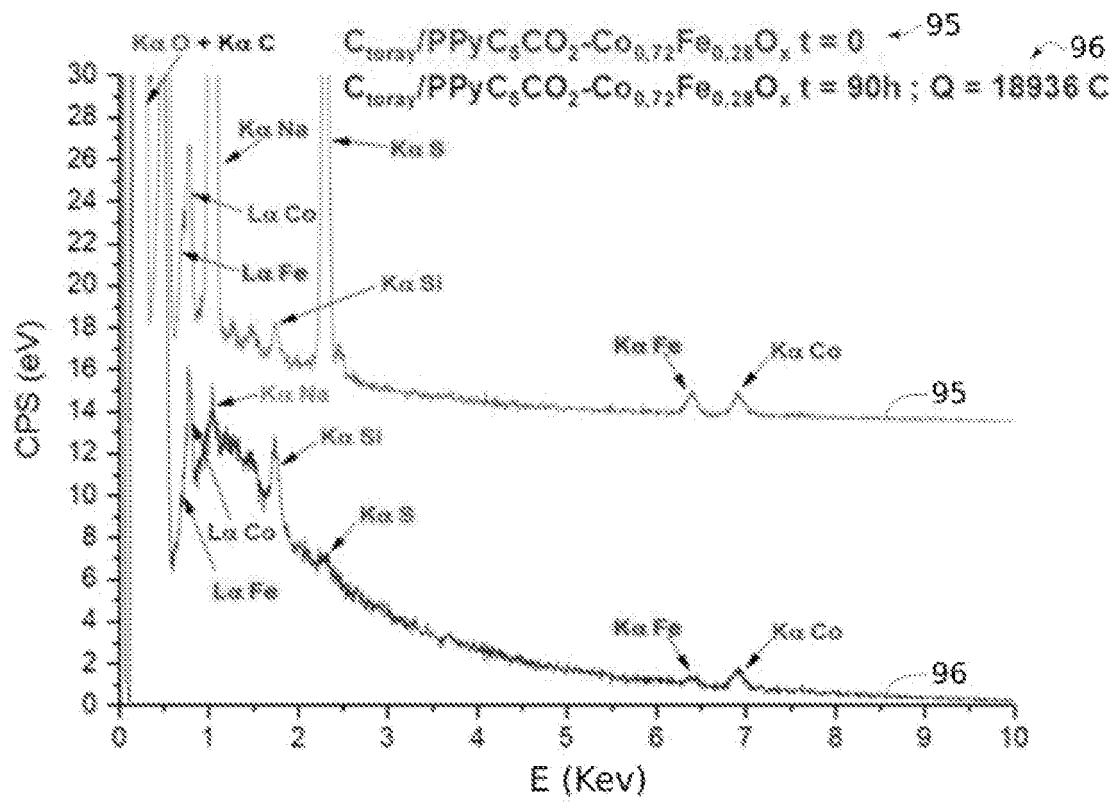


FIG. 12B

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

BOUDISSA NOUREDINE ET AL: "Synthesis of Manganese Dioxide by Mn²⁺ Complexation and Electro-Oxidation in Polypyrrole Benzoic Acid Films", JOURNAL OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC POLYMERS AND MATERIALS, vol. 30, no. 7, 21 février 2020 (2020-02-21), pages 2677-2682, XP55983105, New York ISSN: 1574-1443, DOI:10.1007/s10904-020-01477-x
Extrait de l'Internet:URL:<http://link.springer.com/article/10.1007/s10904-020-01477-x/fulltext.html>>
[extrait le 2022-11-18]

KUWABATA SUSUMU ET AL: "Electrical Conductivity of Polypyrrole Films Doped with Carboxylate Anions Acknowledgments", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY J. ELECTROCHEM. SOC. J. ELECTROCHEM. SOC, vol. 137, no. 137, juin 1990 (1990-06), XP055983108, [extrait le 2022-11-18]

DING K Q ET AL: "Cyclic voltammetrically prepared MnO₂-PPy composite material and its electrocatalysis towards oxygen reduction reaction (ORR)", SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA LAUSANNE, CH, vol. 159, no. 19-20, 27 août 2009 (2009-08-27), pages 2122-2127, XP026669722, ISSN: 0379-6779, DOI:10.1016/J.SYNTHMET.2009.08.005 [extrait le 2009-08-27]

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT