

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 974 582

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

11 53606

⑤1 Int Cl⁸ : C 25 D 3/50 (2012.01), C 25 D 3/52

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.04.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.11.12 Bulletin 12/44.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR et KING SAUD UNIVERSITY — SA.

⑦2 Inventeur(s) : FOUDA-ONANA FREDERIC et GUILLET NICOLAS.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, KING SAUD UNIVERSITY.

⑦4 Mandataire(s) : MARKS & CLERK FRANCE.

⑤4 PROCÉDE DE CROISSANCE DE PARTICULES METALLIQUES PAR ELECTRODEPOSITION AVEC INHIBITION IN SITU.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques, comprenant une étape d'électrodéposition d'un sel métallique pour former lesdites particules métalliques à la surface d'une électrode, caractérisé en ce que:

- l'étape d'électrodéposition du sel métallique est effectuée en présence d'espèce chimique bloquante présentant un fort pouvoir d'absorption, connu pour changer la signature électrochimique du métal déposé, à la surface desdites particules métalliques et ayant un potentiel d'oxydation plus élevé que le potentiel de réduction dudit sel métallique de manière à réduire la taille des particules métalliques formées et constitutives de ladite électrode conductrice électronique et catalytique;
- une étape de désorption de l'espèce chimique bloquante.

Le métal étant du platine, l'espèce oxydante peut être de type SO₂ ou NO₂ par exemple et permettre de réaliser des électrodés pour pile à combustible.

FR 2 974 582 - A1



Procédé de croissance de particules métalliques par électrodéposition avec inhibition in situ

Le domaine de l'invention est celui des procédés de dépôt de particules métalliques par voie électrochimique, notamment utilisés pour la formation d'électrodes pour piles à combustibles ou pour tout type d'électrode utilisée dans la plupart des réactions électrochimiques (électrosynthèse, l'électrolyse de l'eau, capteurs électrochimiques, supercapacités...), dont la surface active d'électrode doit être importante.

L'un des freins au développement des piles à combustible basse température à membrane échangeuse de protons (PEMFC) réside dans la nécessité d'utiliser des matériaux suffisamment actifs pour catalyser les réactions de réduction de l'oxygène (RRO) et d'oxydation de l'hydrogène (ROH).

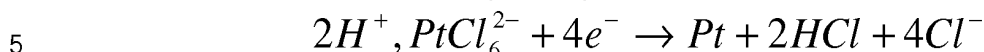
Actuellement, le meilleur catalyseur qui a été trouvé pour ces deux réactions est le platine et certains de ces alliages avec des métaux de transition (Ru, Ni, Co...). Pour obtenir des performances optimales dans des conditions de fonctionnement compatibles avec des applications usuelles, il est actuellement nécessaire de charger les électrodes avec des quantités relativement importantes de métal noble (0.1 - 0.3 mg/cm²).

Le coût du seul métal noble utilisé dans les piles à combustible est actuellement estimé à 50% du coût de l'empilement et entre 20 à 25 % du coût total du système pile à combustible.

Par conséquent, la réduction de la quantité de platine, tout en maintenant des performances constantes pour les piles est un enjeu majeur de recherche et développement sur les catalyseurs pour la cathode de pile à combustible. Face à ce problème, l'une des stratégies consiste à ne localiser le platine que dans les zones où son activité sera maximale. Puisque les réactions électrochimiques concernées font intervenir à la fois les gaz réactifs, des électrons et des protons, ces zones présentent au moins un contact ionique et un contact électrique. Pour qu'un site catalytique soit pleinement efficace, il faut qu'il soit également accessible au gaz réactif (hydrogène ou oxygène). Une des options permettant de répondre à ces deux critères consiste à utiliser un dépôt électrochimique également appelé électrodéposition. La méthode consiste à appliquer un signal galvanique ou à

potentiel contrôlé afin de réduire le sel métallique (platine sous forme ionique $PtCl_6^{2-}$ par exemple) en particules métalliques déposées sur l'électrode qui sert de substrat pour le dépôt.

La réaction bilan du dépôt de platine s'écrit :



Bien que la technique soit utilisée depuis de nombreuses années, comme en témoignent les travaux décrits dans Vilimbi N.R.K., Anderson E.B., and Taylor E.J. U.S. Patent. [5084144], ou dans : E. J. Taylor, E. B. Anderson, N. R. K. Vilambi, *Journal of the Electrochemical Society* 1992, 139
 10 L45-L46., la méthode n'a cessé d'être étudiée pour améliorer les performances de ces électrodes préparées par électrodéposition. Parmi les travaux majeurs sur le sujet, on peut citer les articles suivants : S. M. Ayyadurai, Y. S. Choi, P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154 B1063-B1073, H. Kim, B. N.
 15 Popov, *Electrochemical and Solid State Letters* 2004, 7 A71-A74, dans lesquels les électrodes chargées à $0,32 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ ont permis d'atteindre une densité de courant de $900 \text{ mA}/\text{cm}^2$ à 700 mV en faisant fonctionner la pile avec $H_2 - O_2$ à 80°C sous pression atmosphérique.

Cependant dans bien des cas, il apparaît que la taille des particules
 20 de ces électrodes est au mieux 10 fois plus grosse que celles préparées par méthode chimique classique. Ce phénomène est très préjudiciable pour l'activité catalytique car les réactions mises en jeu sont des réactions qui se produisent à la surface des particules métalliques et à chargement constant, la surface développée de ces particules est d'autant plus faible que le
 25 diamètre des particules est grand. Il existe donc un risque de perdre le gain d'efficacité lié à la localisation optimale des particules si celles-ci deviennent trop grosses.

L'un des objectifs majeurs dans l'optimisation de la technique d'électrodéposition est donc de parvenir à réduire la taille des particules à
 30 des diamètres comparables à ceux obtenus par synthèse chimique ou physique, c'est-à-dire inférieur à 10 nm . Certes, on trouve dans l'état de l'art, des travaux ayant préparé des électrodes par électrodéposition avec des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres, cependant dans bien des cas, le chargement est très faible et ne permet d'être utilisé

comme cathode de pile à combustible (un chargement de l'ordre de 150 à 200 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ est nécessaire pour un fonctionnement optimal). Une autre méthode permettant de réduire la taille des particules consiste à ajouter un agent visqueux dans le bain électrolytique afin de freiner la diffusion des ions métalliques ce qui permet de réduire significativement la taille des particules (de 5 à 30 nm) comme décrit dans les articles : Ayyadurai, Y. S. Choi, P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154 B1063-B1073 ou W. Zhu, D. Ku, J. P. Zheng, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang, S. Walsh, G. Au, E. J. Plichta, *Electrochimica Acta* 2010, 55 2555-2560.

Cette alternative donne des résultats très intéressants mais pose le problème du nettoyage des électrodes de ces agents visqueux (glycerol ou l'éthylène glycol). En effet, leur présence en concentration élevée dans la couche de diffusion de l'électrode freine non seulement la diffusion des ions Pt pendant l'électrodéposition mais également l'accès de l'oxygène jusqu'aux sites actifs et donc contribue à diminuer de façon importante les performances de la pile.

C'est pourquoi dans ce contexte, la présente invention a pour objet une solution originale pour limiter la taille des particules métalliques. Elle consiste à utiliser une espèce chimique ayant la propriété de s'adsorber facilement et fortement au métal afin de limiter la croissance des particules et de favoriser les phases de germination lors de l'électrodéposition. De plus cette espèce chimique adsorbée à la surface du métal doit pouvoir être facilement désorbée (par oxydation électrochimique par exemple).

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques, comprenant une étape d'électrodéposition d'un sel métallique pour former lesdites particules métalliques à la surface d'une électrode, caractérisé en ce que :

- l'étape d'électrodéposition du sel métallique est effectuée en présence d'espèce chimique boquante présentant un fort pouvoir d'absorption, à la surface desdites particules métalliques et ayant un potentiel d'oxydation plus élevé que le potentiel de réduction dudit sel métallique de manière à réduire la taille des particules métalliques formées et constitutives de ladite électrode conductrice électronique et catalytique ;

- une étape de désorption de l'espèce chimique bloquante.

Le fort pouvoir d'absorption peut être caractérisé par l'absence de pics sur le voltammogramme i versus la tension appliquée E du Pt, l'absence de ces pics sur le voltammogramme traduisant le blocage des sites d'adsorption du platine par une autre espèce, le terme voltammogramme couramment utilisé correspondant au terme voltampérogramme.

Il est rappelé que la voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Selon une variante de l'invention, le métal est du platine.

Selon une variante de l'invention, le dépôt électrolytique est effectué en présence d'une espèce chimique bloquante de SO_2 .

Selon une variante de l'invention, le dépôt électrolytique est effectué en présence :

- d'une solution acide de H_2PtCl_6 ;
- d'acide sulfurique ;
- de Na_2SO_3 .

Selon une variante de l'invention, le dépôt électrolytique est effectué en présence d'espèce chimique bloquante nitrée telle que NO_2^- , NO_2 , NO_3^- .

Selon une variante de l'invention, le dépôt électrolytique est effectué en présence d'espèce chimique bloquante de type composé soufré tel que H_2S .

Selon une variante de l'invention, l'opération de désorption de l'espèce chimique bloquante est réalisée par oxydation de ladite espèce.

Selon une variante de l'invention, l'étape d'oxydation est effectuée par application d'un potentiel suffisamment élevé par rapport au potentiel d'équilibre du métal à déposer, typiquement supérieur à environ $0.76 V_{\text{ERH}}$. En effet, dans ce cas où le Pt est déposé à partir du sel d'acide platinique dont le potentiel d'équilibre est :

$E_{\text{eq PtCl}_6^{2-} / \text{Pt}} = 0,76 V_{\text{ERH}}$; la condition sur le choix de l'espèce bloquante est que son potentiel d'oxydation soit supérieur à $0.76 V_{\text{ERH}}$.

Selon une variante de l'invention, l'étape d'oxydation est effectuée par balayage voltampérométrique dans une solution d'acide.

Selon une variante de l'invention, l'étape d'oxydation est effectuée par traitement thermique.

5 Selon une variante de l'invention, l'étape de dépôt électrolytique est effectuée sur une électrode poreuse.

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend en outre le dépôt d'une couche microporeuse à la surface de l'électrode poreuse.

10 Selon une variante de l'invention, le procédé comprend la réalisation d'une surface hydrophile au niveau de l'électrode, préalablement au dépôt électrolytique.

Selon une variante de l'invention, la surface est rendue hydrophile par dépôt d'une encre à base de noir de carbone et d'alcool.

15 Selon une variante de l'invention, la surface est rendue hydrophile par dépôt d'une encre à base de noir de carbone, de glycerol et une suspension de Nafion dans l'isopropanol.

20 Ainsi avec le procédé de l'invention, il est possible de réduire la taille des particules lors la préparation d'électrode et notamment d'électrode pour pile à combustible. Le procédé utilise une espèce chimique connue pour ses bonnes propriétés d'adsorption sur le métal après avoir formé des premiers germes par électrodéposition. Ces germes deviennent des sites moins favorables pour la croissance et favorisent la formation de nouvelles particules métalliques.

Le procédé de l'invention présente ainsi notamment les avantages suivants :

25 - la taille des particules, puisque celle-ci est en théorie indépendante du chargement en métal puisque seuls la quantité et le pouvoir adsorbant de l'espèce inhibitrice de croissance devant en principe avoir une influence sur la taille des particules ;

30 - la possibilité de pouvoir éliminer facilement l'espèce bloquante notamment par simple oxydation, et ce en observant in situ si la surface de l'électrode est totalement vierge de gaz bloquant en suivant l'augmentation de la surface correspondant à un zone caractéristique entre 0.05 V et 0.3 V_{ERH} sur la signature électrochimique d'une électrode de Pt représentant l'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur le Pt. L'absence de ces pics sur le voltammogramme i versus E traduit le blocage des sites d'adsorption par une autre espèce, du platine cycle après cycle ;

35

6

- dans le cadre de pile à combustible et contrairement à ce qui se fait dans l'état de l'art où l'utilisation de liquide visqueux peut drastiquement affecter les effets catalytiques, la possibilité d'accéder aux sites qui sont aussi mis en jeu pour la réduction de l'oxygène, grâce à l'utilisation d'une
5 espèce gazeuse.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- 10 - la figure 1 illustre les courbes de voltammétrie d'une solution de H_2PtCl_6 sans agent bloquant et le voltammogramme du Pt dans une solution de H_2SO_4 0.5M avec agent bloquant (SO_2) ;
- 15 - Les figures 2a, 2b, 2c et 2d illustrent les différentes étapes d'un exemple de procédé de l'invention ;
- la figure 3 illustre la courbe de tension mesurée en fonction du temps, en regard d'un signal pulsé appliqué ;
- la figure 4 illustre l'effet de l'oxydation de SO_2 sur la réponse électrochimique du Platine ;
- 20 - la figure 5 illustre la taille des particules de Pt obtenues sans et avec espèce chimique bloquante de SO_2 dans le bain électrolytique ;
- la figure 6 illustre la comparaison des courbes de voltammétrie des électrodes obtenues par électrodéposition
25 avec et sans espèce chimique bloquante de SO_2 .

De manière générale, le procédé de l'invention nécessite le choix des potentiels entre l'espèce à déposer et l'espèce chimique bloquante. Le métal à déposer doit avoir un potentiel de réduction plus faible que le
30 potentiel d'oxydation de l'espèce chimique bloquante. Comparativement au SO_2 , d'autres gaz peuvent être susceptibles de jouer ce rôle dans le cas du Platine.

Parmi ceux-ci, on peut citer notamment les espèces nitrées telles que : NO_2^- , NO_2 , NO_3^- qui s'oxydent à des potentiels supérieurs à $0.9V_{ERH}$,

comme décrit dans l'article de Jean St-Pierre, Nengyou Jia, Reza Rahmani, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155, 4, B315-B32.

De la même façon, les composés soufrés tel que le sulfure d'hydrogène (H₂S) dont le potentiel d'oxydation est supérieur à 0.8V_{ERH} comme présenté dans l' article : R. Mohtadi, W.-k. Lee, S. Cowan, J. W. Van Zee, Mahesh Murthy, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6, 12, A272-A274, peuvent également constituer une alternative pour la dispersion des particules de platine pendant l'électrodéposition.

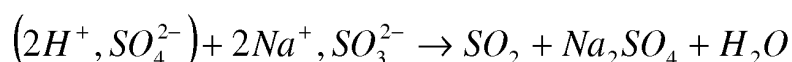
En fonction des espèces chimique bloquantes choisies, les sites bloqués et les sites de croissance peuvent être différents, ce qui peut conduire à des particules de formes différentes. Il devient ainsi possible d'améliorer la distribution et de contrôler la taille des particules métalliques pour une application catalytique désirée en fonction de l'espèce chimique bloquante.

Il est par ailleurs à noter que si le CO n'est pas adéquat pour le platine, il peut s'avérer intéressant pour d'autres métaux tels que le cuivre, le nickel ou l'étain entre autre, qui présentent des potentiels de réduction inférieur à 0.7 V_{ERH}.

Exemple de mise en oeuvre du procédé de l'invention :

Le dépôt électrochimique se fait dans une cellule d'électrodéposition sur un support en carbone poreux tel que les couches de diffusion commerciales (GDL « Gas Diffusion Layer » SGL de Sigracet™). La cellule d'électrodéposition comprend une contre électrode en mousse de Tantale espacée de 1 cm de l'électrode de travail sur laquelle s'effectue le dépôt.

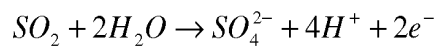
Une électrode Ag/AgCl est utilisée comme électrode de référence. Le bain électrolytique est composé d'une solution d'acide platinique H₂PtCl₆ à 20 mM diluée dans l'acide sulfurique 0,5 M. 3.75 g de Na₂SO₃ sont rajoutés dans le bain électrolytique de façon à obtenir une solution saturée en SO₂ selon la réaction suivante :



L'originalité du procédé réside dans le choix de l'espèce chimique bloquante inhibitrice. En effet en plus d'être facilement oxydable

afin de pouvoir nettoyer efficacement les particules métalliques, le potentiel d'oxydation de ce gaz doit être strictement supérieur au potentiel de réduction des ions $PtCl_6^{2-}$ en Pt. Si cette condition n'est pas respectée, il est probable que le gaz inhibiteur s'oxyde avant que la réduction des ions platine ne commence, dans ce cas l'effet bloquant du gaz n'a plus lieu.

La figure 1 illustre la pertinence du choix du dioxyde de soufre dans ce procédé. En effet, on voit clairement que le potentiel d'oxydation du SO_2 en SO_4^{2-} s'effectue à 1 V_{ERH} (le sigle ERH désignant une électrode de référence), comme le montre la courbe C_{1a} , ce qui est bien largement plus élevé que le potentiel de réduction des ions de Pt (courbe C_{1a}), en présence de la réaction suivante :



La courbe C_{1b} montre quant à elle l'évolution de la mesure par voltammétrie dans une solution de 20mM de H_2PtCl_6 , en l'absence d'espèce SO_2 .

Par conséquent l'effet polluant du SO_2 n'est pas affecté pendant la réduction des ions platine.

A titre illustratif, les différentes étapes d'un exemple de procédé de l'invention sont schématisées en figure 2a, 2b, 2c et 2d.

A partir d'une électrode pouvant être une couche de diffusion C_1 en carbone poreux, on procède au dépôt d'une couche microporeuse C_2 de porosité adaptée à l'application envisagée, dans cet exemple celui de la pile à combustible. Cette couche microporeuse peut typiquement comprendre un liant et de la poudre de carbone mais présente l'inconvénient d'être hydrophobe. On procède alors à un traitement de surface pour rendre cette dernière, hydrophile avec un dépôt de couche C_3 de type encre comme illustré en figure 2a.

A cet effet, une première couche de diffusion C_1 pouvant être une couche de diffusion commerciale SGL de 25 cm^2 est traitée pour rendre la surface hydrophile. Ce traitement consiste à pulvériser comme illustré en figure 2b, une encre C_3 dont le ratio massique des différents constituants est comme suit : 1 / 0.5 / 45 / 1 pour le noir de carbone (CB), Nafion,

isopropanol, et Glycerol respectivement. Ce dépôt est ensuite placé en étuve pour évaporation complète des solvants à 80°C pendant 30 min.

On procède alors au dépôt de Pt par voie électrochimique comme illustré en figure 2c, formant une couche C₃ de particules de Pt.

5 Le dépôt est effectué, dans le bain électrolytique décrit précédemment en contrôlant le courant avec un signal pulsé comme tel que celui illustré en figure 3.

Le signal consiste en l'application d'un courant dit pulsé dont les paramètres sont les suivants :

10 j_{pc} est le courant appliqué pendant le pulse : 100 mA/cm²

θ_{on} est la durée du pulse et vaut : 10ms

θ_{off} est le temps entre deux pulses : 180ms

n_{pics} est le nombre de pulses dans cet exemple is est de 24

15 Une fois le nombre de pics atteint, le signal est arrêté pour permettre au système de revenir à un état d'équilibre. Pendant cette période de relaxation, la concentration de PtCl₆²⁻ retrouve une valeur non nulle au voisinage de l'électrode. Ce temps de relaxation noté θ_{DT} est de 45s.

La répétition de ces signaux notée $n_{boucles}$ (signal pulsé + temps de relaxation) est de 10.

20 La figure 3a est une représentation du signal pulsé suivi du temps de relaxation. La réponse en tension à ce signal galvanique est représentée à la figure 3b où chaque chute en tension correspond au signal (courant pulsé) et chaque saut en tension correspond au moment où le signal pulsé est arrêté (temps de relaxation).

25 Les valeurs des différents paramètres sont dictées après une analyse paramétrique et également en fonction de la loi de Faraday.

$$q = \frac{Q}{S} = \left(\frac{i}{S} \times \theta_{on} \times n_{pics} \right) \times n_{boucles} = (j \times \theta_{on} \times n_{pics}) \times n_{boucles} = 0.24 \text{ C/cm}^2$$

Afin de réduire la taille des particules, le signal de dépôt peut être appliqué deux fois, en pulvérisant 1 ml d'encre hydrophile entre deux dépôts.

30 Cela conduit donc à l'utilisation d'une charge de 0.48 C/cm² ce qui conduit à un chargement en platine théorique de 0.24 mg_{Pt}/cm².

Compte tenu de la saturation de l'électrolyte en SO₂ au fur et à mesure que le dépôt de Pt se forme à la surface de la couche de diffusion, le dioxyde de soufre connu pour son pouvoir adsorbant sur le platine se fixe sur

les particules métalliques ainsi formées, conduisant à la formation d'une couche C_3' . Ceci force une plus grande distribution des particules de platine car la croissance de Pt est bloquée à la surface des germes de platine entièrement recouvert de SO_2 .

5 Cette propriété d'inhibition du SO_2 défavorable pour la catalyse de la réduction de l'oxygène devient un avantage pour une meilleure distribution des particules métalliques préparées par électrodéposition.

Une fois le dépôt fini, il s'agit d'oxyder le SO_2 pour retrouver toute la surface de Pt disponible afin d'obtenir la plus grande surface catalytique possible, et former la couche modifiée C_3'' comme illustré en figure 2d.

L'oxydation du SO_2 se fait par simple balayage voltampérométrique à 20 mV/s entre $-50 \text{ mV}_{\text{ERH}}$ et $1400 \text{ mV}_{\text{ERH}}$ dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M saturé en gaz inerte tel que l'azote. Après quelques cycles, le signal i versus E , devient stable et la signature électrochimique du Pt est clairement observable. On peut alors considérer que le dioxyde de soufre est totalement oxydé en sulfate dans la solution de H_2SO_4 0.5M comme le montre la figure 4. La présence de particules de Pt à la surface de couche de diffusion permet d'obtenir une électrode qui devra ensuite subir un traitement thermique afin d'éliminer les traces de glycérol présentes dans la couche active. La courbe C_{4a} est relative à un premier cycle, la figure C_{4b} est relative à un dernier cycle permettant d'éliminer complètement le SO_2 préalablement adsorbé, montrant ainsi que in situ si la surface de l'électrode est totalement vierge de gaz bloquant on peut suivre l'augmentation de la surface H_{upd} correspondant à un zone caractéristique entre 0.05 V et 0.3 V_{ERH} sur la signature électrochimique d'une électrode de Pt représentant l'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur le Pt. L'absence de ces pics sur le voltammogramme i versus E traduit le blocage des sites d'adsorption par une autre espèce, du platine cycle après cycle. Comme le montre la figure 5, en comparant un procédé de dépôt avec et sans présence d'espèce chimique bloquante de SO_2 , on observe une réduction de la taille moyenne des particules d'un facteur 8. En conséquence à chargement équivalent (le chargement étant estimé à partir de la loi de Faraday, on suppose que dans les mêmes conditions à même charge en coulomb on obtient le même chargement en Pt), mais avec des tailles de particules plus petites, la surface active (zone grisée) se trouve plus grande comme on peut l'observer à la

figure 6. La courbe C_{6a} est relative à un dépôt effectué avec espèce bloquante, la courbe C_{6b} est relative à un dépôt effectué sans espèce bloquante. Les aires A_{C6a} et A_{C6b} sont représentatives des tailles des particules de métal formé ainsi pour une abscisse donnée, plus l'aire est élevée et plus la taille des particules est faible.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques, comprenant une étape d'électrodéposition d'un sel métallique pour former lesdites particules métalliques à la surface d'une électrode, caractérisé en ce que :

- 5 - l'étape d'électrodéposition du sel métallique est effectuée en présence d'espèce chimique boquante présentant un fort pouvoir d'absorption à la surface desdites particules métalliques et ayant un potentiel d'oxydation plus élevé que le potentiel de réduction dudit sel métallique de manière à réduire la taille des particules métalliques formées et constitutives
- 10 de ladite électrode conductrice électronique et catalytique ;
- une étape de désorption de l'espèce chimique bloquante.

2. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 1,

15 caractérisé en ce que le métal est du platine.

3. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt électrolytique est effectué en présence

20 d'espèce chimique bloquante de SO_2 .

4. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dépôt électrolytique est effectué en présence :

25 - d'une solution acide de H_2PtCl_6 ;

 - d'acide sulfurique ;

 - de Na_2SO_3 .

5. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 2,

30 caractérisé en ce que le dépôt électrolytique est effectué en présence d'espèce chimique bloquante nitrée telle que NO_2^- , NO_2 , NO_3^- .

13

6. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt électrolytique est effectué en présence d'espèce chimique boquante de type composé soufré tel que H₂S.

5

7. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique à base de particules métalliques selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'opération de nettoyage de l'espèce chimique boquante est réalisée par oxydation de ladite espèce.

10

8. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est effectuée par application d'un potentiel suffisamment élevé supérieur à environ 0.76 V_{ERH}.

15

9. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est effectuée par balayage voltampérométrique dans une solution d'acide.

20

10. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice catalytique à base de particules métalliques selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est effectuée par traitement thermique.

25

11. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de dépôt électrolytique est effectuée sur une électrode poreuse.

30

12. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le dépôt d'une couche microporeuse à la surface de l'électrode poreuse.

14

13. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'une surface hydrophile au niveau de l'électrode, préalablement au dépôt électrolytique.

5

14. Procédé de fabrication d'une électrode conductrice électronique et catalytique selon la revendication 13, caractérisé en ce que la surface est rendue hydrophile par dépôt d'une encre à base de noir de carbone et d'alcool.

10

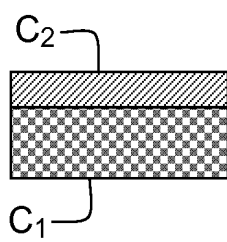
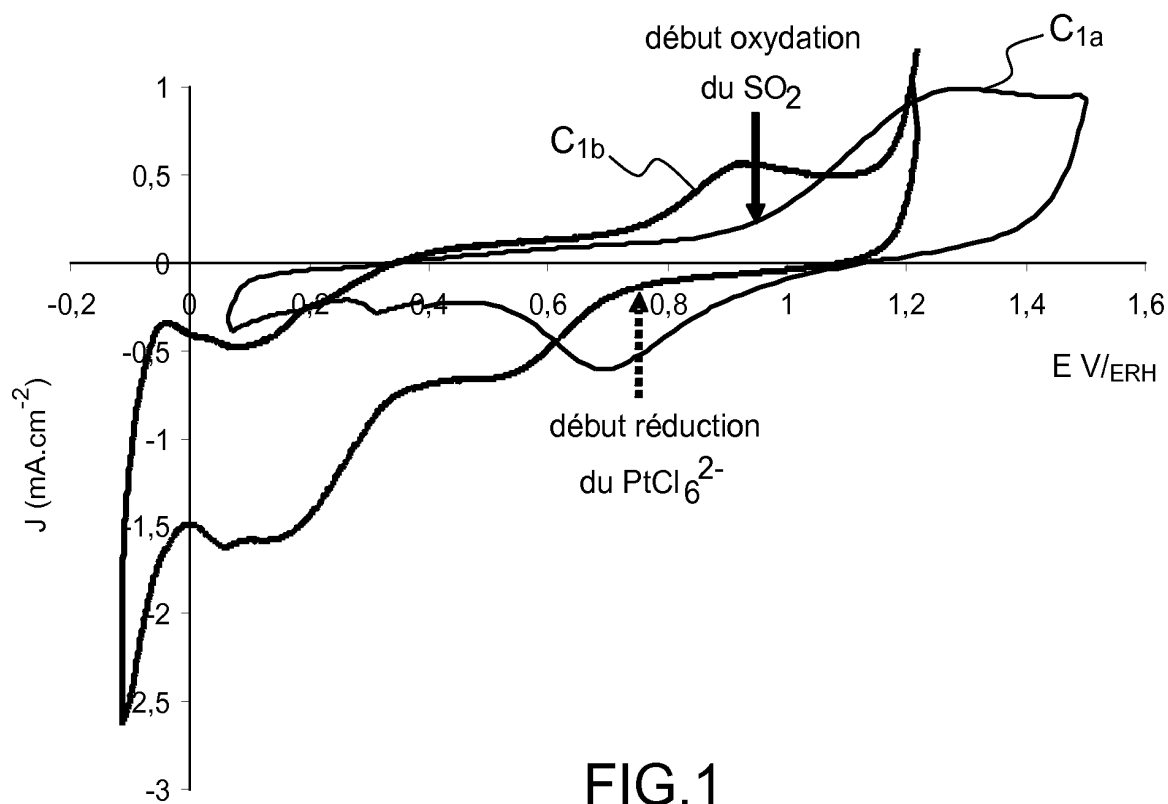


FIG.2a

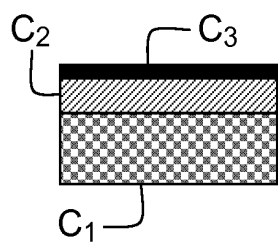


FIG.2b

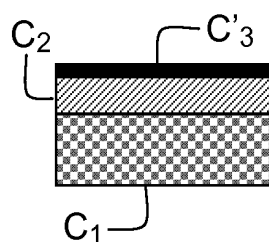


FIG.2c

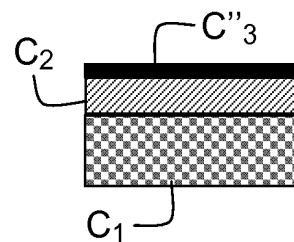


FIG.2d

2/3

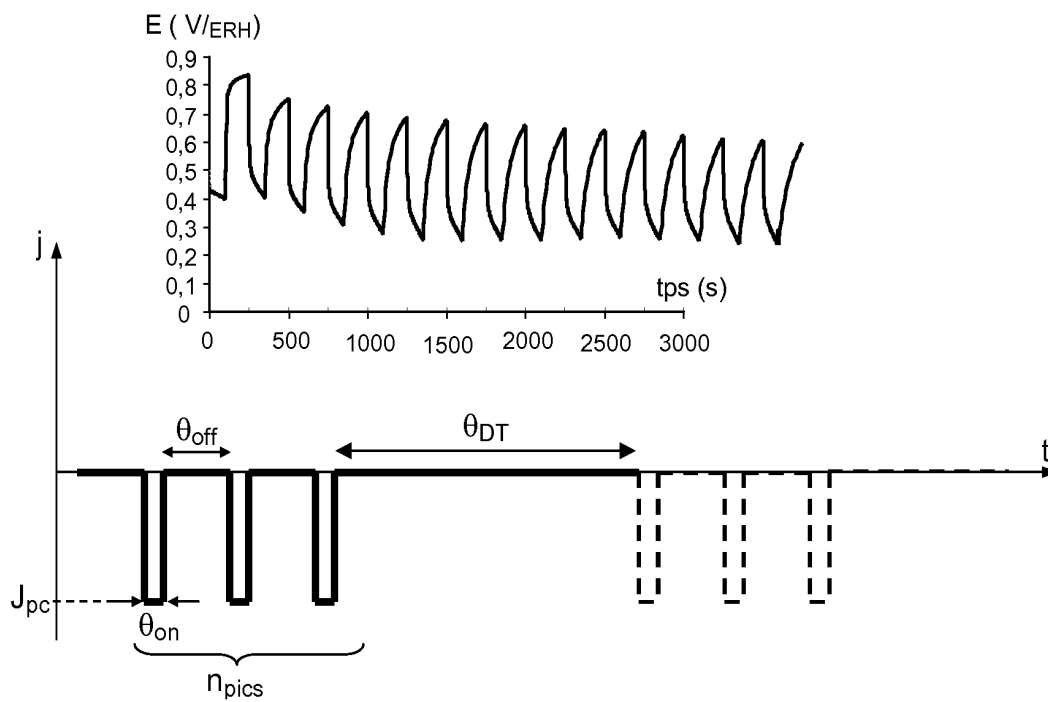


FIG.3

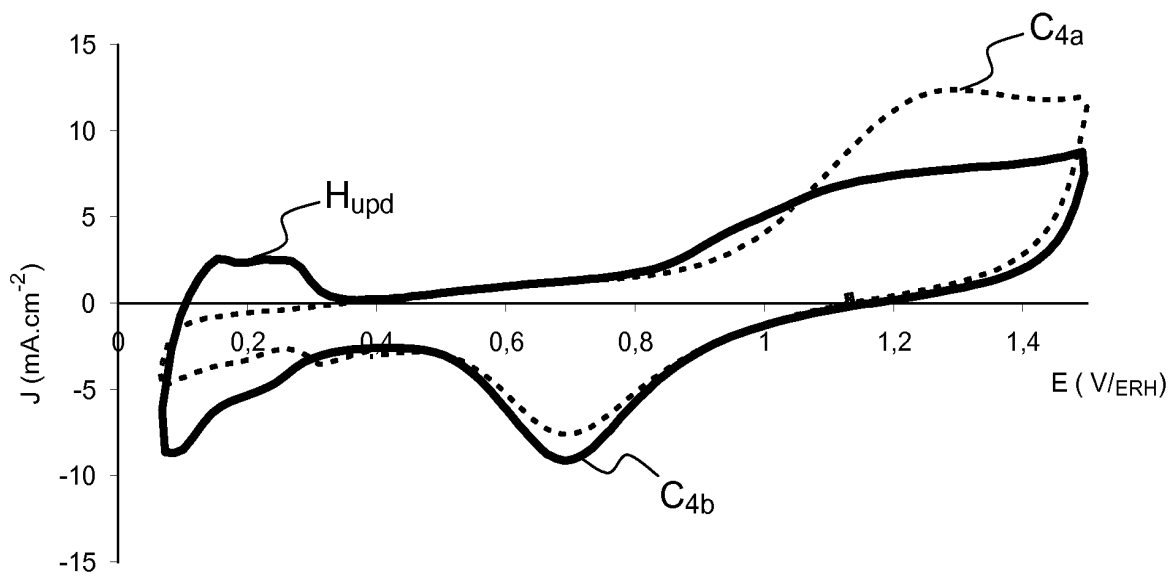


FIG.4

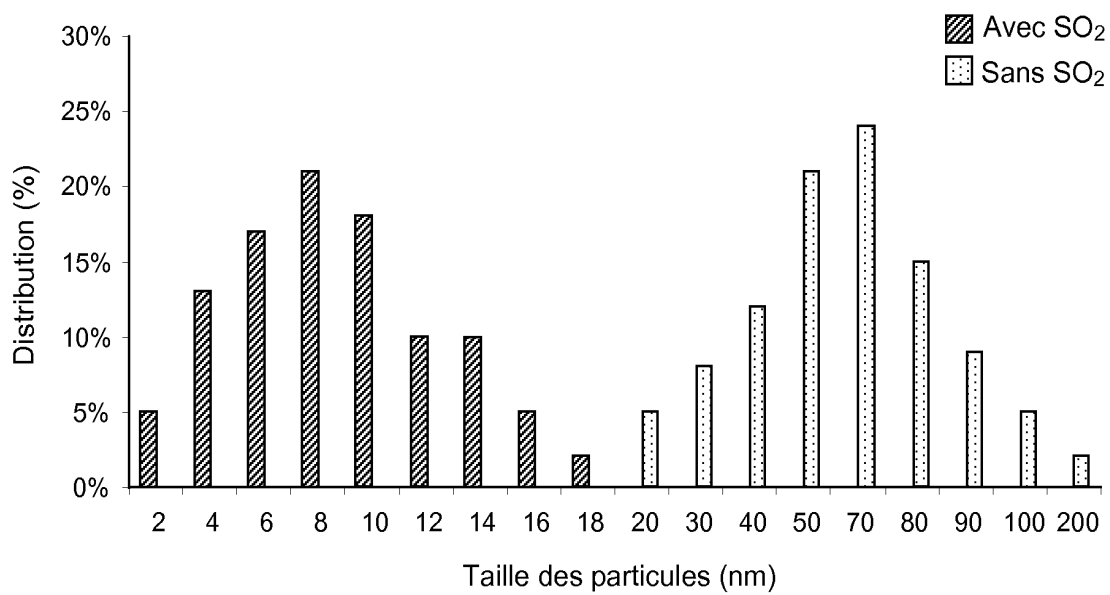


FIG.5

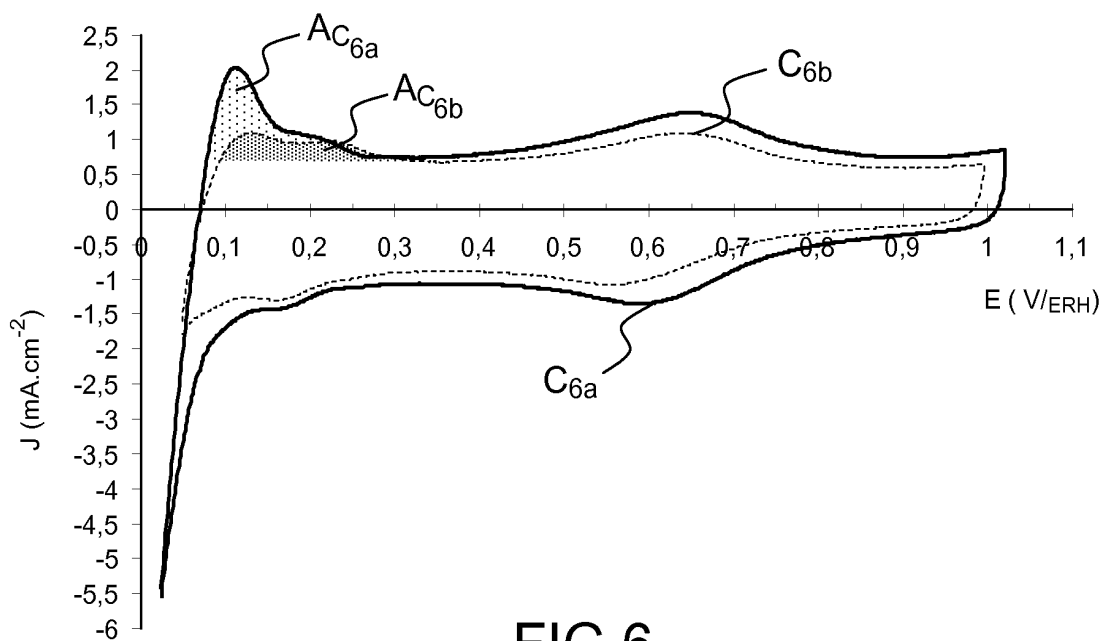


FIG.6



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 752900
FR 1153606

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/202871 A1 (BOSE RATHINDRA N [US] ET AL) 13 août 2009 (2009-08-13) * abrégé * * figure 1 * * alinéas [0045], [0057] - [0059] * * revendications 1-5,10-13 * -----	1,2,7-9, 11-14	C25D3/50 C25D3/52
X	WO 2007/110246 A2 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]; HU YONG-SHENG [DE]; GUO YU-GUO [DE]; BAL) 4 octobre 2007 (2007-10-04) * abrégé * -----	1,2,11	
X	US 4 183 790 A (JANJUA MOHAMMAD B I [CA] ET AL) 15 janvier 1980 (1980-01-15) * abrégé * * revendications 1-18 * -----	1,7,10	
X	US 2006/040157 A1 (POPOV BRANKO N [US] ET AL) 23 février 2006 (2006-02-23) * abrégé * * figure 1 * * alinéas [0035] - [0039], [0043], [0047], [0049], [0062], [0063] * -----	1,2, 11-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C25D H01M
A	US 2008/251390 A1 (TSAI MING-CHI [TW] ET AL) 16 octobre 2008 (2008-10-16) * abrégé * * revendications 1-17 * -----	1,2, 11-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 novembre 2011		Haering, Christian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 752900
FR 1153606

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:
2-14

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1

Raison pour la limitation de la recherche:

La présente revendication 1 couvre un nombre extrêmement important de procédés potentiels. Cependant, il n'est possible de trouver un fondement et un exposé que pour un nombre très limité des procédés revendiqués (cf. p. 1, l. 1 à p. 3, l. 17).

La demande n'est pas conforme aux dispositions de fond au point qu'une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet revendiqué. L'étendue de la recherche a été principalement limitée à la combinaison des revendications 1 et 2.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1153606 FA 752900**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-11-2011

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009202871 A1	13-08-2009	AUCUN	

WO 2007110246 A2	04-10-2007	CN 101443932 A	27-05-2009
		EP 1999809 A2	10-12-2008
		US 2010210453 A1	19-08-2010

US 4183790 A	15-01-1980	CA 1106797 A1	11-08-1981

US 2006040157 A1	23-02-2006	AUCUN	

US 2008251390 A1	16-10-2008	AUCUN	
