

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé de préparation d'une couche active d'électrode pour des réactions de réduction électrochimique.

②② Date de dépôt : 30.11.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles
Etablissement public* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.06.20 Bulletin 20/23.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 19.04.24 Bulletin 24/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BONDUELLE-SKRZYPCZAK Audrey,
BELAID Sofiane, LEFLAIVE Philibert et
PIRNGRUBER Gerhard.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

⑦④ Mandataire(s) :



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'une couche active d'électrode pour des réactions de réduction électrochimique

Domaine technique

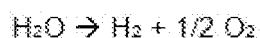
[0001] La présente invention concerne le domaine des électrodes apte à être utilisées pour des réactions de réduction électrochimique, en particulier pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolytique liquide afin de produire de l'hydrogène.

Etat de la technique

[0002] Au cours des dernières décennies, d'importants efforts en recherche et développement ont été réalisés pour améliorer les technologies permettant la conversion directe en électricité du rayonnement solaire incident par l'effet photovoltaïque, la conversion en électricité de l'énergie des masses d'air en mouvement grâce aux éoliennes ou la conversion en électricité de l'énergie potentielle de l'eau des océans évaporée et condensée en altitude grâce aux procédés hydro-électriques. Du fait de leur caractère intermittent, ces énergies renouvelables gagnent à être valorisées en les combinant à un système de stockage d'énergie pour pallier leur discontinuité. Les possibilités envisagées sont les batteries, l'air comprimé, le barrage réversible ou les vecteurs énergétiques tels que l'hydrogène. Pour ce dernier, l'électrolyse de l'eau est la voie la plus intéressante car elle est un mode de production propre (pas d'émission carbone lorsqu'elle est couplée à une source d'énergie renouvelable) et fournit de l'hydrogène de pureté élevée.

[0003] Dans une cellule d'électrolyse de l'eau, la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) se produit à la cathode et la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) à l'anode. La réaction globale est :

[0004] [Chem.1]



[0005] Des catalyseurs sont nécessaires pour les deux réactions. Différents métaux ont été étudiés comme catalyseurs pour la réaction de production du dihydrogène à la cathode. Aujourd'hui, le platine est le métal le plus utilisé car il présente une surtension (tension nécessaire pour dissocier la molécule d'eau) négligeable comparée à d'autres métaux. Cependant, la rareté et le coût (> 25 k€/kg) de ce métal noble sont des freins au développement économique de la filière hydrogène sur le long terme. C'est la raison pour laquelle, depuis maintenant un certain nombre d'années, les chercheurs s'orientent vers de nouveaux catalyseurs, sans platine, mais à base de métaux peu coûteux et abondants dans la nature.

[0006] La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est bien décrite dans l'ouvrage :

« *Hydrogen Production: Electrolysis* », 2015, Ed Agata Godula Jopek. L'électrolyse de l'eau est un procédé électrolytique qui décompose l'eau en O₂ et H₂ gazeux avec l'aide d'un courant électrique. La cellule électrolytique est constituée de deux électrodes — habituellement en métal inerte (dans la zone de potentiel et de pH considérée) comme le platine — immergées dans un électrolyte (ici l'eau elle-même) et connectées aux pôles opposés de la source de courant continu.

[0007] Le courant électrique dissocie la molécule d'eau (H₂O) en ions hydroxyde (HO⁻) et hydrogène H⁺ : dans la cellule électrolytique, les ions hydrogène acceptent des électrons à la cathode dans une réaction d'oxydoréduction en formant du dihydrogène gazeux (H₂), selon la réaction de réduction :

[0008] [Chem.2]



[0009] Le détail de la composition et de l'utilisation des catalyseurs pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est largement couvert dans la littérature et on peut citer un article de revue rassemblant les familles de matériaux intéressants en cours de développement depuis ces dix dernières années : " *Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation*", 2015, P.C.K Vesborg et al. où les auteurs décrivent les sulfures, les carbures et les phosphures comme potentiels nouveaux électrocatalyseurs. Parmi les phases sulfures, les dichalcogénures tels que le sulfure de molybdène MoS₂ sont des matériaux très prometteurs pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) en raison de leur activité importante, de leur excellente stabilité et de leur disponibilité, le molybdène et le soufre étant des éléments abondants sur terre et à faible coût.

[0010] Les matériaux à base de MoS₂ ont une structure lamellaire et peuvent être promus par du Ni ou du Co en vue d'augmenter leur activité électrocatalytique. Les phases actives peuvent être utilisées sous forme massique lorsque la conduction des électrons depuis la cathode est suffisante ou bien à l'état supporté, mettant alors en jeu un support de nature différente. Dans ce dernier cas, le support doit avoir des propriétés spécifiques :

[0011] - grande surface spécifique pour promouvoir la dispersion de la phase active ;

[0012] - très bonne conductivité électronique ;

[0013] - stabilité chimique et électrochimique dans les conditions d'électrolyse de l'eau (milieu acide et potentiel élevé).

[0014] Le carbone est le support le plus couramment utilisé dans cette application. Tout l'enjeu réside dans la préparation de cette phase sulfurée sur le matériau conducteur.

[0015] Il est admis qu'un catalyseur présentant un fort potentiel catalytique se caractérise par une phase active associée parfaitement dispersée à la surface du support et présentant une teneur en phase active élevée. Notons également que, idéalement, le catalyseur doit présenter une accessibilité des sites actifs vis-à-vis des réactifs, ici l'eau, tout en

développant une surface active élevée, ce qui peut conduire à des contraintes spécifiques en termes de structure et de texture, propres au support constitutif desdits catalyseurs.

- [0016] Les méthodes usuelles conduisant à la formation de la phase active des matériaux catalytiques pour l'électrolyse de l'eau consistent en un dépôt de précurseur(s) comprenant au moins un métal du groupe VIB, et éventuellement au moins un métal du groupe VIII, sur un support par la technique dite d'"imprégnation à sec" ou par la technique dite d'"imprégnation en excès", suivi d'au moins un traitement thermique éventuel pour évacuer l'eau et d'une étape finale de sulfuration génératrice de la phase active, comme mentionnée ci-dessus.
- [0017] Il apparaît intéressant de trouver des moyens de préparation des catalyseurs pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, permettant d'obtenir de nouveaux catalyseurs à performances améliorées. L'art antérieur montre que les chercheurs se sont tournés vers plusieurs méthodes parmi lesquelles le dépôt de précurseurs de Mo sous forme de sels ou d'oxydes ou d'heptamolybdate d'ammonium suivi d'une étape de sulfuration sous phase gaz ou en présence d'un réducteur chimique
- [0018] A titre d'exemple, Chen et al. "*Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation*", 2011, proposent de synthétiser un catalyseur MoS_2 par sulfuration de MoO_3 à différentes températures sous un mélange de gaz $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de ratio 10/90. Kibsgaard et al. "*Engineering the surface structure of MoS_2 to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis*", 2012, proposent d'électrodéposer du Mo sur un support Si à partir d'une solution de peroxopolymolybdate puis de réaliser une étape de sulfuration à 200 °C sous un mélange de gaz $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de ratio 10/90. Bonde et al. "*Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides*", 2009, proposent d'imprégner un support carbone d'une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium, de le sécher à l'air à 140 °C puis de réaliser une sulfuration à 450 °C sous un mélange de gaz $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de ratio 10/90 durant 4 heures. Benck et al. "*Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity*", 2012, ont synthétisé un catalyseur MoS_2 en mélangeant une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium avec une solution d'acide sulfurique puis dans un second temps une solution de sulfure de sodium afin de former des nanoparticules de MoS_2 .
- [0019] Signalons également une méthode de préparation consistant en la décomposition d'un sel thiomolybdique grâce à un agent réducteur. Li et al. " *MoS_2 Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction*", 2011, ont ainsi synthétisé un catalyseur MoS_2 sur un support graphène à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, d'une solution de DMF, d'une solution de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- [0020] La Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de préparation d'un matériau

catalytique permettant d'obtenir une électrode utilisable dans une cellule électrolytique pour la réalisation de réaction de réduction électrochimique, et plus particulièrement permettant d'obtenir une cathode utilisable dans une cellule électrolytique pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. En effet, la Demanderesse a découvert que le dépôt d'au moins un métal du groupe VIB en présence d'une molécule organique sur un support électro-conducteur permet d'obtenir des performances catalytiques au moins aussi bonnes, voire meilleures, notamment lorsque ce dernier est utilisé en tant phase catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, et cela encore plus particulièrement lorsque le matériau catalytique est utilisé en tant que phase catalytique d'une cathode pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

Résumé de l'invention

- [0021] La présente invention a pour premier objet un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIB et un support électro-conducteur, lequel procédé est réalisé selon au moins les étapes suivantes :
- [0022] a) une étape de mise en contact dudit support par au moins une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB ;
- [0023] b) optionnellement, une étape de mise en contact du support avec un additif organique, étant entendu que l'étape b) est obligatoire lorsque ledit précurseur d'au moins un métal du groupe VIB selon l'étape a) est choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle H est l'hydrogène, X est un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), M est un ou plusieurs métal(aux) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe), O étant l'oxygène, h étant un entier compris entre 0 et 12, x = 0, m étant un entier égal à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 18, y étant un entier compris entre 17 et 72 et q étant un entier compris entre 1 et 20, étant entendu que M n'est pas un atome de nickel, un atome de cobalt, ou un atome de fer seul ;
- [0024] les étapes a) et b), si toutes deux réalisées, étant réalisées dans un ordre indifférent ou simultanément ;
- [0025] c) une étape de séchage à l'issue de l'étape a), optionnellement de l'enchaînement des étapes a) et b) ou b) et a) , à une température inférieure à 250°C, sans étape de calcination ultérieure ;
- [0026] d) une étape de sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 600°C.

- [0027] De préférence, ledit précurseur d'au moins un métal du groupe VIB est choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle H est l'hydrogène, X est un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), ledit élément étant pris seul, M est un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe), O étant l'oxygène, h étant un entier compris entre 0 et 12, x étant un entier compris entre 0 et 4, m étant un entier égal à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 18, y étant un entier compris entre 17 et 72 et q étant un entier compris entre 1 et 20 ; les sels de précurseurs des éléments du groupe VIB, tels que les molybdates, les thio-molybdates, les tungstates ou encore les thiotungstates ; les précurseurs organiques ou inorganiques à base de Mo ou de W, tels que le $MoCl_5$ ou le WCl_4 ou le WCl_6 , et les alcoxydes de Mo ou de W. Plus préférentiellement ledit précurseur est choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ tels que formulés ci-avant.
- [0028] Avantageusement, les m atomes M sont soit uniquement des atomes de molybdène (Mo), soit uniquement des atomes de tungstène (W), soit un mélange d'atomes de molybdène (Mo) et de tungstène (W), soit un mélange d'atomes de molybdène (Mo) et de cobalt (Co), soit un mélange d'atomes de molybdène (Mo) et de nickel (Ni), soit un mélange d'atomes de tungstène (W) et de nickel (Ni).
- [0029] Avantageusement, les m atomes M sont soit un mélange d'atomes de nickel (Ni), de molybdène (Mo) et de tungstène (W), soit un mélange d'atomes de cobalt (Co), de molybdène (Mo) et de tungstène (W).
- [0030] Avantageusement, ledit procédé comprend une étape supplémentaire d'introduction d'au moins un promoteur comprenant au moins un métal du groupe VIII par une étape de mise en contact dudit support avec au moins une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIII.
- [0031] De préférence, on réalise une étape de maturation après l'étape a) et/ou b), mais avant l'étape c), à une température comprise entre 10 et 50°C pendant une durée inférieure à 48 heures.
- [0032] De préférence, l'étape de séchage c) est réalisée à une température inférieure à 180°C.
- [0033] De préférence, lorsque le précurseur du matériau catalytique comprend au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, la température de sulfuration à l'étape d) est comprise entre 350°C et 550°C.
- [0034] De préférence, lorsque le précurseur du matériau catalytique comprend uniquement un métal du groupe VIB, la température de sulfuration à l'étape d) est comprise entre 100°C et 250°C ou entre 400°C et 600°C.
- [0035] Avantageusement, l'additif organique est choisi parmi :
- [0036] - les agents chélatants, les agents non chélatants, les agents réducteurs, les agents non

réducteurs ;

- [0037] - les mono-, di- ou polyalcools, les acides carboxyliques, les sucres, les mono, di- ou polysaccharides non cycliques, les esters, les éthers, les éthers-couronnes, les cyclo-dextrines et les composés organiques contenant du soufre ou de l'azote.
- [0038] Dans un mode de réalisation selon l'invention, le support comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène.
- [0039] Dans un mode de réalisation selon l'invention, le support comprend au moins un matériau choisi parmi l'or, le cuivre, l'argent, le titane, le silicium.
- [0040] Un autre objet selon l'invention concerne une électrode caractérisée en ce qu'elle est formulée par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0041] 1) on dissout dans un solvant ou un mélange de solvant, au moins un liant polymère conducteur ionique ;
- [0042] 2) on ajoute à la solution obtenue à l'étape 1) au moins un matériau catalytique préparé selon l'invention, sous forme de poudre, pour obtenir un mélange ;
- [0043] les étapes 1) et 2) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément ;
- [0044] 3) on dépose sur un support ou collecteur conducteur métallique ou de type métallique le mélange obtenu à l'étape 2).
- [0045] Un autre objet selon l'invention concerne un dispositif d'électrolyse comprenant une anode, une cathode, un électrolyte, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de l'anode ou de la cathode est une électrode selon l'invention
- [0046] Un autre objet selon l'invention concerne l'utilisation du dispositif d'électrolyse selon l'invention dans des réactions électrochimiques, et plus particulièrement en tant que :
- [0047] - dispositif d'électrolyse de l'eau pour la production d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène et/ou la production d'hydrogène seul ;
- [0048] - dispositif d'électrolyse du dioxyde de carbone pour la production d'acide formique,
- [0049] - dispositif d'électrolyse de l'azote pour la production d'ammoniac ;
- [0050] - dispositif de pile à combustible pour la production d'électricité à partir d'hydrogène et d'oxygène.

Description détaillée de l'invention

Définitions

- [0051] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

- [0052] On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER – EMMET – TELLER décrite dans le périodique "The journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

Procédé de préparation

- [0053] Le procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIB et un support électro-conducteur, comprend au moins les étapes suivantes :
- [0054] a) une étape de mise en contact dudit support par au moins une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB ;
- [0055] b) optionnellement, une étape de mise en contact du support avec un additif organique, étant entendu que l'étape b) est obligatoire lorsque ledit précurseur d'au moins un métal du groupe VIB selon l'étape a) est choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^q$ dans laquelle H est l'hydrogène, X est un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), M est un ou plusieurs métal(aux) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe), O étant l'oxygène, h étant un entier compris entre 0 et 12, x = 0, m étant un entier égal à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 18, y étant un entier compris entre 17 et 72 et q étant un entier compris entre 1 et 20, étant entendu que M n'est pas un atome de nickel, un atome de cobalt, ou un atome de fer seul ;
- [0056] les étapes a) et b), si toutes deux réalisées, étant réalisées dans un ordre indifférent ou simultanément ;
- [0057] c) une étape de séchage à l'issue de l'étape a), optionnellement de l'enchaînement des étapes a) et b) ou b) et a) , à une température inférieure à 250°C, sans étape de calcination ultérieure ;
- [0058] d) une étape de sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 600°C.

Étape a)

- [0059] Conformément à l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, au moins une étape de mise en contact du support par au moins une solution contenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB est réalisée. Avantageusement, l'étape de mise en contact du support avec au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB (et éventuellement au moins un métal du groupe VIII) avec le support, conformément à la mise en œuvre de l'étape a), peut être réalisé par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore

par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier. De manière préférée, ladite étape a) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec une solution, contenant au moins un précurseur comprenant un groupe VIB (et éventuellement du groupe VIII), dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

[0060] Précurseurs comprenant au moins un métal du groupe VIB

[0061] Les précurseurs comprenant au moins un métal du groupe VIB peuvent être choisis parmi tous les précurseurs des éléments du groupe VIB connus de l'Homme de l'Art. Ils peuvent être choisis parmi les polyoxométallates (POM) ou les sels de précurseurs des éléments du groupe VIB, tels que les molybdates, les thiomolybdates, les tungstates ou encore les thiotungstates. Ils peuvent être choisis parmi les précurseurs organiques ou inorganiques, tels que le MoCl_5 ou le WCl_4 ou le WCl_6 ou les alcoxydes de Mo ou de W, par exemple $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ ou $\text{W}(\text{OEt})_5$.

[0062] Dans le cadre de la présente invention, on entend par polyoxométallates (POM) comme étant les composés répondant à la formule $(\text{H}_h\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^{q-}$ dans laquelle H est l'hydrogène, X est un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), ledit élément étant pris seul, M est un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe), O étant l'oxygène, h étant un entier compris entre 0 et 12, x étant un entier compris entre 0 et 4, m étant un entier égal à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 18, y étant un entier compris entre 17 et 72 et q étant un entier compris entre 1 et 20.

[0063] De préférence, l'élément M ne peut pas être un atome de nickel, un atome de cobalt, ou un atome de fer seul.

[0064] Les polyoxométallates définis selon l'invention englobent deux familles de composés, les isopolyanions et les hétéropolyanions. Ces deux familles de composés sont définies dans l'article Heteropoly and Isopoly Oxométallates, Pope, Ed Springer-Verlag, 1983.

[0065] Les isopolyanions qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont des polyoxométallates de formule générale $(\text{H}_h\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^{q-}$ dans laquelle $x = 0$, les autres éléments ayant la signification précitée.

[0066] De préférence, les m atomes M desdits isopolyanions sont soit uniquement des atomes de molybdène, soit uniquement des atomes de tungstène, soit un mélange d'atomes de molybdène et de tungstène, soit un mélange d'atomes de molybdène et de cobalt, soit un mélange d'atomes de molybdène et de nickel, soit un mélange d'atomes de tungstène et de cobalt, soit un mélange d'atomes de tungstène et de nickel.

[0067] Les m atomes M desdits isopolyanions peuvent également être soit un mélange d'atomes de nickel, de molybdène et de tungstène soit un mélange d'atomes de cobalt, de molybdène et de tungstène.

- [0068] De préférence, dans le cas où l'élément M est le Molybdène (Mo), m est égal à 7. De même, de préférence, dans le cas où l'élément M est le tungstène (W), m est égal à 12.
- [0069] Les isopolyanons $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ sont avantageusement utilisés comme précurseurs de phase active dans le cadre de l'invention.
- [0070] Les hétéropolyanions qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont des polyoxométallates de formule $(\text{H}_n\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^{q-}$ dans laquelle $x = 1, 2, 3$ ou 4 , les autres éléments ayant la signification précitée.
- [0071] Les hétéropolyanions présentent généralement une structure dans laquelle l'élément X est l'atome "central" et l'élément M est un atome métallique pratiquement systématiquement en coordination octaédrique avec X différent de M.
- [0072] De préférence, les m atomes M sont soit uniquement des atomes de molybdène, soit uniquement des atomes de tungstène, soit un mélange d'atome de molybdène et de cobalt, soit un mélange de molybdène et de nickel, soit un mélange d'atomes de tungstène et de molybdène, soit un mélange d'atome de tungstène et de cobalt, soit un mélange d'atomes de tungstène et de nickel. De manière préférée, les m atomes M sont soit uniquement des atomes de molybdène, soit un mélange d'atome de molybdène et de cobalt, soit un mélange de molybdène et de nickel. De préférence, les m atomes M ne peuvent pas être uniquement des atomes de nickel, ni uniquement des atomes de cobalt.
- [0073] De préférence, l'élément X est au moins un atome de phosphore ou un atome de Si.
- [0074] Les hétéropolyanions sont des espèces polyoxométallates chargées négativement. Pour compenser ces charges négatives, il est nécessaire d'introduire des contre-ions et plus particulièrement des cations. Ces cations peuvent avantageusement être des protons H^+ , ou tout autre cation de type NH_4^+ ou des cations métalliques et en particulier des cations métalliques de métaux du groupe VIII.
- [0075] Dans le cas où les contre-ions sont des protons, la structure moléculaire comprenant l'hétéropolyanion et au moins un proton constitue un hétéropolyacide. Les hétéropolyacides qui peuvent être utilisés comme précurseurs de phase active dans la présente invention peuvent être à titre d'exemple l'acide phosphomolybdique (3H^+ , $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) ou encore l'acide phosphotungstique (3H^+ , $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$).
- [0076] Dans le cas où les contre-ions ne sont pas des protons, on parle alors de sel d'hétéropolyanion pour désigner cette structure moléculaire. On peut alors avantageusement tirer profit de l'association au sein de la même structure moléculaire, via l'emploi d'un sel d'hétéropolyanion, du métal M et de son promoteur, c'est à dire de l'élément cobalt et/ou de l'élément nickel qui peut soit être en position X au sein de la structure de l'hétéropolyanion, soit en substitution partielle d'au moins un atome M de molybdène et/ou de tungstène au sein de la structure de l'hétéropolyanion, soit en position de contre-ion.

- [0077] De préférence, les polyoxométallates utilisés selon l'invention, sont les composés répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle H est l'hydrogène, X est un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), ledit élément étant pris seul, M est un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe), O étant l'oxygène, h étant un entier compris entre 0 et 6, x étant un entier pouvant être égal à 0, 1 ou 2, m étant un entier égal à 5, 6, 7, 9, 10, 11 et 12, y étant un entier compris entre 17 et 48 et q étant un entier compris entre 3 et 12.
- [0078] De manière plus préférée, les polyoxométallates utilisés selon l'invention, sont les composés répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle h étant un entier égal à 0, 1, 4 ou 6, x étant un entier égal à 0, 1 ou 2, m étant un entier égal à 5, 6, 10 ou 12, y étant un entier égal à 23, 24, 38, ou 40 et q étant un entier égal à 3, 4, 6 et 7, H, X, M et O ayant la signification précitée.
- [0079] Les polyoxométallates préférés utilisés selon l'invention sont avantageusement choisis parmi les polyoxométallates de formule $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $HPCoMo_{11}O_{40}^{6-}$, $HPNiMo_{11}O_{40}^{6-}$, $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, $Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-}$, $CoMo_6O_{24}H_6^{4-}$ pris seuls ou en mélange.
- [0080] Des polyoxométallates préférés qui peuvent avantageusement être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les hétéropolyanions dits d'Anderson de formule générale $XM_6O_{24}^{q-}$ pour lesquels le rapport m/x est égal à 6 et dans laquelle les éléments X et M et la charge q ont la signification précitée. L'éléments X est donc un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), ledit élément étant pris seul, M est un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), et q est un entier compris entre 1 et 20 et de préférence compris entre 3 et 12.
- [0081] La structure particulière desdits hétéropolyanions dits d'Anderson est décrite dans l'article Nature, 1937, 150, 850. La structure desdits hétéropolyanions dits d'Anderson comprend 7 octaèdres situés dans un même plan et reliés entre eux par les arêtes : sur les 7 octaèdres, 6 octaèdres entourent l'octaèdre central contenant l'élément X.
- [0082] Les hétéropolyanions d'Anderson contenant au sein de leur structure du cobalt et du molybdène ou du nickel et du molybdène sont préférés. Les hétéropolyanions d'Anderson de formule $CoMo_6O_{24}H_6^{3-}$ et $NiMo_6O_{24}H_6^{4-}$ sont particulièrement préférés. Conformément à la formule, dans ces hétéropolyanions d'Anderson, les atomes de cobalt et de nickel sont respectivement les hétéroéléments X de la structure.
- [0083] Dans le cas où l'hétéropolyanion d'Anderson contient au sein de sa structure du cobalt et du molybdène, un mélange des deux formes monomérique de formule $CoMo_6O_{24}H_6^{3-}$ et dimérique de formule $Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-}$ dudit hétéropolyanion, les deux formes étant en équilibre, peut avantageusement être utilisé. Dans le cas où l'hétéropolyanion d'Anderson contient au sein de sa structure du cobalt et du molybdène, ledit hétéro-

polyanion d'Anderson est de manière préférée dimérique de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$.

- [0084] Dans le cas où l'hétéropolyanion d'Anderson contient au sein de sa structure du nickel et du molybdène, un mélange des deux formes monomérique de formule $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ et dimérique de formule $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ dudit hétéropolyanion, les deux formes étant en équilibre, peut avantageusement être utilisé. Dans le cas où l'hétéropolyanion d'Anderson contient au sein de sa structure du nickel et du molybdène, ledit hétéropolyanion d'Anderson est de manière préférée monomérique de formule $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$.
- [0085] Des sels d'hétéropolyanions d'Anderson peuvent également être avantageusement utilisés comme précurseurs de phase active selon l'invention. Lesdits sels d'hétéropolyanion d'Anderson sont avantageusement choisis parmi les sels de cobalt ou de nickel de l'ion monomérique 6-molybdocobaltate respectivement de formule $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, $3/2 \text{ Co}^{2+}$ ou $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, $3/2 \text{ Ni}^{2+}$ présentant un rapport atomique dudit promoteur (Co et/ou Ni)/Mo de 0,41, les sels de cobalt ou de nickel de l'ion dimérique decamolybdocobaltate de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3 Co^{2+} ou $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3 Ni^{2+} présentant un rapport atomique dudit promoteur (Co et/ou Ni)/Mo de 0,5, les sels de cobalt ou de nickel de l'ion 6-molybdonickellate de formule $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$, 2 Co^{2+} ou $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$, 2 Ni^{2+} présentant un rapport atomique dudit promoteur (Co et/ou Ni)/Mo de 0,5, et les sels de cobalt ou de nickel de l'ion dimérique decamolybdonickellate de formule $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$, 4 Co^{2+} ou $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$, 4 Ni^{2+} présentant un rapport atomique dudit promoteur (Co et/ou Ni)/Mo de 0,6.
- [0086] Les sels d'hétéropolyanions d'Anderson très préférés utilisés dans l'invention sont choisis parmi les sels d'hétéropolyanions dimériques renfermant du cobalt et du molybdène au sein de leur structure de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3 Co^{2+} et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3 Ni^{2+} . Un sel d'hétéropolyanions d'Anderson encore plus préféré est le sel d'hétéropolyanion d'Anderson dimérique de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3 Co^{2+} .
- [0087] D'autres polyoxométallates préférés qui peuvent avantageusement être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les hétéropolyanions dits de Keggin de formule générale $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{q-}$ pour lesquels le rapport m/x est égal à 12 et les hétéropolyanions dits de Keggin lacunaire de formule générale $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{q-}$ pour lesquels le rapport m/x est égal à 11 et dans laquelle les éléments X et M et la charge q ont la signification précitée. X est donc un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), ledit élément étant pris seul, M est un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), et q étant un entier compris entre 1 et 20 et de préférence entre 3 et 12.
- [0088] Lesdites espèces de Keggin sont avantageusement obtenues pour des gammes de pH variables selon les voies d'obtention décrites dans la publication de A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, Chem. Lett., 1997, 12, 1259.
- [0089] Un hétéropolyanion de Keggin préféré, avantageusement utilisé selon l'invention, est

l'hétéropolyanion de formule $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ou $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ou $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ou $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

- [0090] L'hétéropolyanion de Keggin préféré peut également être avantageusement utilisé dans l'invention sous sa forme hétéropolyacide de formule $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, 3H^+ ou $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, 3H^+ ou $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, 4H^+ ou $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, 4H^+ .
- [0091] Des sels d'hétéropolyanions de type Keggin ou Keggin lacunaire peuvent également être avantageusement utilisés selon l'invention. Des sels d'hétéropolyanions ou d'hétéropolyacides de type Keggin et Keggin lacunaire préférés sont avantageusement choisis parmi les sels de cobalt ou de nickel des acides phosphomolybdique, silicomolybdique, phosphotungstique ou silicotungstique. Lesdits sels d'hétéropolyanions ou d'hétéropolyacides de type Keggin ou Keggin lacunaire sont décrits dans le brevet US2547380. De préférence, un sel d'hétéropolyanion de type Keggin est le phosphotungstate de nickel de formule $3/2\text{Ni}^{2+}, \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ présentant un rapport atomique du métal du groupe VIB sur le métal du groupe VIII, c'est à dire Ni/W de 0,125.
- [0092] Un autre polyoxométallate préféré qui peut avantageusement être utilisé comme précurseur mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est l'hétéropolyanion de Strandberg de formule $\text{H}_h\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-h)-}$, h étant égal à 0, 1 ou 2 et pour lesquels le rapport m/x est égal à 5/2.
- [0093] La préparation desdits hétéropolyanions de Strandberg et en particulier dudit hétéropolyanion de formule $\text{H}_h\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-h)-}$ est décrite dans l'article de W-C. Cheng, N. P. Luthra, J. Catal., 1988, 109, 163.
- [0094] Ainsi, grâce à des méthodes de préparation diverses, de nombreux polyoxométallates et leurs sels associés sont disponibles. De manière générale, tous ces polyoxométallates et leurs sels associés peuvent être avantageusement utilisés lors de l'électrolyse mise en œuvre dans le procédé selon l'invention. La liste précédente n'est cependant pas exhaustive et d'autres combinaisons peuvent être envisagées.
- [0095] Précurseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII :
- [0096] Les éléments du groupe VIII préférés sont des éléments non nobles : ils sont choisis parmi le Ni, le Co et le Fe. De manière préférée, les éléments du groupe VIII sont le Co et le Ni. Le métal du groupe VIII peut être introduit sous la forme de sels, de composés chélatants, d'alcoxydes ou de glycoxydes. Les sources d'éléments du groupe VIII qui peuvent avantageusement être utilisées sous forme de sels, sont bien connues de l'Homme du métier. Ils sont choisis parmi les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les carbonates, les halogénures choisis parmi les chlorures, les bromures et les fluorures.
- [0097] Ledit précurseur comprenant au moins un métal du groupe VIII est partiellement soluble en phase aqueuse ou en phase organique. Les solvants utilisés sont généralement l'eau, un alcane, un alcool, un éther, une cétone, un composé chloré ou un composé aromatique. L'eau acidifiée, le toluène, le benzène, le dichlorométhane, le té-

trahydrofurane, le cyclohexane, le n-hexane, l'éthanol, le méthanol et l'acétone sont utilisés de manière préférée.

- [0098] Le métal du groupe VIII est introduit de manière préférée, sous la forme d'acétylacétonate ou d'acétate lorsqu'un solvant organique est utilisé, sous la forme de nitrate lorsque le solvant est l'eau et sous la forme d'hydroxydes ou de carbonates ou d'hydroxycarbonates lorsque le solvant est l'eau à pH acide, i.e. inférieur à 7, avantageusement inférieur à 2.
- [0099] De préférence, ledit précurseur comprenant au moins un métal du groupe VIII est introduit soit :
- [0100] i) avant les étapes de mises en contact a) et optionnellement b), dans une étape dite de pré-imprégnation a1) à l'aide d'une solution comprenant au moins un précurseur comportant au moins un métal du groupe VIII ;
- [0101] ii) lors de l'étape de mise en contact a), en co-contactage avec ladite solution comprenant au moins un précurseur comprenant au moins un métal du groupe VIB ;
- [0102] iii) après l'étape de séchage c), dans une étape dite de post-imprégnation c1), à l'aide d'une solution contenant au moins un précurseur comprenant au moins un métal du groupe VIII. Dans ce mode de réalisation particulier, une étape optionnelle de maturation, et une étape de séchage à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 180°C, peuvent être réalisées dans les mêmes conditions que les conditions décrites que précédemment ;
- [0103] iv) après l'étape d) de sulfuration, dans une étape dite de post-imprégnation d1) à l'aide d'une solution comprenant au moins un précurseur comprenant au moins un métal du groupe VIII. Dans ce mode de réalisation particulier, on peut réaliser optionnellement une nouvelle étape de maturation, une nouvelle étape de séchage à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 180°C, et optionnellement une nouvelle étape de sulfuration, dans les mêmes conditions opératoires que décrites précédemment.

Autres promoteurs

- [0104] Les solutions utilisées dans les différentes étapes d'imprégnation ou d'imprégnation successives peuvent éventuellement contenir au moins un précurseur d'un élément dopant choisi parmi le bore, le phosphore et le silicium. Les précurseurs d'un élément dopant choisi parmi le bore, le phosphore et le silicium peuvent également avantageusement être ajoutés dans des solutions d'imprégnation ne contenant pas les précurseurs d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et les métaux du groupe VIB, pris seul ou en mélange.
- [0105] Lesdits précurseurs des métaux des groupes VIII et des métaux du groupe VIB, les précurseurs des éléments dopants et les composés organiques sont avantageusement introduits dans la ou les solutions d'imprégnation dans une quantité telle que les teneurs

en élément du groupe VIII, VIB, en élément dopant et en additifs organiques sur le catalyseur final soient telles que définies plus bas.

Etape b) (optionnelle)

[0106] Selon un mode de réalisation selon l'invention, lorsque le précurseur d'au moins un métal du groupe VIB selon l'étape a) est choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ avec $x=0$, alors on réalise une étape supplémentaire de mise en contact dudit support électro-conducteur avec au moins une solution contenant au moins un composé organique, conformément à la mise en œuvre de l'étape b), peut être réalisé par toute méthode bien connue de l'Homme du métier. En particulier, ladite étape b) peut être réalisée par imprégnation, à sec ou en excès selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier. De manière préférée, ladite étape b) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec un volume de ladite solution compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

[0107] Ledit composé organique peut être choisi parmi tous les composés organiques connus de l'Homme de l'Art, et est sélectionné en particulier parmi les agents chélatants, les agents non chélatants, les agents réducteurs, les agents non réducteurs. Il peut aussi être choisi parmi les mono-, di- ou polyalcools éventuellement éthérifiés, les acides carboxyliques, les sucres, les mono, di- ou polysaccharides non cycliques tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose ou le sucrose, les esters, les éthers, les éthers-couronnes, les cyclodextrines et les composés contenant du soufre ou de l'azote comme l'acide nitriloacétique, l'acide ethylènediaminetetraacétique, ou la diéthylène-triamine seuls ou en mélange.

Mise en œuvre des étapes a) et b)

[0108] Lorsque le procédé selon l'invention comprend la mise en œuvre des étapes a) et b), alors le procédé de préparation du matériau catalytique comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par l'ordre d'introduction du composé organique et du précurseur métallique de la phase active, la mise en contact du composé organique avec le support pouvant être effectuée soit après la mise en contact du précurseur métallique de la phase active avec le support, soit avant la mise en contact du précurseur métallique de la phase active avec le support, soit simultanément.

[0109] Un premier mode de mise en œuvre consiste à effectuer l'étape b) avant l'étape a) (pré-imprégnation).

[0110] Un deuxième mode de mise en œuvre consiste à effectuer l'étape b) après l'étape a) (post-imprégnation).

[0111] Un troisième mode de mise en œuvre consiste à effectuer les étapes a) et b) simultanément (co-imprégnation).

- [0112] Chaque étape a) et b) de mise en contact du support avec le précurseur métallique (étape a), et de mise en contact du support avec au moins une solution contenant au moins un composé organique (étape b), est réalisée au moins une fois et peut avantageusement être réalisée plusieurs fois, toutes les combinaisons possibles de mises en œuvre des étapes a) et b) sont incluses dans la portée de l'invention.
- [0113] Chaque étape de mise en contact peut être de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire. L'étape de séchage intermédiaire est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 250°C, plus préférentiellement entre 30 et 220°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 200°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 180°C.
- [0114] Avantageusement, après chaque étape de mise en contact, que ce soit une étape de mise en contact du précurseur métallique de la phase active ou une étape de mise en contact du composé organique, on peut laisser mûrir le support imprégné, éventuellement avant une étape de séchage intermédiaire. La maturation permet à la solution de se répartir de manière homogène au sein du support. Lorsqu'une étape de maturation est réalisée, ladite étape est opérée avantageusement à pression atmosphérique, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous une atmosphère contenant de l'eau ou le solvant d'imprégnation, et à une température comprise entre 10°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation inférieure à 48 h et de préférence comprise entre 5 minutes et 12 heures est suffisante.

Etape c) de séchage

- [0115] L'étape de séchage est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 180°C, plus préférentiellement inférieure à 120°C. De manière très préférée, le séchage s'effectue à pression réduite à une température n'excédant pas 80°C. Le temps de séchage est compris entre 30 minutes et 24 heures, de préférence entre 30 minutes et 16 heures. De préférence, le temps de séchage n'excède pas 4 heures.
- [0116] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite.

Etape d) de sulfuration

- [0117] La sulfuration réalisée au cours de l'étape d) est destinée à sulfurer au moins partiellement le métal du groupe VIB, et éventuellement au moins partiellement le métal du groupe VIII.
- [0118] L'étape d) de sulfuration peut être réalisée avantageusement à l'aide d'un mélange

gazeux $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ou $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ contenant au moins 5% volumique d' H_2S dans le mélange ou sous flux d' H_2S pur à une température comprise entre 100°C et 600°C, sous une pression totale égale ou supérieure à 0,1 MPa pendant au moins 2 heures.

[0119] De manière préférée, lorsque le précurseur du matériau catalytique comprend les métaux des groupes VIB et VIII, la température de sulfuration est comprise entre 350°C et 550°C.

[0120] De manière préférée, lorsque le précurseur du matériau catalytique ne comprend que les métaux du groupe VIB, la température de sulfuration est comprise entre 100°C et 250°C ou entre 400°C et 600°C.

Matériau Catalytique

[0121] L'activité du matériau catalytique pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est assurée par un élément du groupe VIB et éventuellement par au moins un élément du groupe VIII. Avantageusement, la phase active est choisie dans le groupe formé par les combinaisons des éléments nickel-molybdène ou cobalt-molybdène ou nickel-cobalt-molybdène ou nickel-tungstène ou nickel-molybdène-tungstène.

[0122] Lorsque le métal du groupe VIB est le molybdène, la teneur en molybdène (Mo) est comprise entre 4 et 60% poids en élément Mo par rapport au poids du matériau catalytique final, et de manière préférée entre 7 et 50% poids par rapport au poids du matériau catalytique final obtenu après la dernière étape de préparation, i.e. la sulfuration.

[0123] Lorsque le métal du groupe VIB est le tungstène, la teneur en tungstène (W) est comprise entre 7 et 70% poids en élément W par rapport au poids du matériau catalytique final, et de manière préférée entre 12 et 60% poids par rapport au poids du matériau catalytique final obtenu après la dernière étape de préparation, i.e. la sulfuration.

[0124] La densité surfacique qui correspond à la quantité d'atomes de molybdène Mo déposés par unité surfacique de support sera avantageusement comprise entre 0,5 et 20 atomes de Mo par nanomètres carré de support et de manière préférée entre 2 et 15 atomes de Mo par nanomètres carré de support.

[0125] Lorsque le matériau catalytique comprend au moins un métal du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIII est avantageusement comprises entre 0,1 et 15% poids en élément du groupe VIII, de préférence entre 0,5 et 10% poids par rapport au poids total du matériau catalytique final obtenu après la dernière étape de préparation, i.e. la sulfuration.

Support du matériau catalytique

[0126] Le support du matériau catalytique est un support comprenant au moins un matériau électro-conducteur.

- [0127] Dans un mode de réalisation selon l'invention, le support du matériau catalytique comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène.
- [0128] Dans un mode de réalisation selon l'invention, le support du matériau catalytique comprend au moins un matériau choisi parmi l'or, le cuivre, l'argent, le titane, le silicium.
- [0129] Un matériau poreux et non électro-conducteur peut être rendu électro-conducteur en déposant à la surface de celui-ci un matériau électro-conducteur ; citons par exemple un oxyde réfractaire, tel qu'une alumine, au sein de laquelle on dépose du carbone graphitique.
- [0130] Le support du matériau catalytique présente avantageusement une surface spécifique BET (SS) supérieure à 75 m²/g, de préférence supérieure à 100 m²/g, de manière très préférée supérieure à 130 m²/g.

Electrode

- [0131] Le matériau catalytique susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation selon l'invention peut être utilisé en tant que matériau catalytique d'électrode apte à être utilisé pour des réactions électrochimiques, et en particulier pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolytique liquide.
- [0132] Avantageusement, l'électrode comprend un matériau catalytique obtenu par le procédé de préparation selon l'invention et un liant.
- [0133] Le liant est de préférence un liant polymère choisi pour ses capacités à être déposé sous forme d'une couche d'épaisseur variable et pour ses capacités de conduction ionique en milieu aqueux et de diffusion des gaz dissous. La couche d'épaisseur variable, avantageusement comprise entre 1 et 500 µm, en particulier de l'ordre de 10 à 100 µm, peut être notamment un gel ou un film.
- [0134] Avantageusement, le liant polymère conducteur ionique est :
- [0135] * soit conducteur de groupes anioniques, notamment de groupe hydroxy et est choisi dans le groupe comprenant notamment :
- [0136] - des polymères stables en milieu aqueux, pouvant être perfluorés, partiellement fluorés ou non fluorés et présentant des groupes cationiques permettant la conduction des anions hydroxydes, lesdits groupes cationiques étant de type ammonium quaternaire, guanidinium, imidazolium, phosphonium, pyridium ou sulfide ;
- [0137] - le polybenzimidazole non greffé ;
- [0138] - le chitosane ; et
- [0139] - les mélanges de polymères comprenant au moins un des différents polymères cités précédemment, ledit mélange possédant des propriétés de conducteur anionique ;
- [0140] * soit conducteur de groupes cationiques permettant la conduction des protons et est choisi dans le groupe comprenant notamment :

- [0141] - des polymères stables en milieu aqueux, pouvant être perfluorés, partiellement fluorés ou non fluorés et présentant des groupes anioniques permettant la conduction des protons ;
- [0142] - le polybenzimidazole greffé ;
- [0143] - le chitosane ; et
- [0144] - les mélanges de polymères comprenant au moins un des différents polymères cités précédemment, ledit mélange possédant des propriétés de conducteur cationique.
- [0145] Parmi les polymères stables en milieu aqueux et présentant des groupes cationiques permettant la conduction d'anions, on peut notamment citer des chaînes polymériques de type perfluoré comme par exemple le polytétrafluoroéthylène (PTFE), de type partiellement fluoré, comme par exemple le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou de type non fluoré comme le polyéthylène, qui seront greffées avec des groupements moléculaires conducteurs anioniques.
- [0146] Parmi les polymères stables en milieu aqueux et présentant des groupes anioniques permettant la conduction des protons, on peut considérer toute chaîne polymérique stable en milieu aqueux contenant des groupements tels que $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$. On peut notamment citer le Nafion®, le polybenzimidazole (PBI) sulfoné phosphoné, le polyétheréthercétone (PEEK) sulfoné ou phosphoné.
- [0147] Conformément à la présente invention, on pourra utiliser tout mélange comprenant au moins deux polymères dont un au moins est choisi dans les groupes de polymères cités précédemment, pourvu que le mélange final soit conducteur ionique en milieu aqueux. Ainsi on peut citer à titre d'exemple un mélange comprenant un polymère stable en milieu alcalin et présentant des groupes cationiques permettant la conduction des anions hydroxydes avec un polyéthylène non greffé par des groupements moléculaires conducteurs anioniques pourvu que ce mélange final soit conducteur anionique en milieu alcalin. On peut également citer à titre d'exemple un mélange d'un polymère stable en milieu acide ou alcalin et présentant des groupes anioniques ou cationiques permettant la conduction des protons ou des hydroxydes et de polybenzimidazole greffé ou non.
- [0148] Avantageusement, le polybenzimidazole (PBI) est utilisé dans la présente invention comme liant. Ce n'est intrinsèquement pas un bon conducteur ionique, mais en milieu alcalin ou acide, il se révèle être un excellent polyélectrolyte avec respectivement de très bonnes propriétés de conduction anionique ou cationique. Le PBI est un polymère généralement utilisé, sous forme greffée, dans la fabrication de membranes conductrices protoniques pour les piles à combustible, dans les assemblages membrane-électrode et dans les électrolyseurs type PEM, comme une alternative au Nafion®. Dans ces applications, le PBI est généralement fonctionnalisé/greffé, par exemple par une sulfonation, afin de le rendre conducteur protonique. Le rôle du PBI

dans ce type de système est alors différent de celui qu'il a dans la fabrication des électrodes selon la présente invention où il ne sert que de liant et n'a aucun rôle direct dans la réaction électrochimique.

- [0149] Même si sa stabilité à long terme en milieu acide concentré est limitée, le chitosane, également utilisable comme polymère conducteur anionique ou cationique, est un polysaccharide présentant des propriétés de conduction ionique en milieu basique qui sont similaires à celles du PBI (G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, Progress in Polymer Science 36 (2011) 1521-1557).
- [0150] Avantageusement, l'électrode selon l'invention est formulée par un procédé qui comprend en outre une étape d'élimination du solvant en même temps ou après l'étape 3). L'élimination du solvant peut être réalisée par toute technique connue de l'homme du métier notamment par évaporation ou inversion de phase.
- [0151] En cas d'évaporation, le solvant est un solvant organique ou inorganique dont la température d'évaporation est inférieure à la température de décomposition du liant polymère utilisé. On peut citer à titre d'exemples le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'acide acétique. L'homme du métier est capable de choisir le solvant organique ou inorganique adapté au polymère ou au mélange de polymère utilisé comme liant et susceptible d'être évaporé.
- [0152] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrode est apte à être utilisée pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolyte liquide alcalin et le liant polymère est alors un conducteur anionique en milieu électrolyte liquide alcalin, notamment conducteur d'hydroxydes.
- [0153] Au sens de la présente invention, on entend par milieu électrolyte liquide alcalin, un milieu dont le pH est supérieur à 7, avantageusement supérieur à 10.
- [0154] Le liant est avantageusement conducteur d'hydroxydes en milieu alcalin. Il est stable chimiquement dans les bains d'électrolyse et a la capacité de diffuser et/ou de transporter les ions OH⁻ impliqués dans la réaction électrochimique jusqu'à la surface des particules, sièges des réactions redox de production des gaz H₂ et O₂. Ainsi, une surface qui ne serait pas en contact direct avec l'électrolyte est quand même impliquée dans la réaction d'électrolyse, point clé de l'efficacité du système. Le liant choisi et la mise en forme de l'électrode n'entravent pas la diffusion des gaz formés et limitent leur adsorption permettant ainsi leur évacuation. Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrode est apte à être utilisée pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolyte liquide acide et le liant polymère est un conducteur cationique en milieu électrolyte liquide acide, notamment conducteur de protons.
- [0155] Au sens de la présente invention, on entend par milieu acide, un milieu dont le pH est inférieur à 7, avantageusement inférieur à 2.
- [0156] L'homme du métier, à la lumière de ses connaissances générales, sera capable de

définir les quantités de chaque composant de l'électrode. La densité de particules de matériau catalytique doit être suffisante pour atteindre leur seuil de percolation électrique.

- [0157] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le rapport massique liant polymère/matériau catalytique est compris entre 5/95 et 95/5, de préférence entre 10/90 et 90/10, et plus préférentiellement compris entre 10/90 et 40/60.

Procédé de préparation de l'électrode

- [0158] L'électrode peut être préparée selon des techniques bien connues de l'Homme du métier. Plus particulièrement, l'électrode est formulée par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0159] 1) on dissout dans un solvant ou un mélange de solvant, au moins un liant polymère conducteur ionique ;
- [0160] 2) on ajoute à la solution obtenue à l'étape 1) au moins un matériau catalytique préparé selon l'invention, sous forme de poudre, pour obtenir un mélange ;
- [0161] les étapes 1) et 2) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément ;
- [0162] 3) on dépose sur un support ou collecteur conducteur métallique ou de type métallique le mélange obtenu à l'étape 2).
- [0163] Au sens de l'invention, on entend par poudre de matériau catalytique, une poudre constituée de particules de taille micronique, sub-micronique ou nanométrique. Les poudres peuvent être préparées par des techniques connues de l'homme du métier.
- [0164] Au sens de l'invention, on entend par support ou collecteur de type métallique tout matériau conducteur ayant les mêmes propriétés de conduction que les métaux, par exemple le graphite ou certains polymères conducteurs tels que la polyaniline et le polythiophène. Ce support peut voir n'importe quelle forme permettant le dépôt du mélange obtenu (entre le liant et le matériau catalytique) par une méthode choisie dans le groupe comprenant notamment le trempage, l'impression, l'induction, le pressage, l'enduction, le dépôt à la tournette (ou « *spin-coating* » selon la terminologie anglo-saxonne), la filtration, le dépôt sous vide, le dépôt par pulvérisation, le coulage, l'extrusion ou le laminage. Ledit support ou ledit collecteur peut être plein ou ajouré. A titre d'exemple de support, on peut citer une grille (support ajouré), une plaque ou une feuille d'acier inoxydable (304L ou 316L par exemple) (supports pleins).
- [0165] L'avantage du mélange selon l'invention est qu'il peut être déposé sur un collecteur plein ou ajouré, par des techniques usuelles de dépôt facilement accessibles et permettant un dépôt sous formes de couches d'épaisseurs variables idéalement de l'ordre de 10 à 100 μm .

Conformément à l'invention, le mélange peut être préparé par toute technique connue de l'homme du métier, notamment par mélange du liant et du au moins un matériau catalytique sous forme de poudre dans un solvant approprié ou un mélange de solvants

appropriés pour l'obtention d'un mélange aux propriétés rhéologiques permettant le dépôt des matériaux d'électrode sous forme d'un film d'épaisseur contrôlée sur un substrat conducteur électronique. L'utilisation du matériau catalytique sous forme de poudre permet une maximisation de la surface développée par les électrodes et une exaltation des performances associées. L'homme du métier saura faire les choix des différents paramètres de formulation à la lumière de ses connaissances générales et des caractéristiques physico-chimiques des dits mélanges.

Procédés d'utilisation

- [0166] Un autre objet selon l'invention concerne un dispositif d'électrolyse comprenant une anode, une cathode, un électrolyte, dans lequel au moins l'une de l'anode ou de la cathode est une électrode selon l'invention.
- [0167] Le dispositif d'électrolyse peut être utilisé en tant que dispositif d'électrolyse de l'eau pour la production d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène et/ou la production d'hydrogène seul comprenant une anode, une cathode et un électrolyte, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de la cathode ou de l'anode est une électrode selon l'invention, de préférence la cathode. Le dispositif d'électrolyse est constitué de deux électrodes (une anode et une cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). L'anode est le siège de l'oxydation de l'eau. La cathode est le siège de la réduction des protons et la formation d'hydrogène.
- [0168] L'électrolyte peut être :
- [0169] - soit une solution aqueuse acide (H_2SO_4 ou HCl ,...) ou basique (KOH) ;
- [0170] - soit une membrane polymère échangeuse de protons qui assure le transfert des protons de l'anode à la cathode et permet la séparation des compartiments anodique et cathodique, ce qui évite de réoxyder à l'anode les espèces réduites à la cathode et réciproquement ;
- [0171] - soit une membrane céramique conductrice d'ions O_2^- . On parle alors d'une électrolyse à oxyde solide (SOEC ou '*Solid Oxide Electrolyser Cell*' selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0172] L'alimentation minimale en eau d'un dispositif d'électrolyse est de $0,8 \text{ l/Nm}^3$ d'hydrogène. En pratique, la valeur réelle est proche de 1 l/Nm^3 . L'eau introduite doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'équipement et s'accumulent au fil de l'électrolyse, perturbant in fine les réactions électrolytiques par :
- [0173] - la formation de boues ; et par
- [0174] - l'action des chlorures sur les électrodes.
- [0175] Une spécification importante sur l'eau porte sur sa conductivité ionique (qui doit être inférieure à quelques $\mu\text{S/cm}$).
- [0176] Il existe de nombreux fournisseurs proposant des technologies très diversifiées,

notamment en termes de nature de l'électrolyte et de technologie associée, allant d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolien), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

- [0177] La réaction a un potentiel standard de -1,23 V, ce qui signifie qu'elle nécessite idéalement une différence de potentiel entre l'anode et la cathode de 1,23 V. Une cellule standard fonctionne généralement sous une différence de potentiel de 1,5 V et à température ambiante. Certains systèmes peuvent fonctionner à plus haute température. En effet, il a été montré que l'électrolyse sous haute température (HTE) est plus efficace que l'électrolyse de l'eau à température ambiante, d'une part, parce qu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction peut être apportée par la chaleur (moins chère que l'électricité) et, d'autre part, parce que l'activation de la réaction est plus efficace à haute température. Les systèmes HTE fonctionnent généralement entre 100 °C et 850 °C.
- [0178] Le dispositif d'électrolyse peut être utilisé en tant que dispositif d'électrolyse de l'azote pour la production d'ammoniac, comprenant une anode, une cathode et un électrolyte, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de la cathode ou de l'anode est une électrode selon l'invention, de préférence la cathode.
- [0179] Le dispositif d'électrolyse est constitué de deux électrodes (une anode et une cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). L'anode est le siège de l'oxydation de l'eau. La cathode est le siège de la réduction de l'azote et la formation d'ammoniac. L'azote est injecté en continu dans le compartiment cathodique.
- [0180] La réaction de réduction de l'azote est :
- [0181] [Chem.3]
- $$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$$
- [0182] L'électrolyte peut être :
- [0183] - soit une solution aqueuse (Na_2SO_4 ou HCL), de préférence saturée en azote ;
- [0184] - soit une membrane polymère échangeuse de protons qui assure le transfert des protons de l'anode à la cathode et permet la séparation des compartiments anodique et cathodique, ce qui évite de réoxyder à l'anode les espèces réduites à la cathode et réciproquement.
- [0185] Le dispositif d'électrolyse peut être utilisé en tant que dispositif d'électrolyse du dioxyde de carbone pour la production d'acide formique, comprenant une anode, une cathode et un électrolyte, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de la cathode ou de l'anode est une électrode selon l'invention. Un exemple d'anode et d'électrolyte pouvant être utilisé, dans un tel dispositif est décrit en détail dans le document FR3007427.

- [0186] Le dispositif d'électrolyse peut être utilisé en tant que dispositif de pile à combustible pour la production d'électricité à partir d'hydrogène et d'oxygène comprenant une anode, une cathode et un électrolyte (liquide ou solide), ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de la cathode ou de l'anode est une électrode selon l'invention.
- [0187] Le dispositif de pile à combustible est constitué de deux électrodes (une anode et une cathode, conducteurs électroniques) reliées à une charge C pour délivrer le courant électrique produit, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). L'anode est le siège de l'oxydation de l'hydrogène. La cathode est le siège de la réduction de l'oxygène.
- [0188] L'électrolyte peut être :
- [0189] - soit une solution aqueuse acide (H_2SO_4 ou HCl ,...) ou basique (KOH) ;
- [0190] - soit une membrane polymère échangeuse de protons qui assure le transfert des protons de l'anode à la cathode et permet la séparation des compartiments anodique et cathodique, ce qui évite de réoxyder à l'anode les espèces réduites à la cathode et réciproquement ;
- [0191] - soit une membrane céramique conductrice d'ions O_2^- . On parle alors d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC ou '*Solid Oxide Fuel Cell*' selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0192] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Les exemples ci-dessous portent sur l'électrolyse de l'eau en milieu électrolytique liquide pour la production d'hydrogène.

Exemples

- [0193] Exemple 1 : Préparation d'un matériau catalytique C1 (conforme à l'invention) à partir de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et d'acide citrique.
- [0194] Le matériau catalytique C1 (conforme) est préparé par imprégnation à sec de 10 g de support de type carbone commercial (ketjenblack®, 1400 m²/g) avec 26 mL de solution. La solution est obtenue par solubilisation dans l'eau de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de 2,6 mol/l, de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tel que le ratio $\text{Ni}/\text{Mo} = 0,2$ et d'acide citrique tel que le rapport Acide citrique/Mo = 0,5. La préparation du catalyseur se poursuit par une étape de maturation où le solide imprégné est maintenu dans une enceinte close dont l'atmosphère est saturée en eau pendant 12 heures avant de subir une étape de séchage sous atmosphère inerte et à pression réduite (en tirant sous vide) à 60 °C (bain d'huile). Le précatalyseur est sulfuré sous H_2S pur à une température de 400°C pendant 2 heures sous 0,1 MPa de pression.
- [0195] Sur le catalyseur final, la quantité de Mo correspond à une densité surfacique de 7 atomes par nm² et les ratios en Ni et P sont respectivement : $\text{Ni}/\text{Mo} = 0,2$ et $\text{P}/\text{Mo} =$

0,08.

[0196] Exemple 2 : Description du catalyseur commercial au Pt (Catalyseur C2)

[0197] Le matériau C2 provient de chez Alfa Aesar® : il comprend des particules de platine de $S_{\text{BET}} = 27 \text{ m}^2/\text{g}$.

Exemple 3 : Test catalytique

[0198] La caractérisation de l'activité catalytique des matériaux catalytiques est opérée dans une cellule à 3 électrodes. Cette cellule est composée d'une électrode de travail, d'une contre électrode en platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,5 mol/L. Ce milieu est désoxygéné par barbotage à l'azote et les mesures sont faites sous atmosphère inerte (désaération à l'azote).

[0199] L'électrode de travail consiste en un disque de 5 mm de diamètre de carbone vitreux sertie dans un embout en Téflon (électrode à disque tournant). Le carbone vitreux a l'avantage de n'avoir aucune activité catalytique et d'être un très bon conducteur électrique. Afin de déposer les catalyseurs (C1, C2) sur l'électrode, une encre catalytique est formulée. Cette encre est constituée d'un liant sous la forme d'une solution de 10 μL de Nafion® 15% massique, d'un solvant (1 mL de 2-propanol) et de 5 mg de catalyseur (C1, C2). Le liant a pour rôle d'assurer la cohésion des particules du catalyseur supporté et l'adhésion au carbone vitreux. Cette encre est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 30 à 60 minutes afin d'homogénéiser le mélange. 12 μL de l'encre préparée est déposée sur l'électrode de travail (décrite ci-avant). L'encre est ensuite déposée sur l'électrode de travail puis séchée afin d'évaporer le solvant.

[0200] Différentes méthodes électrochimiques sont utilisées afin de déterminer les performances des catalyseurs :

[0201] - la voltammétrie linéaire : elle consiste à appliquer à l'électrode de travail un signal en potentiel qui varie avec le temps, soit de 0 à - 0,5 V vs RHE à une vitesse de 2 mV/s, et à mesurer le courant faradique de réponse, c'est-à-dire le courant dû à la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu au niveau de l'électrode de travail. Cette méthode est idéale pour déterminer le pouvoir catalytique d'un matériau pour une réaction donnée. Elle permet, entre autre, de déterminer la surtension nécessaire pour la réduction des protons en H_2 .

[0202] - la chronopotentiométrie : elle consiste, quant à elle, à appliquer un courant ou une densité de courant durant un temps déterminé et à mesurer le potentiel résultant. Cette étude permet de déterminer l'activité catalytique à courant constant mais également la stabilité du système dans le temps. Elle est réalisée avec une densité de courant de - 10 mA/cm^2 et durant un temps donné.

[0203] Les performances catalytiques sont rassemblées dans le tableau 1, ci-après. Elles sont exprimées en surtension à une densité de courant de -10 mA/cm^2 .

[0204] [Tableaux1]

Matériaux Catalytiques	Surtension à -10 mA/cm ² [(mV) vs RHE]
C1	-190
C2 (Platine)	-90

[0205] Avec une surtension de seulement – 190 mV vs RHE, le matériau catalytique C1 présente des performances relativement proches de celle du platine vis-à-vis selon l’art antérieur. Ce résultat démontre l’intérêt incontestable de ce matériau pour le développement de la filière hydrogène par électrolyse de l’eau.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIB et un support électro-conducteur, lequel support comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène, lequel procédé est réalisé selon au moins les étapes suivantes :

- a) une étape de mise en contact dudit support par au moins une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle H est l'hydrogène, X est un élément choisi parmi le phosphore (P), le silicium (Si), le bore (B), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), ledit élément étant pris seul, M est un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe), O étant l'oxygène, h étant un entier compris entre 0 et 12, x étant un entier compris entre 0 et 4, m étant un entier égal à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 18, y étant un entier compris entre 17 et 72 et q étant un entier compris entre 1 et 20, étant entendu que M n'est pas un atome de nickel, un atome de cobalt, ou un atome de fer seul ;
- b) une étape de mise en contact du support avec un additif organique; les étapes a) et b), étant réalisées dans un ordre indifférent ou simultanément ;
- c) une étape de séchage à l'issue de l'enchaînement des étapes a) et b) ou b) et a) , à une température inférieure à 250°C, sans étape de calcination ultérieure ;
- d) une étape de sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 600°C.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel les m atomes M sont soit uniquement des atomes de molybdène (Mo), soit uniquement des atomes de tungstène (W), soit un mélange d'atomes de molybdène (Mo) et de tungstène (W), soit un mélange d'atomes de molybdène (Mo) et de cobalt (Co), soit un mélange d'atomes de molybdène (Mo) et de nickel (Ni), soit un mélange d'atomes de tungstène (W) et de nickel (Ni).

[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel les m atomes M sont soit un mélange d'atomes de nickel (Ni), de molybdène (Mo) et de tungstène (W), soit un mélange d'atomes de cobalt (Co), de molybdène (Mo) et de

tungstène (W).

- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant une étape supplémentaire d'introduction d'au moins un promoteur comprenant au moins un métal du groupe VIII par une étape de mise en contact dudit support avec au moins une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIII.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle on réalise une étape de maturation après l'étape a) et/ou b), mais avant l'étape c), à une température comprise entre 10 et 50°C pendant une durée inférieure à 48 heures.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'étape de séchage c) est réalisée à une température inférieure à 180°C.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel lorsque le précurseur du matériau catalytique comprend au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, la température de sulfuration à l'étape d) est comprise entre 350°C et 550°C.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel lorsque le précurseur du matériau catalytique comprend uniquement un métal du groupe VIB, la température de sulfuration à l'étape d) est comprise entre 100°C et 250°C ou entre 400°C et 600°C.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'additif organique est choisi parmi :
- les agents chélatants, les agents non chélatants, les agents réducteurs, les agents non réducteurs ;
 - les mono-, di- ou polyalcools, les acides carboxyliques, les sucres, les mono-, di- ou polysaccharides non cycliques, les esters, les éthers, les éthers-couronnes, les cyclodextrines et les composés organiques contenant du soufre ou de l'azote.
- [Revendication 10] Electrode caractérisée en ce qu'elle est formulée par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- 1) on dissout dans un solvant ou un mélange de solvant, au moins un liant polymère conducteur ionique ;
 - 2) on ajoute à la solution obtenue à l'étape 1) au moins un matériau catalytique préparé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, sous forme de poudre, pour obtenir un mélange ; les étapes 1) et 2) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément ;
 - 3) on dépose sur un support ou collecteur conducteur métallique ou de

type métallique le mélange obtenu à l'étape 2).

- [Revendication 11] Dispositif d'électrolyse comprenant une anode, une cathode, un électrolyte, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de l'anode ou de la cathode est une électrode selon la revendication 10.
- [Revendication 12] Utilisation du dispositif d'électrolyse selon la revendication 11 dans des réactions électrochimiques.
- [Revendication 13] Utilisation selon la revendication 12, dans lequel ledit dispositif est utilisé en tant que :
- dispositif d'électrolyse de l'eau pour la production d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène et/ou la production d'hydrogène seul ;
 - dispositif d'électrolyse du dioxyde de carbone pour la production d'acide formique ;
 - dispositif d'électrolyse de l'azote pour la production d'ammoniac ;
 - dispositif de pile à combustible pour la production d'électricité à partir d'hydrogène et d'oxygène.

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

US 2014/326641 A1 (BONDUELLE AUDREY [FR]
ET AL) 6 novembre 2014 (2014-11-06)

JP 6 315532 B1 (UNIV HIROSAKI [JP] ET AL)
25 avril 2018 (2018-04-25)

US 2014/323780 A1 (ALPHAZAN THIBAUT [FR]
ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)

US 2014/323779 A1 (ALPHAZAN THIBAUT [FR]
ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)

US 2013/008829 A1 (MARCHAND KARIN [FR] ET
AL) 10 janvier 2013 (2013-01-10)

CN 108 855 146 A (UNIV BEIJING NORMAL;
UNIV NINGXIA)
23 novembre 2018 (2018-11-23)

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

NEANT

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

NEANT