



(43) Date de la publication internationale
7 février 2013 (07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/017772 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

[FR/FR]; 4, rue Jean Perrin, F-69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051723

(74) Mandataires : **VUILLERMOZ, Bruno** et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50, chemin de la Bruyère, F-69574 Dardilly Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
20 juillet 2012 (20.07.2012)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1157015 1 août 2011 (01.08.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FRANCO, Alejandro** [AR/FR]; 7, impasse de Champ Fila, F-38320 Eybens (FR). **FERREIRA DE MORAIS, Rodrigo** [BR/FR]; 17, rue des Champs Elysées, F-38100 Grenoble (FR). **LOFFREDA, David** [FR/FR]; 4, rue Camille Desmoulins, F-69007 Lyon (FR). **SAUTET, Philippe**

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : NANOSTRUCTURED Pt_xM_y CATALYST FOR PEMFC CELLS HAVING A HIGH ACTIVITY AND MODERATE H_2O_2 PRODUCTION

(54) Titre : CATALYSEUR NANOSTRUCTURE EN Pt_xM_y POUR PILES PEMFC A HAUTE ACTIVITE ET A PRODUCTION MODEREE DE H_2O_2

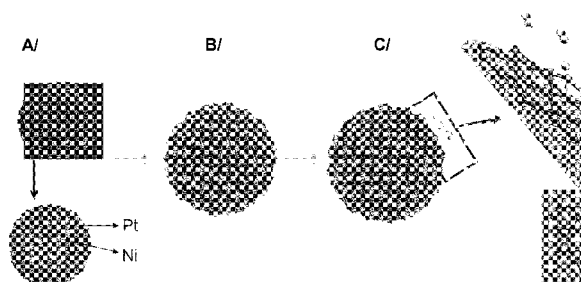


Fig. 3

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a catalyst (3, 4) for a Pt_xM_y PEMFC, M being a transition metal, including the following steps: depositing Pt_xM_y nanostructures onto a substrate; annealing the nanostructures; depositing a layer of Pt_xM_y onto the surface of the thus-formed nanostructures; and chemically leaching the metal M. The invention also relates to the catalyst obtained by means of said method. The use of said catalyst at the cathode of a PEMFC combines the advantages resulting from the pure core/shell Pt_xM_y nanostructures (i.e. offering a higher ORR activity than that of pure Pt and good stability) and those resulting from a layer of Pt_xM_y with gaps (i.e. reducing the production of H_2O_2).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/017772 A1



TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention vise un procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC à base de Pt_xM_y , M étant un métal de transition, comprenant les étapes suivantes : • dépôt sur un support de nanostructures de Pt_xM_y ; • recuit des nanostructures; • dépôt d'une couche de Pt_xM_y à la surface des nanostructures ainsi formées; • lixiviation chimique du métal M. Elle vise également le catalyseur obtenu par ce procédé. L'utilisation de ce catalyseur au niveau de la cathode d'une PEMFC combine les avantages résultant des nanostructures coeur/coquille pures en Pt_xM_y (offrant une activité ORR supérieure à celle du Pt pur avec une bonne stabilité) et ceux résultant d'une couche de Pt_xM_y avec des lacunes (réduisant la production de H_2O_2).

CATALYSEUR NANOSTRUCTURE EN Pt_xM_y POUR PILES PEMFC A HAUTE ACTIVITE ET A PRODUCTION MODEREE DE H_2O_2

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se situe dans le domaine des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (« *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* » ou PEMFC).

- 10 Elle propose une solution permettant de limiter la production de H_2O_2 lors de l'utilisation des catalyseurs bimétalliques de type Pt_xM_y dans les cathodes de piles à combustible de type PEM, et ce grâce à l'élaboration d'un catalyseur nanostructuré selon l'invention.

15 ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

Les PEMFC sont des générateurs de courant dont le principe de fonctionnement, illustré à la figure 1, repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, par réaction catalytique de l'hydrogène et de l'oxygène.

- 20 Les assemblages membrane-électrodes ou AME **1**, appelés communément coeurs de pile, constituent les éléments de base des PEMFC. Ils sont composés de deux électrodes (anode et cathode, respectivement) séparées par une membrane polymère **2**, ladite membrane **2** étant en contact direct avec la couche catalytique (**3**, **4**, respectivement) présentes sur
25 chaque électrode. Ainsi, la membrane **2** permet de séparer les compartiments anodique **5** et cathodique **6**.

- 30 Les couches catalytiques **3**, **4** sont généralement constituées de nano-particules de platine (Pt) supportées par des agrégats de carbone. Des couches de diffusion gazeuse **7**, **8** (tissu de carbone, feutre...) sont disposées de part et d'autre de l'AME **1** pour assurer la conduction électrique, la répartition homogène des gaz réactifs et l'évacuation des produits. Un système de canaux **9**, **10** placés de chaque côté de l'AME amènent les gaz réactifs et évacuent vers l'extérieur l'eau et les gaz en excès.

A l'anode **3**, l'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur produit des protons H^+ et des électrons e^- . Les protons traversent ensuite la membrane polymère **2** avant de réagir avec l'oxygène à la cathode **4**. La réaction des protons avec l'oxygène (ORR pour l'acronyme anglo-saxon « *Oxygen Reduction Reaction* ») à la cathode conduit à la formation d'eau, d'un peu de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et à la production de chaleur. L'amélioration de la durée de vie et la diminution des coûts des PEMFC constituent un enjeu majeur pour l'utilisation et le développement des piles pour le marché grand public. C'est pourquoi, la mise en évidence et la compréhension des phénomènes de vieillissement des coeurs de pile sont aujourd'hui essentielles.

10

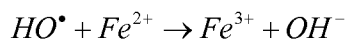
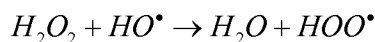
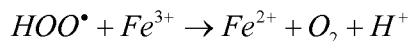
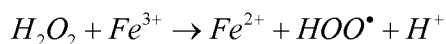
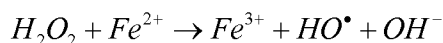
Les nanoparticules de type Pt_xM_y , M étant un élément métallique de transition (par exemple Ni, Fe, Co, Cr), sont des catalyseurs alternatifs intéressants en ce qui concerne la réaction ORR se produisant à la cathode des PEMFC (Stamenkovic B. *et al.*, SCIENCE, 315, 2007, 493 ; Stamenkovic B. *et al.*, J. AM. CHEM. SOC., 128, 2006, 8813-8819). Ces catalyseurs bimétalliques, associant un second métal meilleur marché que le platine, permettent ainsi de réduire globalement le coût du catalyseur. En revanche, ils ont la particularité d'augmenter la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), co-produit de la réaction avec l'eau, pendant le fonctionnement des PEMFC.

15

Or, le peroxyde d'hydrogène est l'un des agents chimiques responsables de la dégradation de la membrane **2** par un procédé appelé réaction de Fenton. Celle-ci provient de la dissociation du peroxyde d'hydrogène en un radical et en un ion, catalysée par les ions métalliques Fe^{2+} ou Fe^{3+} générés par la corrosion des plaques bipolaires :

20

25



Le radical oxygène formé lors de la décomposition attaque le polymère conducteur protonique dégradant ainsi la membrane **2** via des réactions chimiques complexes (Romain Coulon et al. ECS Trans. **25** (35), 2010, 259-273)

30

EXPOSE DE L'INVENTION

Le principe de l'invention repose sur une analyse théorique du mécanisme réactionnel de la formation de l'eau et du peroxyde d'hydrogène sur une surface catalytique modèle de Pt₃Ni(111) (dite « Pt-skeleton »), au moyen de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats scientifiques correspondants montrent (Figure 2), que la formation du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur ce catalyseur bimétallique bien structuré présente une barrière thermodynamique globale positive ou endothermique (associée à un coût énergétique important), au contraire de la formation de l'eau qui est exothermique (coût énergétique amoindri). En d'autres termes, la particularité de ce catalyseur bimétallique de type « Pt-skeleton » est de diminuer significativement la sélectivité en peroxyde d'hydrogène et cela via sa morphologie singulière présentant des lacunes en surface en second métal nickel, selon un réseau régulier. Il a également été observé qu'il n'y a pas de sites actifs vis-à-vis de la réaction ORR à l'intérieur de ces lacunes. Dans ces conditions, la formation de H₂O₂ semble donc improbable ou du moins fortement diminuée.

La présente invention a donc trait à une approche tout à fait originale pour protéger la membrane et ainsi augmenter sa durée de vie dans une pile PEMFC. Il s'agit ici de mimer la structure catalytique particulière décrite ci-dessus, afin de réduire la formation de H₂O₂ tout en préservant l'activité envers l'ORR (formation d'eau à partir de l'oxygène et des protons).

Pour fabriquer un catalyseur ainsi nanostructuré, la combinaison de trois techniques différentes est nécessaire : un recuit suivi d'un dépôt MOCVD (« *MetalloOrganic Chemical Vapor Deposition* »), puis d'une lixiviation chimique (extraction du second métal en surface via l'électrolyte).

En d'autres termes et selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un catalyseur pour PEMFC à base de Pt_xM_y, comprenant les étapes suivantes :

- dépôt sur un support de nanostructures de Pt_xM_y ;
- recuit des nanostructures ;
- dépôt d'une couche de Pt_xM_y au-dessus des nanostructures ainsi formées ;
- lixiviation chimique du métal M.

Dans un premier cas de figure, le support correspond à la couche de diffusion des gaz. De manière connue, une telle couche est typiquement en carbone et présente classiquement une épaisseur de l'ordre de 200 micromètres.

5 Toutefois, il se peut que cette couche soit sensible à la chaleur et donc potentiellement endommagée par les températures imposées lors du recuit. Dans ce cas de figure, le dépôt des nanostructures se fait sur un support qui est un substrat résistant à la chaleur, tel qu'une couche de silice. Après recuit, les nanostructures doivent alors être transférées sur la couche de diffusion des gaz. Ce transfert peut être réalisé en détachant les
10 nanostructures du premier support à l'aide d'un électrolyte, puis par imprégnation de la couche de diffusion des gaz par ces nanostructures.

Ainsi et selon ce mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comporte une étape supplémentaire consistant à transférer, après recuit, les nanostructures sur la
15 couche de diffusion des gaz.

Dans le cadre de l'invention, M représente un métal de transition, avantageusement choisi parmi le nickel (Ni), le fer (Fe), le cobalt (Co) ou le chrome (Cr). M est de même nature chimique aux deux étapes de dépôt (nanostructures puis couche). Toutefois, un catalyseur
20 contenant plusieurs métaux de transition de nature différente est envisageable (matériau multimétallique).

Dans la formule Pt_xM_y , x et y représentent les stœchiométries du platine et du métal de transition, respectivement. Dans un mode de réalisation privilégié, Pt_xM_y représente Pt_3Ni ,
25 avec $x = 3$ et $y = 1$, respectivement.

La première étape du procédé correspond donc au dépôt sur un support de nanostructures en Pt_xM_y . Dans le cadre de l'invention, on entend par nanostructures, des structures de taille inférieure à 10 nanomètres. Dans un cas particulier, il s'agit de nanoparticules de
30 forme sphérique, définies par leur diamètre inférieur à 10 nm. Alternativement, il peut s'agir de bâtonnets dont la plus grande dimension est inférieure à 10 nm.

De manière avantageuse, ce dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique (ou en anglais « *ion beam sputtering* » ou IBS). Alternativement, ces nanostructures sont formées par
35 synthèse chimique, avantageusement à l'aide de précurseurs en phase liquide et à basse température.

En pratique, les atomes de Pt et M sont déposés sur le substrat en utilisant une source de nano-agrégats pour former des nanostructures de Pt_xM_y , par exemple avec un temps d'exposition de 30 minutes.

- 5 L'étape suivante consiste à réaliser un recuit de ces nanostructures. Le but de cette étape est de générer des nanostructures présentant une morphologie dite « cœur/coquille ». Le fait de concentrer le métal M sur le noyau des nanostructures permet d'augmenter la stabilité du catalyseur.
- 10 La température du recuit dépend notamment de la taille des nanostructures mais ne doit pas affecter l'intégrité du support. Celui-ci est généralement réalisé à une température comprise entre 600°C et 1200°C, avantageusement comprise entre 700 °C et 800 °C. La durée du recuit est généralement d'une heure.
- 15 L'étape suivante consiste à déposer une couche en Pt_xM_y , au-dessus ou à la surface des nanostructures obtenues à l'issue de la première étape. Il s'agit d'obtenir une monocouche de stœchiométrie homogène (« *bulk-truncated layer* »). En d'autres termes, il s'agit de réaliser un enrobage de ces nanostructures à l'aide de cette couche.
- 20 Une technique particulièrement adaptée pour ce dépôt est la technique MOCVD (acronyme anglo-saxon pour « *MetalloOrganic Chemical Vapor Deposition* »). Cette technique nécessite la mise en œuvre de précurseurs organométalliques adaptés. Par exemple, les précurseurs pour un dépôt de platine et cobalt peuvent être du diméthyl(1,5-cyclooctadiène) platinum(II) [$Pt^{II}(Me_2cod)$, Strem] et de l'acétylacétonate de cobalt(III)
- 25 [$Co^{III}(acac)_3$, Strem], solubilisés dans le toluène, avec des concentrations inférieures à 0,03 M.

- La température de l'étape de dépôt par MOCVD dépend notamment de la nature des précurseurs organométalliques en présence, mais est généralement comprise entre 200 °C
- 30 et 400 °C, avantageusement de l'ordre de 300 °C.

Alternativement et comme dans la première étape relative au dépôt des nanostructures, ce dépôt peut être réalisé par pulvérisation cathodique (ou en anglais « *ion beam sputtering* » ou IBS)

6

L'étape finale consiste à réaliser une lixiviation chimique du métal M, de sorte à former des lacunes ou cavités dans la couche de Pt_xM_y .

5 Cette élimination partielle du métal M peut par exemple être réalisée par immersion dans un électrolyte liquide, notamment dans un acide tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4), par exemple à une concentration 0.1M pendant 1 heure.

10 Cette lixiviation chimique du métal M dans la couche est avantageusement contrôlée de manière à produire des lacunes ou cavités structurées, de taille n'excédant pas 6 Angströms. En effet, des cavités plus grosses sont susceptibles de fournir des sites actifs vis-à-vis de la production de peroxyde d'hydrogène.

De manière privilégiée, les lacunes formées à l'issue de l'étape de lixiviation présente une taille comprise entre 2 et 6Å.

15 Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci offre un nouveau catalyseur nanostructuré qui combine les avantages résultant des nanostructures cœur/coquille pures en Pt_xM_y (offrant une activité ORR supérieure à celle du Pt pur avec une bonne stabilité) et une couche de Pt_xM_y avec des lacunes (réduisant la production de H_2O_2).

20 En d'autres termes, la présente invention propose un catalyseur susceptible d'être obtenu à l'aide du procédé décrit ci-dessus, ledit catalyseur comprenant des nanostructures cœur/coquille en Pt_xM_y recouvertes d'une couche de Pt_xM_y présentant des lacunes.

25 Dans le cadre de l'invention, ces lacunes ou cavités ne sont pas traversantes et ne débouchent donc pas sur la couche de diffusion des gaz. En outre et comme déjà dit, leur taille (assimilable ici à leur diamètre) ne dépasse avantageusement pas les 5 à 6 Angströms, avec une taille avantageusement comprise entre 2 et 6Å.

30 Comme déjà dit, un tel catalyseur présente tout son intérêt dans le cadre de piles à combustible de type PEMFC, en particulier au niveau de la cathode de telles piles. Toutefois, il est envisageable de prévoir une pile dotée d'un catalyseur selon l'invention à la fois à la cathode et à l'anode.

35

De manière notoire, la lixiviation se déroule directement sur la cathode et/ou l'anode de la pile, avant son montage dans l'AME. Ceci permet d'assurer l'efficacité et le contrôle de la lixiviation.

- 5 Ainsi, la présente invention offre un procédé d'amélioration de la durée de vie d'une pile à combustible de type PEMFC consistant à utiliser comme catalyseur, au moins au niveau de sa cathode, un matériau actif tel que décrit précédemment. Comme démontré dans le cadre de la présente demande, il en résulte une réduction de la production de H_2O_2 .

10

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux de l'exemple de réalisation qui suit, donné à titre indicatif et non
15 limitatif, à l'appui des figures annexées parmi lesquelles :

La figure 1 représente le schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC.

- 20 La figure 2 représente le profil d'énergie thermodynamique pour la formation de H_2O et H_2O_2 sur une surface $Pt_3Ni(111)$ de type « Pt-skeleton » établi à partir de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité en conditions périodiques. S5 représente l'étape de formation de l'hydroperoxyl (OOH) qui est l'espèce de surface précurseur pour la formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

25

La figure 3 représente les différentes étapes mises en œuvre pour la fabrication d'un catalyseur nanostructuré selon l'invention : A/ recuit ; B/ dépôt de la couche de Pt_3M grâce à la technique MOCVD ; C/ lixiviation chimique du métal M.

- 30 La figure 4 représente l'évolution de la conductivité de la membrane en fonction du temps pour 2 taux différents de production de H_2O_2 (100% et 50%, respectivement).

MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Des expériences comparatives ont été menées dans une pile PEMFC contenant soit :

- une membrane en présence d'une cathode avec une structure cœur/coquille en Pt_3Ni ;
- 5 - ou, une membrane en présence d'une cathode avec un catalyseur Pt_3Ni nanostructuré selon l'invention, en particulier selon le procédé illustré à la figure 3.

Les résultats sont présentés à la figure 4.

- 10 Dans le premier cas, la membrane a une durabilité (perte de conductivité protonique de 80%) d'environ 1000 heures dans des conditions OCV (« *Open Circuit Voltage* » : température = 80°C ; humidité relative de l'anode et de la cathode = 80% ; pression de l'anode et de la cathode : 1.5 bar ; chargement de PtNi : 0.3 mg.cm^{-2} dans l'anode et 0.6 mg.cm^{-2} dans la cathode ; épaisseur de la membrane : $25 \mu\text{m}$; surface active : 25 cm^2).

15

Dans les mêmes conditions, le catalyseur Pt_3Ni nanostructuré selon l'invention permet de diminuer de 50% la production de H_2O_2 . Par ailleurs, après 1000 heures de fonctionnement, la conductivité de la membrane est à peu près doublée, ce qui prolonge d'environ 500 heures la durée de vie de la pile (définie ici comme le temps nécessaire

20 pour que le potentiel de la cellule devienne nul).

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC à base de Pt_xM_y , M étant un métal de transition, comprenant les étapes suivantes :
 - 5 - dépôt sur un support de nanostructures en Pt_xM_y ;
 - recuit des nanostructures ;
 - dépôt d'une couche de Pt_xM_y à la surface des nanostructures ainsi formées ;
 - lixiviation chimique du métal M.
- 10 2. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le support est la couche de diffusion des gaz, avantageusement d'une épaisseur de 200 micromètres.
- 15 3. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le support n'est pas la couche de diffusion des gaz et qu'après recuit, les nanostructures sont transférées sur la couche de diffusion des gaz.
- 20 4. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le métal M est choisi dans le groupe constitué de Ni, Fe, Co et Cr.
5. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon la revendication 4, *caractérisé* en ce que le catalyseur est réalisé avec du Pt_3Ni .
- 25 6. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le dépôt des nanostructures est réalisé par pulvérisation cathodique.
- 30 7. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le recuit est réalisé à une température comprise entre 600 °C et 1200 °C, avantageusement pendant une durée de 1 heure.

8. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le dépôt de la couche de Pt_xM_y est réalisé par MOCVD.
- 5 9. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon la revendication 8, *caractérisé* en ce que le dépôt par MOCVD est réalisé à l'aide de précurseurs organométalliques du platine et du métal, avantageusement à une température comprise entre 200 °C et 400 °C, par exemple à 300 °C.
- 10 10. Procédé de fabrication d'un catalyseur (3, 4) pour PEMFC selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la lixiviation chimique du métal M est réalisée par immersion dans un électrolyte liquide, par exemple dans du H_2SO_4 , avantageusement pendant 1 heure.
- 15 11. Catalyseur susceptible d'être obtenu à l'aide du procédé selon l'une des revendications 1 à 9, ledit catalyseur comprenant des nanostructures cœur/coquille en Pt_xM_y recouvertes d'une couche de Pt_xM_y présentant des lacunes.
- 20 12. Catalyseur selon la revendication 11, *caractérisé* en ce que les lacunes ont une taille n'excédant pas 6 Angströms, avantageusement comprise entre 2 et 6 Å.
- 25 13. Pile à combustible de type PEMFC comprenant au moins au niveau de l'une de ses électrodes, avantageusement la cathode (4), un catalyseur selon la revendication 11 ou 12.
- 30 14. Procédé d'amélioration de la durée de vie d'une pile à combustible de type PEMFC consistant à utiliser comme catalyseur, au moins au niveau de sa cathode (4), un catalyseur selon la revendication 11 ou 12.
- 35 15. Utilisation d'un catalyseur selon la revendication 11 ou 12 pour réduire la production en H_2O_2 d'une pile à combustible de type PEMFC.
16. Utilisation d'un catalyseur selon la revendication 11 ou 12 pour améliorer la durée de vie d'une pile à combustible de type PEMFC.

1 / 2

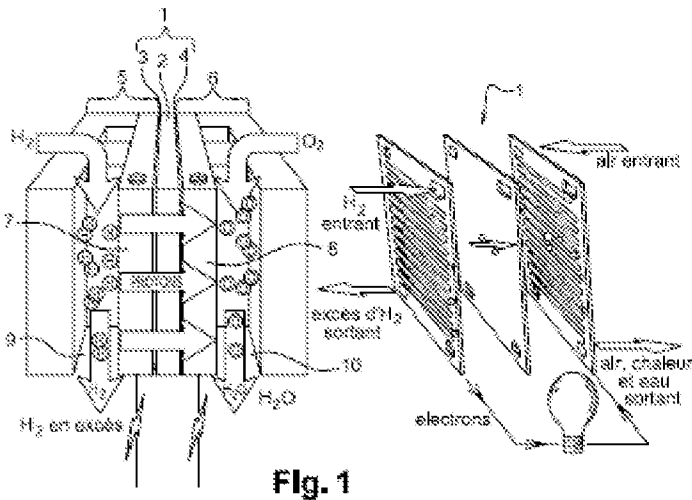


Fig. 1

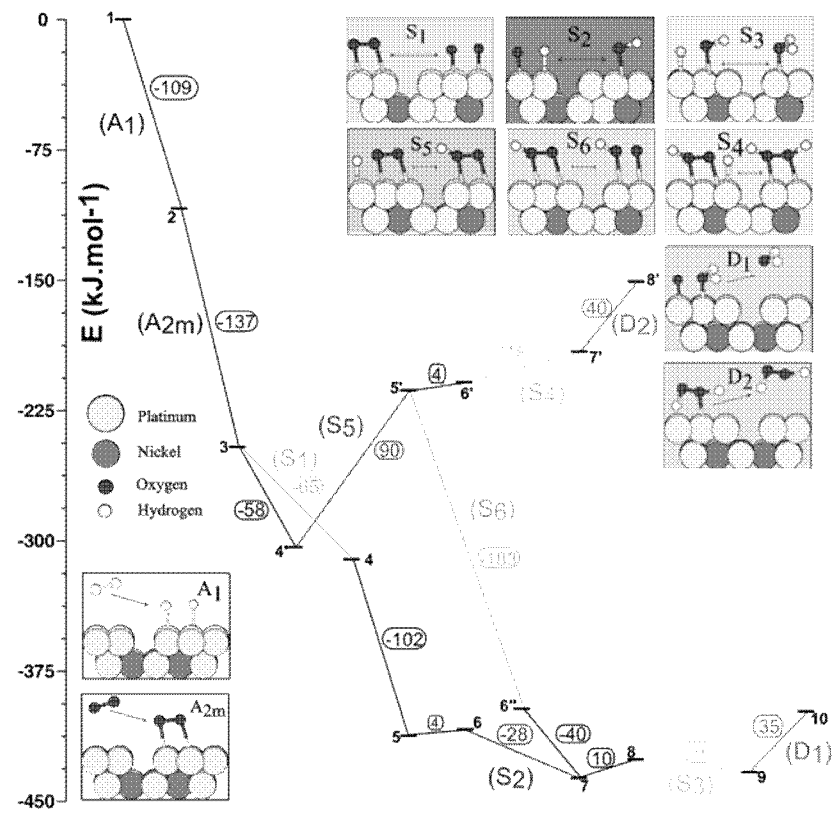


Fig. 2

2 / 2

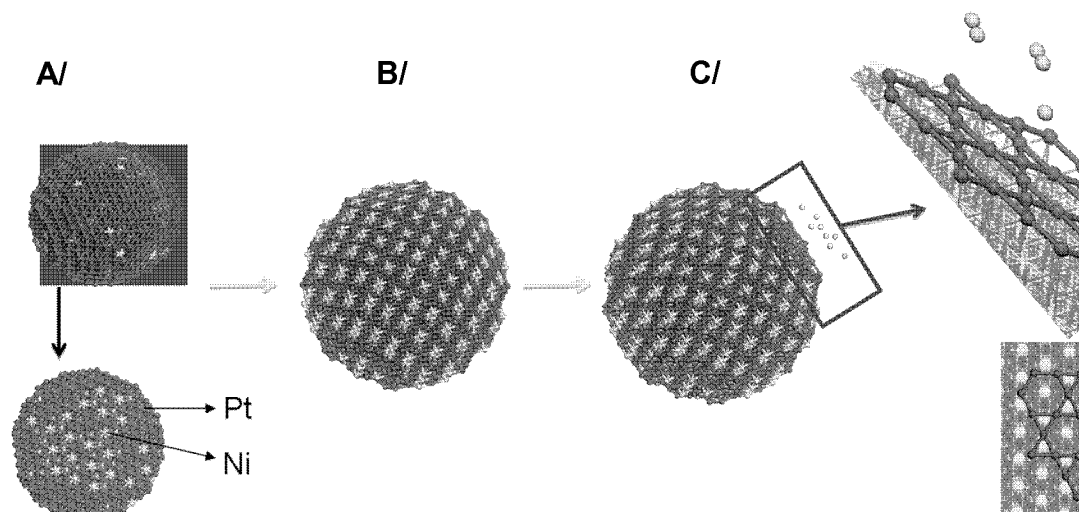


Fig. 3

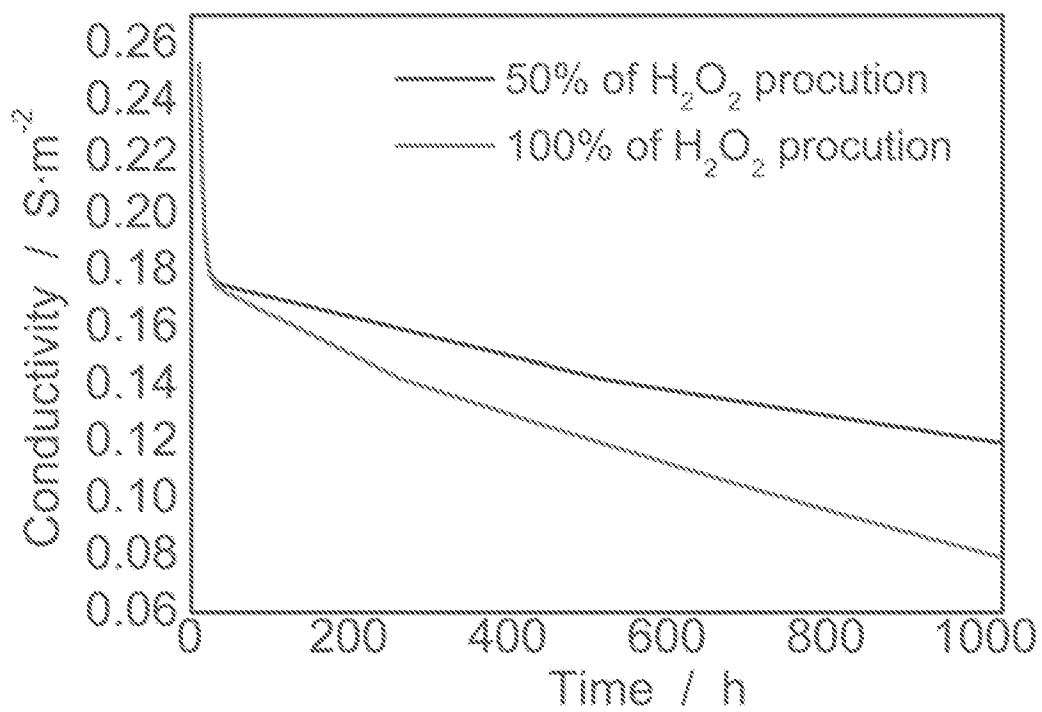


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/92 H01M4/86 H01M4/88 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	FRÉDÉRIC HASCHÉ ET AL: "Activity, Structure and Degradation of Dealloyed PtNi ₃ Nanoparticle Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 159, no. 1, 7 December 2011 (2011-12-07), pages B24-B33, XP55039414, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.030201jes column 1, line 1 - line 6 column 1, line 40 - column 2, line 4 column 2, line 8 - line 22 colonne 4, dernier paragraphe colonne 18, conclusions de l'article ----- -/--	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
9 October 2012	16/10/2012	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fauché, Yann	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051723

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VOJISLAV R. STAMENKOVIC ET AL: "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces", NATURE MATERIALS, vol. 6, no. 3, 1 March 2007 (2007-03-01), pages 241-247, XP055019963, ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/nmat1840 page 241 - page 243 -----	1-16
A	US 2009/114061 A1 (STRASSER PETER [US] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraphs [0009] - [0011], [0027] - [0030], [0036] - [0041], [0045] - [0047], [0062], [0063], [0071], [0072] -----	1-16
A	EP 1 524 711 A2 (NISSAN MOTOR [JP]) 20 April 2005 (2005-04-20) paragraphs [0001], [0029], [0040], [0054] - [0057]; claims 1-3,10,11 -----	1-16
A,P	DE 10 2010 044288 A1 (ELCOMAX GMBH [DE]) 8 March 2012 (2012-03-08) paragraphs [0001], [0014] - [0019], [0023], [0043]; claims 1, 2, 6, 12; figure 1 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051723

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009114061 A1	07-05-2009	NONE	
EP 1524711 A2	20-04-2005	EP 1524711 A2	20-04-2005
		JP 2005135900 A	26-05-2005
		US 2005075240 A1	07-04-2005
DE 102010044288 A1	08-03-2012	DE 102010044288 A1	08-03-2012
		WO 2012028313 A1	08-03-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051723

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/92 H01M4/86 H01M4/88 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A,P	FRÉDÉRIC HASCHÉ ET AL: "Activity, Structure and Degradation of Dealloyed PtNi ₃ Nanoparticle Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 159, no. 1, 7 décembre 2011 (2011-12-07), pages B24-B33, XP55039414, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.030201jes colonne 1, ligne 1 - ligne 6 colonne 1, ligne 40 - colonne 2, ligne 4 colonne 2, ligne 8 - ligne 22 colonne 4, dernier paragraphe colonne 18, conclusions de l'article ----- -/--	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 octobre 2012		16/10/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fauché, Yann

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	VOJISLAV R. STAMENKOVIC ET AL: "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces", NATURE MATERIALS, vol. 6, no. 3, 1 mars 2007 (2007-03-01), pages 241-247, XP055019963, ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/nmat1840 page 241 - page 243 -----	1-16
A	US 2009/114061 A1 (STRASSER PETER [US] ET AL) 7 mai 2009 (2009-05-07) alinéas [0009] - [0011], [0027] - [0030], [0036] - [0041], [0045] - [0047], [0062], [0063], [0071], [0072] -----	1-16
A	EP 1 524 711 A2 (NISSAN MOTOR [JP]) 20 avril 2005 (2005-04-20) alinéas [0001], [0029], [0040], [0054] - [0057]; revendications 1-3,10,11 -----	1-16
A,P	DE 10 2010 044288 A1 (ELCOMAX GMBH [DE]) 8 mars 2012 (2012-03-08) alinéas [0001], [0014] - [0019], [0023], [0043]; revendications 1, 2, 6, 12; figure 1 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051723

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009114061 A1	07-05-2009	AUCUN	
EP 1524711 A2	20-04-2005	EP 1524711 A2	20-04-2005
		JP 2005135900 A	26-05-2005
		US 2005075240 A1	07-04-2005
DE 102010044288 A1	08-03-2012	DE 102010044288 A1	08-03-2012
		WO 2012028313 A1	08-03-2012