

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/108189 A2

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2013/050397

(22) Date de dépôt international :
16 janvier 2013 (16.01.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1250458 17 janvier 2012 (17.01.2012) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment Le Ponant D, F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I [FR/FR]; 43 boulevard du 11 novembre 1918, Domaine Scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs : DONET, Sébastien; Le Cottel, F-38112 Meandre (FR). COPERET, Christophe; Sonneggstrasse 23, CH-8006 Zurich (CH). GUILLET, Nicolas; 6 lot Champ Fleuri, F-26300 Pizanon (FR). LAURENT, Pierre; 5 rue du Griffon, F-69001 Lyon (FR). THIEULEUX, Chloé; 35 rue Descartes, F-69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : LE COUPANEC, Pascale; Nony, 3 rue de Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, 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.

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

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF PTSI FROM ORGANOMETALLIC COMPLEXES OF PT

(54) Titre : DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR DE PTSI À PARTIR DE COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES DE PT

(57) Abstract : The present invention relates to the use, as a precursor for the chemical vapour deposition of PtSi at the surface of a support, of at least one organometallic complex of Pt comprising at least: - a ligand having a cyclic structure that comprises at least two non-adjacent C=C double bonds, or two ligands having a cyclic structure that each comprise a C=C double bond; and - a ligand chosen from *O-Si(R)₃ and *N-(Si(R')₃)₂, with: the R units being chosen, independently of one another, from (C₁-C₄)alkoxy groups; the R' units being chosen, independently of one another, from (C₁-C₄)alkyl and (C₃-C₄)cycloalkyl groups; and * representing the coordination of the ligand to the platinum.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation, à titre de précurseur pour le dépôt chimique en phase vapeur de PtSi en surface d'un support, d'au moins un complexe organométallique de Pt comportant au moins: -un ligand à structure cyclique comprenant au moins deux doubles liaisons C=C non adjacentes, ou deux ligands à structure cyclique comprenant chacun une double liaison C=C; et -un ligand choisi parmi *O-Si(R)₃ et *N-(Si(R')₃)₂, avec: les motifs R étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alkoxy; les motifs R' étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et (C₃-C₄)cycloalkyl; et *représentant la coordination du ligand au platine.



WO 2013/108189 A2

Dépôt chimique en phase vapeur de PtSi à partir de complexes organométalliques de Pt

La présente invention concerne le domaine des couches catalytiques supportées. Elle a plus particulièrement pour objet l'utilisation de complexes organométalliques de platine (Pt) pour le dépôt chimique en phase vapeur de PtSi en surface d'un support.

Les couches catalytiques à base de platine trouvent des applications dans de multiples domaines, par exemple la catalyse de l'air (traitement des polluants : composés organiques volatils (COV), oxydes d'azote (NOx)), la génération d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures, de biocarburants ou le stockage d'hydrogène par adsorption, la filtration de l'eau, etc.

Elles sont plus particulièrement mises en œuvre pour constituer la partie active des électrodes de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, connues sous l'abréviation PEMFC ("Proton Exchange Membrane Fuel Cell" en langue anglaise). En effet, la couche catalytique constitue un élément essentiel dans l'assemblage membrane-électrode. Les électrodes de piles à combustible sont le siège de réactions électrochimiques (oxydation de l'hydrogène à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode), lesdites réactions n'étant possibles qu'en présence d'un catalyseur. En pratique, de telles électrodes comprennent un support servant à la tenue mécanique comprenant au moins une couche microporeuse conductrice électronique, également appelée couche de diffusion, recouverte d'une couche catalytique et en contact avec un conducteur protonique (en général un ionomère).

A l'heure actuelle, le catalyseur généralement employé est le platine mis en œuvre sous forme de particules sphériques dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres. Ces particules de catalyseurs sont déposées sur des particules de carbone dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (20 à 80 nm inclus) qui peuvent se présenter sous forme d'agglomérats. L'ensemble est généralement appelé "carbone platiné" ou "Pt/C".

Habituellement les couches actives sont réalisées de deux façons différentes :

- l'ionomère et le carbone platiné sont mis en suspension dans des solvants.

Cette suspension appelée encre, est ensuite déposée sur la membrane ou sur la couche de diffusion pour former les couches actives après évaporation des solvants ; ou

- l'ionomère est imprégné (par exemple par pulvérisation) sur une couche poreuse préalablement fabriquée, contenant le carbone platiné et un liant polymère non conducteur protonique.

Les meilleures couches actives de nanoparticules de Pt, réalisées par les techniques classiques, présentent une surface électro-active d'environ 250 cm² de Pt pour 1 cm² de surface géométrique (autrement dit un facteur de rugosité de 250) et contiennent environ 0,4 mg Pt/cm², soit une surface électro-active massique de l'ordre de 65 m²/g de Pt.

En raison du coût élevé du platine, la formulation de couches catalytiques avec de faibles charges en platine s'inscrit comme l'un des facteurs clés du développement des piles à combustibles de type PEMFC. Ainsi, l'une des préoccupations constantes dans la préparation de couches catalytiques est d'accroître la surface électro-active pour une surface géométrique et un chargement en platine donnés, afin d'obtenir les performances les plus intéressantes.

Dans cette optique, différentes voies d'élaboration de catalyseurs, supportés ou non supportés, ont été explorées en vue d'optimiser le taux de chargement en Pt et la structure des électrodes.

A titre d'exemple, on peut citer la préparation par Debe *et al.* [1] d'électrodes nanostructurées obtenues à partir du dépôt de Pt sur des trichites organiques. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler la teneur en platine. Toutefois, les trichites, isolants électriques, restent dans les électrodes et la conduction des électrons est assurée par le catalyseur. Il n'y a pas d'imprégnation du ionomère à la surface des catalyseurs afin de conserver la porosité de la couche (nombre de points triples). En conséquence, tout le platine n'est pas en contact avec l'ionomère et n'est donc pas utilisé lors des réactions électrochimiques. La surface électro-active massique obtenue avec cette méthode est de 10 m²/g, valeur inférieure à celle des électrodes actuellement commercialisées.

Egalement, de nombreux travaux portent sur la réalisation de supports modifiés utilisant des nanotubes de carbone plutôt que des particules sphériques de carbone comme support de catalyseur ([2], [3]). Ces supports présentent avantageusement une stabilité chimique améliorée et permettent d'obtenir une nanostructure différente de celle obtenue

avec des supports carbonés sphériques. Néanmoins, le catalyseur se présentant sous forme de particules de Pt supportées, ces couches actives présentent les mêmes inconvénients que les couches actuellement commercialisées.

On peut encore mentionner l'étude de Gasteiger *et al.* [4] visant à améliorer l'utilisation du Pt en maîtrisant la taille des particules tout en les localisant sur une épaisseur de quelques micromètres. Il est ainsi possible d'augmenter la surface électro-active massique de 76 m²/g avec un chargement de 0,1 mg/cm². Cette méthode est adaptée à la fabrication d'une anode pour laquelle la quantité de platine nécessaire aux réactions chimiques est faible.

En ce qui concerne les catalyseurs non supportés, on peut citer la réalisation par Choi *et al.* [5] d'électrodes avec un catalyseur non supporté en employant des électrodes nanofils de platine. L'idée repose sur le fait d'utiliser des structures de catalyseur allongées plutôt que sphériques pour augmenter la surface électro-active massique. Toutefois, cette méthode conduit à une surface électro-active massique de Pt de 2 m²/g, non satisfaisante au regard des valeurs obtenues avec des couches catalytiques classiques.

La présente invention vise à proposer la préparation d'une nouvelle couche catalytique présentant une surface électro-active accrue pour un chargement en Pt donné.

En particulier, elle propose la formation d'une couche catalytique à base de PtSi par dépôt chimique en phase vapeur en surface d'un support à partir d'un ou plusieurs complexes organométalliques de Pt.

La présente invention concerne ainsi, selon un premier de ses aspects, l'utilisation, à titre de précurseur pour le dépôt chimique en phase vapeur de PtSi en surface d'un support, d'au moins un complexe organométallique de Pt comportant au moins :

- un ligand à structure cyclique comprenant au moins deux doubles liaisons C=C non adjacentes, ou deux ligands à structure cyclique comprenant chacun une double liaison C=C ; et
- un ligand choisi parmi



avec :

les motifs R étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alcoxy ;

les motifs R' étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et (C₃-C₄)cycloalkyl ; et

* représentant la coordination du ligand au platine

Elle concerne également, selon un autre de ses aspects, un procédé de formation d'une couche catalytique à base de PtSi en surface d'un support, comprenant au moins une étape de dépôt chimique en phase vapeur de PtSi en surface dudit support, à partir d'un ou plusieurs composés organométalliques de Pt tels que définis précédemment.

Le dépôt chimique en phase vapeur (connu sous l'abréviation CVD ou "Chemical Vapor Deposition" en langue anglaise), en particulier à partir de composés organométalliques (MOCVD ou "Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition" en langue anglaise) est une technique bien connue pour obtenir des dépôts contrôlés de bonne qualité. Cette technique est notamment préférée à l'imprégnation en voie liquide qui nécessite une quantité de matière déposée importante, est susceptible d'induire une inhomogénéité de dépôt due à l'écoulement de liquide et requiert une étape de traitement thermique (séchage et calcination). D'une manière générale, le MOCVD consiste à vaporiser un précurseur volatil du métal, à savoir un complexe organométallique, qui va venir se décomposer thermiquement sur le substrat pour former une couche métallique. Par exemple, le dépôt par CVD d'un film ou de particules de Pt sur un support à partir de complexes organométalliques de Pt est décrit dans le document FR 2 940 980.

Toutefois, à la connaissance des inventeurs, il n'a jamais été proposé l'obtention d'une couche catalytique à base de PtSi par MOCVD à partir de complexes organométalliques de Pt selon l'invention.

La présente invention vise encore, selon un autre de ses aspects, un support présentant une couche catalytique à base de PtSi, caractérisé en ce qu'au moins 20 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids du Pt formant la surface électro-active de ladite couche, y est présent sous une forme coordonnée à du silicium.

Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention concerne un support présentant une couche catalytique à base de PtSi obtenue selon le procédé décrit précédemment.

Comme démontré par les tests qui suivent, les inventeurs ont constaté qu'il est possible d'accéder selon l'invention à une couche catalytique à base de PtSi présentant des propriétés catalytiques particulièrement avantageuses, notamment en vue de sa mise en œuvre dans les piles à combustible à membrane échangeuses de protons (PEMFC).

De manière avantageuse, la couche catalytique à base de PtSi selon l'invention présente une surface électro-active massique supérieure ou égale à $500 \text{ cm}^2/\text{mg}$, de préférence supérieure ou égale à $800 \text{ cm}^2/\text{mg}$.

Une couche catalytique à base de PtSi selon l'invention trouve plus particulièrement application dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

Ainsi, selon encore un autre de ses aspects, la présente invention concerne une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, comprenant un support présentant une couche catalytique telle que définie précédemment. Le support forme plus particulièrement tout ou partie d'une ou des électrodes de ladite pile, en particulier l'anode.

L'invention permet ainsi d'obtenir des électrodes pour piles PEMFC à haute réactivité électrocatalytique et présentant un chargement en platine réduit, permettant ainsi une réduction des coûts.

Ainsi, une pile PEMFC intégrant couche catalytique selon l'invention peut présenter un taux de chargement en platine inférieur ou égal à $0,05 \text{ g Pt/A}$, de préférence inférieur ou égal à $0,02 \text{ g Pt/A}$.

En outre, comme développé par la suite, le dépôt CVD à partir des complexes organométalliques de l'invention peut être réalisé à des températures inférieures à celles habituellement mises en œuvre dans les techniques de MOCVD. Plus particulièrement, pour le dépôt CVD, le substrat à traiter peut être porté à une température allant de 150 à $380 \text{ }^\circ\text{C}$. Une telle température réduite permet d'envisager la mise en œuvre de substrats de natures variées, en particulier de substrats plus fragiles.

D'autres caractéristiques, variantes et avantages de la formation d'une couche catalytique à base de PtSi selon l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description, des exemples et figures qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

Dans la suite du texte, on désignera indifféremment le dépôt chimique en phase vapeur à partir des complexes de l'invention, par les abréviations « CVD » ou « MOCVD ».

COMPLEXE ORGANOMETALLIQUE

Comme précisé précédemment, la présente invention met en œuvre des complexes organométalliques de Pt comportant au moins :

- un ligand à structure cyclique comprenant au moins deux doubles liaisons C=C non adjacentes, ou deux ligands à structure cyclique comprenant chacun une double liaison C=C ; et
- un ligand choisi parmi



avec :

les motifs R étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alcoxy, en particulier étant des groupements tributoxy ;

les motifs R' étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et (C₃-C₄)cycloalkyl ; en particulier parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et plus particulièrement étant des groupements méthyl ; et

* représentant la coordination du ligand au platine.

Par « groupement (C₁-C₄)alcoxy », on entend un groupement -O-(C₁-C₄)alkyl.

Par « groupement (C₁-C₄)alkyl », on entend un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Par « groupement (C₃-C₄)cycloalkyl », on entend un groupement alkyle cyclique comprenant 3 ou 4 atomes de carbone.

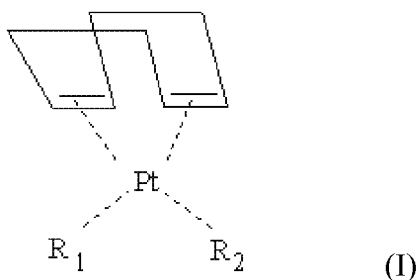
Le Pt au sein du complexe organométallique est plus particulièrement lié à chacune des doubles liaisons C=C du ligand.

Selon un mode de réalisation particulier, un complexe organométallique selon l'invention comprend un seul ligand à structure cyclique comprenant au moins deux doubles liaisons C=C non adjacentes.

En particulier, il s'agit d'un ligand 1,5-cyclooctadiène (noté « cod »).

Selon un autre mode de réalisation particulier, un complexe organométallique selon l'invention comprend au moins deux ligands à structure cyclique comprenant chacun une double liaison C=C. Il peut s'agir par exemple de deux ligands cyclooctène.

Selon un mode de réalisation particulier, le complexe organométallique peut être de formule (I) suivante :



dans laquelle l'un au moins des R₁ et R₂ est un ligand choisi parmi :



avec :

les motifs R étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alcoxy ;

les motifs R' étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et (C₃-C₄)cycloalkyl ; en particulier parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl ; et

* représentant la coordination du ligand au platine.

Selon un mode de réalisation particulier, le complexe organométallique mis en œuvre selon l'invention comprend deux ligands choisis parmi $^*O-Si(R)_3$ et $^*N-(Si(R')_3)_2$, R et R' étant tels que définis ci-dessus.

De préférence, les deux ligands sont de même nature.

En particulier, le ligand peut être choisi parmi $^*O-Si(OtBu)_3$ et $^*N-(TMS)_2$, avec TMS représentant le triméthylsiloxane.

Un complexe organométallique selon l'invention peut comprendre un ligand autre que les ligands $^*O-Si(R)_3$ et $^*N-(Si(R')_3)_2$ précités. Il peut s'agir notamment d'un ligand de type halogène comme par exemple un atome de chlore.

Selon un mode de réalisation particulier, le complexe organométallique est le $(cod)Pt(OSi(OtBu)_3)_2$.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le complexe organométallique est le $(cod)Pt(Cl)(N(TMS)_2)$.

Les complexes organométalliques peuvent être synthétisés des méthodes de synthèse connues de l'homme du métier, et plus particulièrement développées en exemple 1.

A titre d'exemple, le complexe $(cod)Pt(OSi(OtBu)_3)_2$ peut être synthétisé par réaction du $(tBuO)_3SiONa$ avec le $(cod)PtCl_2$, selon une méthode similaire à celle décrite dans la publication Ruddy *et al.* [6].

De manière avantageuse, comme illustré dans l'exemple 1 qui suit, les complexes organométalliques selon l'invention sont aptes à se décomposer à une température inférieure à 200 °C, en particulier inférieure à 150°C, notamment d'environ 130 °C.

Une telle température de décomposition permet d'envisager le dépôt CVD en chauffant le substrat à traiter à des températures inférieures à celles usuellement mises en œuvre pour les dépôts CVD, comme développé ci-après.

SUPPORT

Le support sur lequel est formée la couche catalytique selon l'invention dépend bien entendu de l'application envisagée.

Il peut s'agir en particulier d'une céramique, d'un polymère thermorésistant, d'un verre, d'une pérovskite telle que LaAlO_3 , Si, SiC, d'un textile comportant une couche superficielle microporeuse carboné.

De préférence, le support peut être un support carboné, en particulier poreux.

Le support poreux peut être plus particulièrement un support filtrant pour la catalyse tel qu'une mousse ou nid d'abeilles. Il peut présenter une porosité de 2 à 600 cpsi (canaux par pouce carré) et/ou 2 à 60 ppi (pores par pouce carré).

Le support peut encore être un support de type couche de diffusion (connu en anglais sous l'appellation « gaz diffusion layer » (GDL)), mis habituellement en œuvre pour des piles à combustible.

La GDL est généralement constituée d'une structure fibreuse traitée avec une matière hydrophobe, d'une tranche de silice (plus connue sous l'appellation de "wafer" en langue anglaise), de couches de verre, ou encore d'une structure de type en alvéole d'abeille.

Bien entendu, le support mis en œuvre selon l'invention peut comporter une ou plusieurs couches intermédiaires, en particulier choisies parmi : les films métalliques, une couche organique, les couches de diffusion par exemple constituées par au moins un matériau choisi parmi du carbone, du graphite, des nanotubes.

PROCEDE CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) peut être effectué par toute méthode connue de l'homme du métier.

Comme évoqué précédemment, le dépôt chimique en phase vapeur comprend au moins deux étapes : une première étape de mise en phase vapeur du précurseur dans des conditions qui n'affectent pas sa stabilité, et une seconde étape de décomposition du précurseur sur un support.

Des spécificités du procédé CVD pouvant être mises en œuvre sont données ci-après, uniquement à titre d'exemples non limitatifs.

Dépôt par DLI-MOCVD

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le dépôt par CVD est réalisé par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur avec injection liquide de précurseurs organo-métalliques (également connu sous l'appellation anglaise « Direct Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition » (DLI-MOCVD)).

Le principe de la DLI-MOCVD est issu des systèmes classiques de CVD. Ce principe est par exemple décrit dans le document WO 2007/088292. De manière générale, les complexes organométalliques sont apportés sous forme liquide et injectés à haute pression par des injecteurs. Les complexes organométalliques sont ainsi introduits dans l'enceinte de dépôt, dans laquelle se trouve le support à traiter. Les complexes sont alors soumis à une décomposition qui entraîne la formation du dépôt sur ledit support.

Ce procédé permet avantageusement de contrôler la morphologie des particules en fonction des paramètres CVD (masse de produit injecté, fréquence d'injection, durée du dépôt) et permet une mise en œuvre facile à l'échelle industrielle.

La figure 1 représente schématiquement un dispositif standard pour le dépôt par DLI-MOCVD.

Un tel dispositif est plus particulièrement formé d'un réservoir de stockage de la solution de précurseurs (1), un injecteur (2) relié au réservoir de liquide par une ligne d'alimentation, une ligne d'alimentation de gaz vecteur, par exemple N₂, un évaporateur (7), un système de répartition des gaz (4). L'enceinte de dépôt (5), qui contient le support à traiter (6), comprend un système de chauffage, une alimentation de gaz (3) et des moyens de pompage et de régulation de pression.

Le ou lesdits complexes organométalliques peuvent être préalablement dissous dans un solvant adapté au procédé, en particulier qui ne réagit ni avec le précurseur ni avec le support. Par exemple, il peut s'agir du toluène.

Il appartient à l'homme du métier d'ajuster les conditions du dépôt par DLI-MOCVD, comme par exemple la concentration en complexes organométalliques dans la solution, les conditions de pression et de température, la nature du gaz réactif, notamment

au regard de la nature du substrat, de la surface à traiter, de l'épaisseur de la couche catalytique souhaitée, etc.

En pratique, la vaporisation se fait dans des conditions de pression et de température permettant d'obtenir une tension de vapeur du précurseur suffisante pour le dépôt, tout en restant dans son domaine de stabilité. Le substrat, quant à lui, est chauffé au-delà de ce domaine de stabilité, ce qui permet la décomposition du complexe organométallique et la formation de la couche catalytique.

En particulier, l'enceinte peut être placée :

- sous atmosphère neutre, en particulier à l'aide d'un gaz choisi par exemple parmi N_2 , Ar, He, ou

- sous atmosphère d'oxygène, éventuellement en mélange avec un gaz neutre comme l'azote, l'oxygène ayant l'avantage de favoriser la combustion des matières organiques, ou

- sous atmosphère d'hydrogène, ce qui favorise la décomposition et influence la taille et la forme des cristallites, ou

- sous atmosphère d'ozone.

De préférence, le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé dans une enceinte sous atmosphère $O_2 + N_2$, par exemple formée de 20 % en poids de N_2 et 80 % en poids d' O_2 .

Selon un mode de réalisation particulier, le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé à une pression allant de 1 mbar à 150 mbar, en particulier de 1 à 5 mbar.

Comme évoqué précédemment, la température à laquelle est porté le substrat à traiter est toujours supérieure ou égale à la température de décomposition du précurseur.

Comme évoqué précédemment, le substrat pour le dépôt CVD à partir des complexes organométalliques selon l'invention peut être chauffé à une température allant de 150 °C à 380 °C, en particulier à une température inférieure ou égale à 300°C, notamment à une température inférieure ou égale à 270°C.

A titre d'exemple, dans un dispositif tel que représenté en figure 1, le substrat (6) peut être porté à une température d'environ 270 °C, l'évaporateur (7) à environ 100 °C et le système de répartition des gaz (4) à environ 130 °C.

Différentes conditions peuvent permettre de favoriser le dépôt sur le substrat, en particulier par rapport à un dépôt sur les parois de l'enceinte.

Par exemple, selon un mode de réalisation particulier, un gaz réactif peut être injecté dans l'enceinte de dépôt pour favoriser la décomposition du précurseur (procédé ALD « atomic layer deposition » ou dépôt de couches atomiques).

Selon un autre mode de réalisation particulier, le support peut être soumis à au moins une activation de sa surface à traiter, pour créer des liaisons hydroxyle permettant de moduler les intensités des sites d'encrage en surface.

Cette activation peut plus particulièrement consister en une activation thermique, une activation par laser (LCVD), une activation par UV, une activation par plasma (PECVD), une activation par faisceaux d'ions ou une activation par faisceau d'électrons (EBCVD). Une telle activation est plus particulièrement réalisée simultanément au dépôt.

Bien entendu, plusieurs méthodes d'activation peuvent être combinées entre elles afin de mieux contrôler la qualité du dépôt.

Bien entendu, d'autres variantes pour le dépôt par CVD selon l'invention peuvent être envisagées pour autant qu'elles ne soient pas préjudiciables à la formation de la couche catalytique de PtSi selon l'invention.

COUCHE CATALYTIQUE

Le traitement par CVD à partir d'un ou plusieurs complexes organométalliques selon l'invention permet l'obtention d'une couche catalytique à base de PtSi.

En particulier, au moins 20 % en poids, en particulier au moins 40 % en poids, du platine formant la surface électro-active de ladite couche y est présent sous une forme coordonnée à du silicium.

De manière avantageuse, la couche catalytique formée présente une épaisseur et une structure homogènes.

Bien entendu, l'épaisseur de la couche catalytique formée sur le support dépend des conditions mises en œuvre pour le dépôt CVD, en particulier pour un dépôt par DLI-MOCVD, de la concentration de précurseur mise en œuvre, de la durée de vaporisation, des températures respectives dans le réacteur et du support.

Selon un mode de réalisation particulier, la couche catalytique obtenue peut présenter une épaisseur allant de 2 à 25 nm, en particulier de 2 à 20 nm.

Plus particulièrement, le platine de la couche catalytique formée se présente sous la forme de particules de taille nanométrique coordonnées à des particules de taille nanométrique de Si, dispersées en surface du substrat.

Les nanoparticules de Pt et de Si peuvent plus particulièrement présenter une taille allant de 1 à 100 nm de diamètre, en particulier de 1 à 10 nm, plus particulièrement de 4 à 8 nm.

Comme évoqué précédemment, la couche à base de PtSi formée selon l'invention présente d'excellentes propriétés catalytiques.

En particulier, la couche catalytique formée selon l'invention peut présenter une surface électro-active allant de 500 à 800 cm² Pt/cm² de surface du support traitée.

Le chargement en platine peut être compris entre 2 à 7 µg Pt/cm² de la surface du support traitée.

De manière particulièrement avantageuse, la couche catalytique selon l'invention peut ainsi présenter une surface électro-active massique supérieure ou égale à 500 cm²/mg de Pt.

De préférence, la surface électro-active massique de ladite couche catalytique obtenue selon le procédé de l'invention est supérieure ou égale à 600 cm²/mg de Pt, en particulier supérieure ou égale à 700 cm²/mg, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 800 cm²/mg de Pt.

Comme précisé précédemment, une couche catalytique à base de PtSi selon l'invention trouve plus particulièrement application dans le domaine de la fabrication des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

Le support présentant une couche catalytique selon l'invention peut plus particulièrement former tout une partie d'une ou des électrodes de ladite pile, notamment l'anode.

Le taux de chargement en platine pour l'électrode peut être avantageusement inférieur ou égal à 0,05 g Pt/A, de préférence inférieur ou égal à 0,04 g Pt/A, en particulier inférieur ou égal à 0,03 g Pt/A et plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,02 g Pt/A.

Bien entendu, la mise en œuvre d'une couche catalytique selon l'invention n'est nullement limitée à une application pour les piles à combustible de type PEMFC, mais peut être utilisée pour toute autre application des couches catalytiques, par exemple pour des dispositifs de catalyse de l'air, de génération d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures, ou de biocarburants, de stockage d'hydrogène par adsorption ou de filtration de l'eau.

L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples et figures suivantes, illustrant la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Ces exemples et ces figures sont bien entendu donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

FIGURES

Figure 1 : représentation schématique du dispositif pour le dépôt par DLI-MOCVD.

Figure 2 : analyse thermogravimétrique du précurseur (cod)Pt(OSi(OtBu)₃)₂ sous N₂ (30 mL/min), chauffage à 10 °C/min.

Figure 3 : Image TEM d'une couche catalytique selon l'invention (figure 3a) et diagramme de répartition des tailles établi à partir de l'analyse TEM (figure 3b).

Figure 4 : Spectre EDX pour une couche catalytique selon l'invention.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

Synthèses de complexes organométalliques de platine

i. Synthèse du complexe (cod)Pt(OSi(OtBu)₃)₂

Le complexe (cod)Pt(OSi(OtBu)₃)₂ est synthétisé selon un protocole similaire à celui décrit dans la référence [6], à la différence que le sel de sodium (tBuO)₃SiONa est utilisé à la place du sel de potassium (tBuO)₃SiOK.

Ce complexe est formé par réaction de (tBuO)₃SiONa avec (cod)PtCl₂.

Dans un premier temps, on synthétise le composé (tBuO)₃SiONa à partir de (tBuO)₃SiOH et de sodium dans le pentane.

D'autre part, (cod)PtCl₂ est synthétisé à partir de K₂PtCl₄ et de cod.

Analyse

L'analyse thermogravimétrique du précurseur (cod)Pt(OSi(OtBu)₃)₂, réalisée sous N₂ (30 mL/min) et chauffage à 10 °C/min, est présentée en figure 2.

Elle montre que le début de la décomposition de ce complexe se produit à environ 130°C.

ii. Synthèse du complexe (cod)Pt(Cl)(N(TMS)₂)

Ce complexe est synthétisé selon un protocole similaire à celui décrit par Wendt *et al.* [7], par réaction entre LiN(TMS)₂ et CodPtCl₂.

EXEMPLE 2

Formation d'une couche active par DLI-MOCVD

Le complexe (cod)Pt(OSi(OtBu)₃)₂ préparé selon l'exemple 1 a été déposé suivant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur avec injection liquide de précurseurs organo-métalliques (DLI-MOCVD), à l'aide d'un dispositif tel que représenté schématiquement en figure 1 et selon le protocole détaillé ci-après.

Support

Le dépôt est réalisé sur des substrats de type couche de diffusion des gaz (GDLs ou « gas diffusion layers » en langue anglaise). La GDL présente une structure microporeuse formée de particules de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE) supportée sur substrat en carbone. Les GDL utilisées sont celles commercialisées sous les références 24 BC par SGL Group (Carbon Compagny) et ETEk par BASF.

Protocole de DLI-MOCVD

Le dépôt par DLI-MOCVD est réalisé selon le protocole suivant :

- Nettoyer les échantillons : 15 minutes aux ultrasons dans l'acétone, rinçage à l'éthanol, séchage à l'air comprimé.
- Mettre en place les échantillons sur le porte-substrats, mettre en place les thermocouples de contrôle et fermer le réacteur.
- Mettre le réacteur sous vide.
- Une fois le vide limite atteint, réaliser un test de fuite du réacteur : 1 mbar en 5 min
- Mettre l'évaporateur en chauffe à 100 °C, ainsi que les liaisons évaporateur-enceinte de dépôt.
- Remplir le pot du liquide précurseur (0,025 mol/L⁻¹ dudit précurseur organométallique dissous dans le toluène), purger la ligne, puis pressuriser le pot (4 à 6 bars), en agissant sur les vannes trois voies des pots de précurseurs.
- Les consignes de températures sont de 100°C pour l'évaporateur, 130°C pour le répartiteur gaz et 270°C pour le porte-échantillon. Une fois la pression de travail atteinte (1 torr avec 20 % N₂+ 80 % O₂) et les températures de consigne atteintes, il convient d'observer un palier de 15 minutes minimum pour obtenir une bonne homogénéité thermique.
- Saisir les paramètres d'injection : 2 ms à 2 Hz. Ouvrir les vannes pneumatiques de gaz et liquide.
- Après la phase de dépôt, l'automate passe en mode « refroidissement »,
- Lorsque la température du réacteur est suffisamment basse, l'automate autorise le défournement.

Analyse de la couche catalytique formée

Analyse TEM

Les dépôts sont analysés par microscopie électronique en transmission (TEM) à l'aide de MET JEOL 2000FX. La figure 3a représente l'image obtenue par TEM (120 keV) et la figure 3b, le diagramme de répartition des tailles établi à partir de l'analyse TEM.

Cette analyse montre la formation de nanoparticules de Pt et de Si, de taille nanométrique moyenne allant de 4 à 6 nm.

Analyse EDX

L'analyse dispersive en énergie (EDX), représentée en figure 4, confirme la présence de Pt (2,048 et 9,441 keV) et de Si (1,739 keV). La présence de fluor (0,677 keV) est liée au PTFE du support GLD.

EXEMPLE 3

Propriétés catalytiques de la couche formée

i. Préparation des demi-piles à combustible

Les couches catalytiques formées sur des GDLs comme décrit en exemple 2 sont testées au sein d'un assemblage membrane-électrode (MEA).

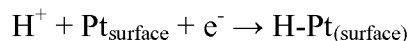
Le MEA est composé de deux couches : la membrane conductrice de protons (ionomère perfluorosulfoné commercialisé sous la référence Nafion[®]) et la couche de diffusion des gaz comprenant le catalyseur.

Les GDLs telles que préparées en exemple 2 sont imprégnées par une solution de Nafion[®] (0,5 % en poids dans de l'eau/isopropanol 1 :1) à l'aide d'un aérographe (chargement en Nafion d'environ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$).

ii. Propriétés électro-catalytiques

On introduit dans un électrolyte standard de H_2SO_4 à 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, l'électrode de travail intégrant l'assemblage MEA (surface active de 0,5 cm^2), une électrode de référence (Hg/HgSO₄) et une contre électrode (platine).

Le nombre total de sites de surface réactive peut être déterminé par mesure de l'absorption de l'hydrogène, suivi par l'oxydation. Cette méthode est basée sur la mesure de la charge nécessaire pour retirer la monocouche absorbée de H, selon les réactions :



La surface électroactive S peut être obtenue par l'équation suivante :

$$S = Q_{\text{H}} / 0,210$$

0,210 mC.cm⁻² représentant la charge nécessaire pour retirer une monocouche de H pour 1 cm² de platine et Q_H (en mC) étant mesuré en intégrant le pic du voltampérogramme cyclique obtenu, correspondant à la désorption de H₂.

Résultats

Les résultats obtenus pour différents échantillons sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Les valeurs suivantes sont données avec un écart-type de ± 5 %.

Echantillon	j à 0,8V sous O ₂ (μA/cm ²)	Surface de l'aire du pic de H ₂ (mC)	Pt (μg/cm ²)	Pt (cm ² Pt/cm ²)	μA/μgPt	μA/cm ² Pt	Surface électroactive massique (cm ² /mg)	Taux de chargement (g Pt/A)
1	128	390	3,1	3,7	41,3	34,5	1193	0,024
2	368	427	3,1	4,1	118,7	90,5	1323	0,008
3	332	436	2,1	4,2	158,1	80,0	2000	0,0061
4	232	750	2,1	7,1	110,5	32,5	3381	0,009
5	48	185	1,8	1,8	26,7	27,2	1000	0,037
6	56	355	1,8	3,4	31,1	16,6	1889	0,032

Tableau 1

Références

[1] Debe *et al.*, "Handbook of fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications", Chapitre 45, JohnWiley & Son (2003), 576 ;

[2] Yin *et al.*, Electrochimica Acta, 52 (2007), 7042;

[3] Shao *et al.*, J. Electrochem. Soc., 153 (2006), A1093 ;

- [4] Gasteiger *et al.*, J.Power Sources, 127, (2004), 162 ;
- [5] Choi *et al.*, Electrochimica Acta, 53, (2008), 5804 ;
- [6] Ruddy *et al.*, Chem. Mater. 2008, 20, 6517–6527;
- [7] Wendt *et al.*, Organometallics, 2008, 27, 4541.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, à titre de précurseur pour le dépôt chimique en phase vapeur de PtSi en surface d'un support, d'au moins un complexe organométallique de Pt comportant au moins :

- un ligand à structure cyclique comprenant au moins deux doubles liaisons C=C non adjacentes, ou deux ligands à structure cyclique comprenant chacun une double liaison C=C ; et
- un ligand choisi parmi



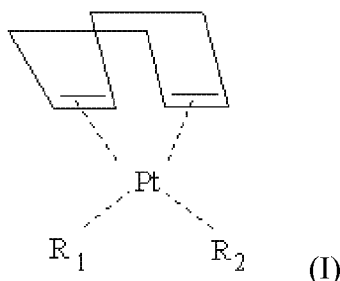
avec :

les motifs R étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alcoxy ;

les motifs R' étant choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et (C₃-C₄)cycloalkyl ; et

* représentant la coordination du ligand au platine.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé organométallique est de formule (I) suivante :



dans laquelle l'un au moins des R₁ et R₂ est un ligand choisi parmi



avec :

les motifs R étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alcoxy ;

les motifs R' étant choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl et (C₃-C₄)cycloalkyl, en particulier parmi des groupements (C₁-C₄)alkyl ;

et

* représentant la coordination du ligand au platine.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit composé organométallique est choisi parmi le $(cod)Pt(OSi(OtBu)_3)_2$ et le $(cod)Pt(Cl)(N(TMS)_2)$.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit support est choisi parmi une céramique, un polymère thermorésistant, un verre, un pérovskite tel que $LaAlO_3$, Si, SiC, et un textile comportant une couche superficielle microporeuse carbonée.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit support est un support carboné, en particulier poreux.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit support comporte une ou plusieurs couches intermédiaires choisies parmi : les films métalliques, une couche organique, les couches de diffusion constituées par au moins un matériau choisi par exemple parmi du carbone, du graphite, des nanotubes.

7. Procédé de formation d'une couche catalytique à base de PtSi en surface d'un support, comprenant au moins une étape de dépôt chimique en phase vapeur de PtSi en surface dudit support, à partir d'un ou plusieurs composés organométalliques de Pt définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé dans une enceinte sous atmosphère neutre, sous atmosphère d'oxygène éventuellement en mélange avec un gaz neutre, sous atmosphère d'hydrogène, ou sous atmosphère d'ozone.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé à une pression allant de 1 mbar à 150 mbar.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé à une température allant de 150°C à 380°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que ledit support est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 4 à 6.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que ledit support est soumis à au moins une activation de sa surface à traiter propice à créer

des liaisons hydroxyle permettant de moduler les intensités de sites d'ancrage en surface, notamment une activation thermique, une activation par laser, une activation par UV, une activation par plasma, une activation par faisceaux d'ions ou une activation par faisceau d'électrons.

13. Support présentant une couche catalytique à base de PtSi, caractérisé en ce qu'au moins 20 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids du platine formant la surface électro-active de ladite couche, y est présent sous une forme coordonnée à du silicium.

14. Support présentant une couche catalytique à base de PtSi obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 7 à 12.

15. Support selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que ladite couche catalytique présente une épaisseur allant de 2 à 25 nm.

16. Support selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que ladite couche catalytique présente une surface électro-active massique supérieure ou égale à $500 \text{ cm}^2/\text{mg Pt}$, de préférence supérieure ou égale à $800 \text{ cm}^2/\text{mg Pt}$.

17. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons, caractérisée en ce qu'elle comprend un support présentant une couche catalytique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 13 à 16.

18. Pile selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit support forme tout ou partie d'une ou des électrode(s) de ladite pile, en particulier de l'anode.

19. Pile selon la revendication 18, caractérisée en ce que ladite électrode présente un taux de chargement en platine inférieur ou égal à $0,05 \text{ g Pt/A}$, de préférence inférieur ou égal à $0,02 \text{ g Pt/A}$.

1/2

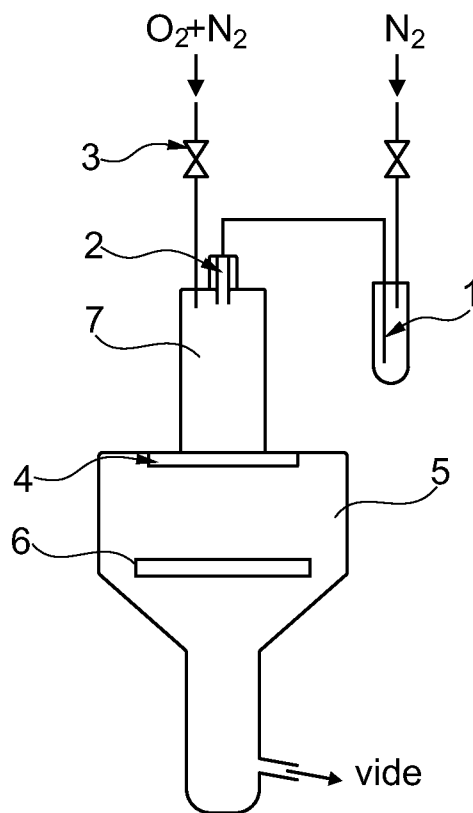


Fig. 1

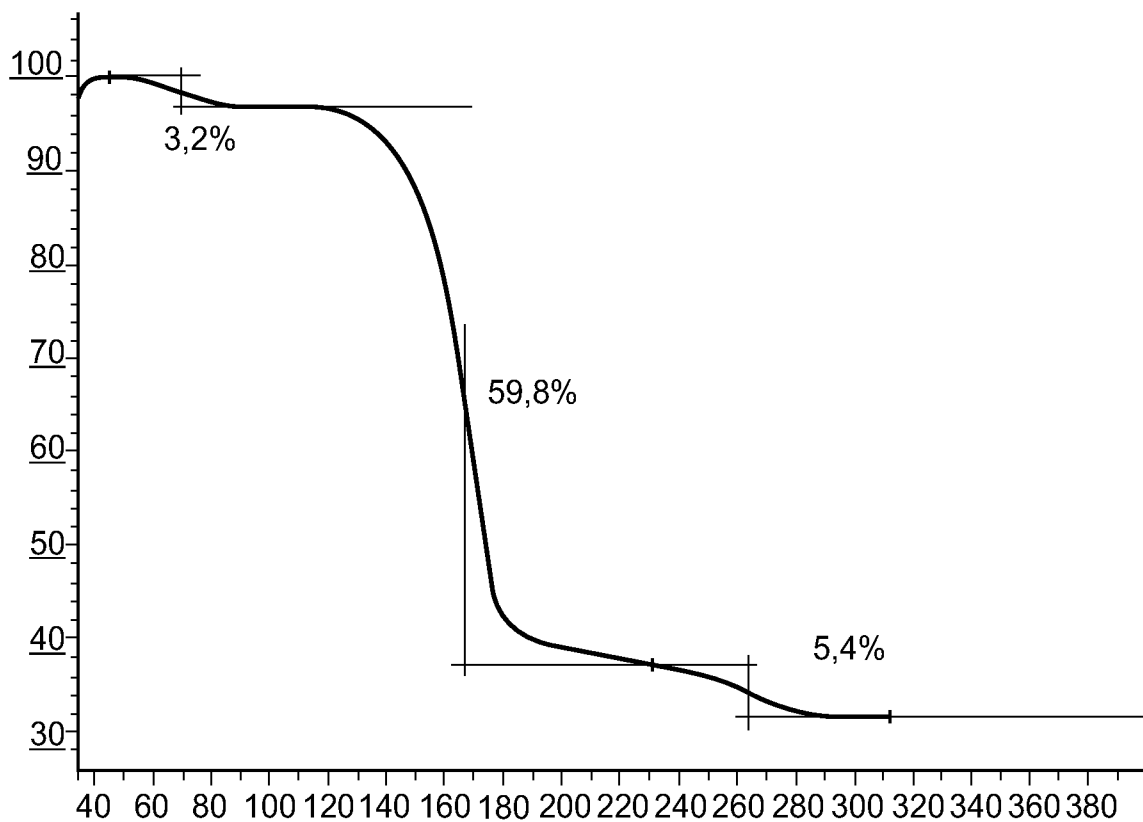


Fig. 2

2/2

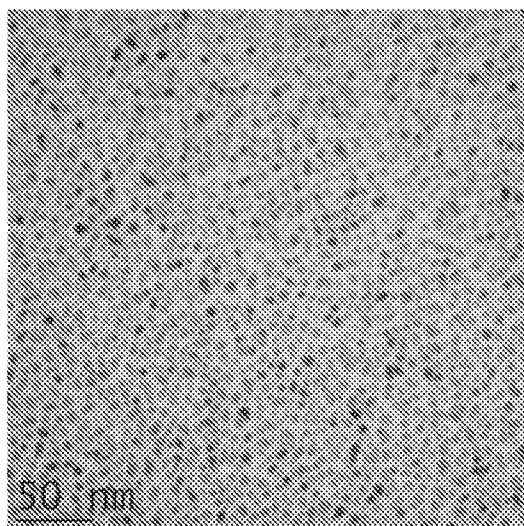


Fig. 3a

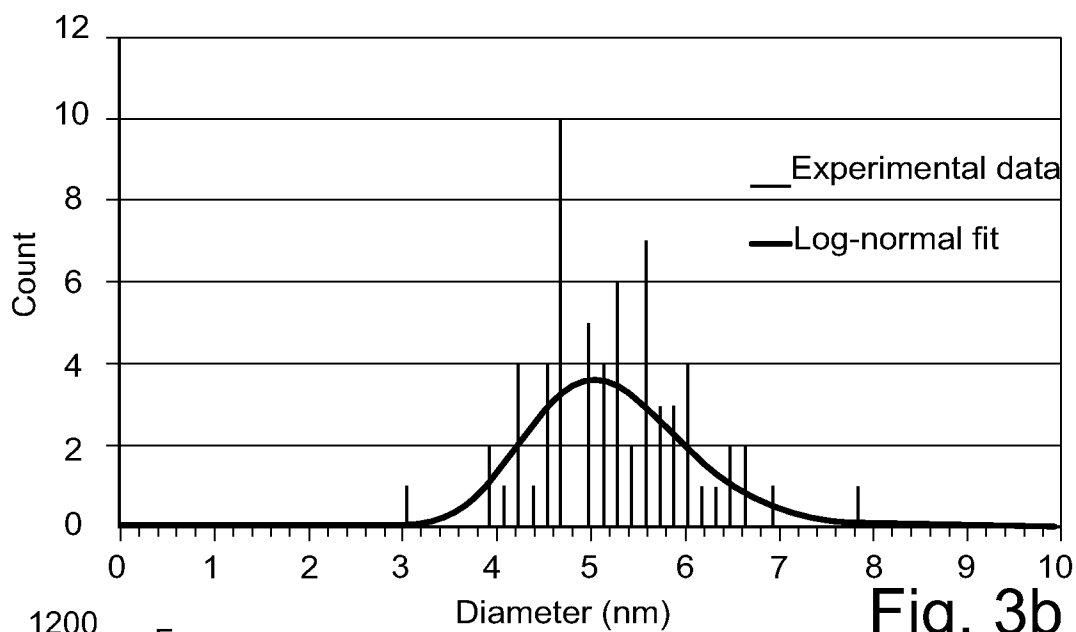


Fig. 3b

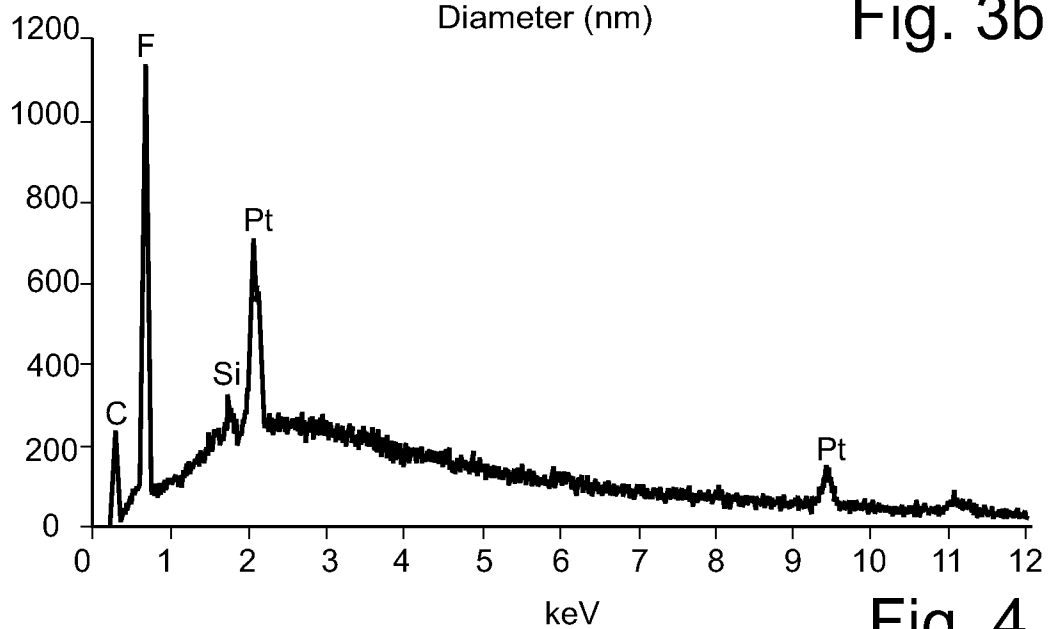


Fig. 4