

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.11.18.

30 Priorité :

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

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : TRELA-BAUDOT Emmanuelle, PAS-
QUIER David, BELAID Sofiane et BONDUELLE-
SKRZYPCZAK Audrey.

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

74 Mandataire(s) :

54 Procédé de préparation d'un matériau catalytique pour des réactions de réduction électrochimique
comportant un métal du groupe VI et du groupe VIII obtenu par réduction chimique.

57 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'un
métal du groupe VIB et d'un métal du groupe VIII, et un sup-
port électro-conducteur, lequel procédé comprend:
a) une étape au cours de laquelle on forme des parti-
cules d'un précurseur catalytique comprenant un métal du
groupe VIII au moins partiellement sous forme métallique
sur le support;
b) une étape de mise en contact du précurseur cataly-
tique obtenu à l'étape a) avec une solution aqueuse et/ou
organique comprenant un précurseur catalytique compren-
ant un métal du groupe VIB;
c) une étape de séchage du précurseur catalytique ob-
tenu à l'étape b) à une température inférieure à 250°C, sans
calcination ultérieure ;
d) une étape de sulfuration du précurseur catalytique ob-
tenu à l'étape c) à une température comprise entre 100°C et
500°C.



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'un matériau catalytique pour des réactions de réduction électrochimique comportant un métal du groupe VI et du groupe VIII obtenu par réduction chimique

Domaine technique

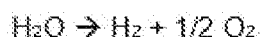
[0001] La présente invention concerne le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement des électrodes apte à être utilisées pour des réactions de réduction électrochimique, notamment pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolytique liquide afin de produire de l'hydrogène. La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode comprenant une phase active comportant au moins un métal du groupe VI et au moins un métal du groupe VIII obtenu par réduction chimique.

Technique antérieure

[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 MoS₂ par sulfuration de MoO₃ à différentes températures sous un mélange de gaz H₂S/H₂ de ratio 10/90. Kibsgaard et al. "*Engineering the surface structure of MoS₂ 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 H₂S/H₂ 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 H₂S/H₂ 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 MoS₂ 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. "*MoS₂ 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 découvert de manière surprenante qu'un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'électrode apte à être utilisé pour des réactions de réduction électrochimique, dans lequel la réduction d'une solution comprenant au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIB au sein même du support, grâce à des particules comprenant au moins un métal du groupe VIII au degré d'oxydation 0, permet d'obtenir des performances catalytiques au moins aussi bonnes, voire meilleures que les matériaux catalytiques d'électrode préparés selon l'art antérieur, tout en s'affranchissant de l'introduction de tout agent chimique réducteur supplémentaire et potentiellement délétère à l'activité catalytique.

Objets de l'invention

[0021] Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant au moins une phase active à base d'un métal du groupe VIB et d'un métal du groupe VIII, et un support électro-conducteur, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes :

[0022] a) une étape au cours de laquelle on forme des particules d'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement sous forme métallique sur le support ;

[0023] b) une étape de mise en contact du précurseur catalytique obtenu à l'étape a) avec une solution aqueuse et/ou organique comprenant au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIB ;

[0024] c) une étape de séchage du précurseur catalytique obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 250°C , sans calcination ultérieure ;

[0025] d) une étape de sulfuration du précurseur catalytique obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 500°C .

[0026] De préférence, l'étape a) comprend au moins les sous-étapes suivantes :

[0027] i) une étape de mise en contact d'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII avec le support, ladite mise en contact étant réalisée par imprégnation, à sec ou en excès, ou par dépôt chimique en phase vapeur ;

[0028] ii) optionnellement, une étape de maturation pendant 30 minutes à 24 heures si l'étape i) est une étape d'imprégnation ;

[0029] iii) optionnellement, une étape de séchage à une température inférieure à 250°C si

l'étape i) est une imprégnation, de préférence inférieure à 180°C ;

- [0030] iv) optionnellement, une étape de réduction du précurseur de catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII obtenu à l'étape i) ou iii) si au moins un métal du groupe VIII n'est pas sous forme métallique.
- [0031] De préférence, l'étape i) de mise en contact est réalisée par imprégnation à sec.
- [0032] De préférence, l'étape iv) est réalisée en présence d'un gaz réducteur à une température comprise entre 120 et 500°C, pendant une durée comprise entre 2 et 40 heures.
- [0033] De préférence, le métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel, le cobalt et le fer.
- [0034] Dans un mode de réalisation selon l'invention, l'étape i) est réalisée par imprégnation d'une solution colloïdale de l'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII, sous forme oxydée.
- [0035] Dans un mode de réalisation selon l'invention, l'étape i) est réalisée par imprégnation d'une solution colloïdale de l'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII sous forme métallique.
- [0036] De préférence, ledit précurseur catalytique comprenant 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), 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 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 ou un atome de cobalt seul.
- [0037] De préférence, $x = 0$.
- [0038] Dans un mode de réalisation selon l'invention, 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 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).
- [0039] Dans un mode de réalisation selon l'invention, 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).
- [0040] Dans un mode de réalisation selon l'invention, ledit support électro-conducteur comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène.
- [0041] Dans un mode de réalisation selon l'invention, ledit support électro-conducteur comprend au moins un matériau choisi parmi l'or, le cuivre, l'argent, le titane, le

silicium.

- [0042] 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 :
- [0043] 1) on dissout dans un solvant ou un mélange de solvant, au moins un liant polymère conducteur ionique ;
- [0044] 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 ;
- [0045] les étapes 1) et 2) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément ;
- [0046] 3) on dépose sur un support ou collecteur conducteur métallique ou de type métallique le mélange obtenu à l'étape 2).
- [0047] 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.
- [0048] Un autre objet selon l'invention concerne l'utilisation du dispositif d'électrolyse dans des réactions électrochimiques, et plus particulièrement en tant que selon l'invention en tant que :
- [0049] - 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 ;
- [0050] - dispositif d'électrolyse du dioxyde de carbone pour la production d'acide formique,
- [0051] - dispositif d'électrolyse de l'azote pour la production d'ammoniac ;
- [0052] - dispositif de pile à combustible pour la production d'électricité à partir d'hydrogène et d'oxygène.

Description de l'invention

- [0053] Définitions
- [0054] 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.
- [0055] 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).

Description des modes de réalisation

- [0056] Le procédé de préparation selon l'invention permet de réaliser l'étape de réduction du précurseur d'au moins un métal du groupe VIB directement au sein même du support électro-conducteur au moyen d'un précurseur d'au moins un métal du groupe

VIII au moins partiellement sous forme métallique (*i.e.* au degré d'oxydation 0), permettant d'améliorer notablement la dispersion des espèces et donc la dispersion de la phase active après activation. Le procédé de préparation selon l'invention permet ainsi de s'affranchir de l'introduction de tout agent chimique réducteur supplémentaire (potentiellement toxique comme l'hydrazine généralement utilisé pour la réduction des précurseurs catalytiques comprenant au moins un métal du groupe VIB) et/ou potentiellement délétère à l'activité catalytique.

[0057] La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'électrode pour des réactions de réduction électrochimique, et notamment pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, comprenant une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB au moins partiellement sulfuré et au moins un métal du groupe VIII, et un support électro-conducteur, ledit procédé de préparation comprenant au moins une étape au cours de laquelle une solution, aqueuse et/ou organique, comprenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB est déposée sur ledit support comprenant un précurseur catalytique d'au moins un métal du groupe VIII au degré d'oxydation 0.

[0058] Plus particulièrement, le procédé de préparation selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :

[0059] a) une étape au cours de laquelle on forme des particules d'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement sous forme métallique sur le support ;

[0060] b) une étape de mise en contact du précurseur catalytique obtenu à l'étape a) avec une solution aqueuse et/ou organique comprenant au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIB ;

[0061] c) une étape de séchage du précurseur catalytique obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 250°C, sans calcination ultérieure ;

[0062] d) une étape de sulfuration du précurseur catalytique obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 500°C.

[0063] Selon l'invention, on entend par calcination tout traitement thermique réalisé à une température supérieure ou égale à 250°C, dans une atmosphère comprenant de l'O₂.

[0064] Précurseurs comprenant au moins un métal du groupe VIB:

[0065] 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 MoCl₅ ou le WCl₄ ou le WCl₆ ou les alcoxydes de Mo ou de W, par exemple Mo(OEt)₅ ou W(OEt)₅.

- [0066] Dans le cadre de la présente invention, on entend par polyoxométallates (POM) comme étant 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 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.
- [0067] L'élément M ne peut pas être un atome de nickel ou un atome de cobalt seul.
- [0068] 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.
- [0069] Les isopolyanions qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont des polyoxométallates de formule générale $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle $x = 0$, les autres éléments ayant la signification précitée.
- [0070] 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.
- [0071] 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.
- [0072] 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.
- [0073] Les isopolyanions $Mo_7O_{24}^{6-}$ et $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ sont avantageusement utilisés comme pré-curseurs de phase active dans le cadre de l'invention.
- [0074] Les hétéropolyanions qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont des polyoxométallates de formule $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ dans laquelle $x = 1, 2, 3$ ou 4, les autres éléments ayant la signification précitée.
- [0075] 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.
- [0076] De préférence, les m atomes M sont soit uniquement des atomes de molybdène, soit uniquement des atomes 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 molybdène, soit un mélange d'atomes 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'atomes de molybdène et de cobalt, soit un mélange d'atomes 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.

[0077] De préférence, l'élément X est au moins un atome de phosphore ou un atome de Si.

[0078] 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.

[0079] 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 ($3H^+$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$) ou encore l'acide phosphotungstique ($3H^+$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$).

[0080] 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.

[0081] 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.

[0082] 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, 11 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.

[0083] Les polyoxométallates préférés utilisés selon l'invention sont avantageusement

choisis parmi les polyoxométallates de formule $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{HPCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$, $\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$, $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ pris seuls ou en mélange.

- [0084] Des polyoxométallates préférés qui peuvent avantageusement être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les hétéropolyanions dits d'Anderson de formule générale $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{q-}$ 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.
- [0085] 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.
- [0086] 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 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ et $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ 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.
- [0087] 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 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ et dimérique de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ 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 hétéropolyanion d'Anderson est de manière préférée dimérique de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$.
- [0088] 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 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$.
- [0089] 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 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3Co^{2+} ou $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3Ni^{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 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$, 2Co^{2+} ou $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$, 2Ni^{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 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$, 4Co^{2+} ou $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$, 4Ni^{2+} présentant un rapport atomique dudit promoteur (Co et/ou Ni)/Mo de 0,6.

- [0090] 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 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3Co^{2+} et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3Ni^{2+} . Un sel d'hétéropolyanions d'Anderson encore plus préféré est le sel d'hétéropolyanion d'Anderson dimérique de formule $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$, 3Co^{2+} .
- [0091] 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.
- [0092] 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.
- [0093] 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 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.
- [0094] 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^+ .
- [0095] 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 silicitungstique. 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.

- [0096] Un autre polyoxométallate préféré qui peut avantageusement être utilisé comme précurseur réduit mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est l'hétéropolyanion de Strandberg de formule $H_hP_2Mo_5O_{23}^{(6-h)-}$, h étant égal à 0, 1 ou 2 et pour lesquels le rapport m/x est égal à 5/2.
- [0097] La préparation desdits hétéropolyanions de Strandberg et en particulier dudit hétéropolyanion de formule $H_hP_2Mo_5O_{23}^{(6-h)-}$ est décrite dans l'article de W-C. Cheng, N. P. Luthra, J. Catal., 1988, 109, 163.
- [0098] 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 dans le procédé selon l'invention. La liste précédente n'est cependant pas exhaustive et d'autres combinaisons peuvent être envisagées.
- [0099] Précurseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII :
- [0100] 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 carbonates, les hydroxydes, les phosphates, les acétylacétonates, les acétates, les formiates, les halogénures choisis parmi les chlorures, les bromures et les fluorures.
- [0101] Ledit précurseur comprenant au moins un métal du groupe VIII est au moins 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 tétrahydrofurane, le cyclohexane, le n-hexane, l'éthanol, le méthanol et l'acétone sont utilisés de manière préférée.
- [0102] 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. Une autre manière préférée consiste à dissoudre le métal du groupe VIII introduit sous la forme de carbonate en milieu ammoniacal.
- [0103] Autres composés
- [0104] Par ailleurs, tout autre composés additionnels, tels que des additifs organiques ou tout autre élément dopant peut être introduit à n'importe quelle étape mentionnée ci-dessus ou dans une étape additionnelle. En particulier, lorsqu'un composé organique est avantageusement déposé par imprégnation, avant l'imprégnation des précurseurs mé-

talliques, en co-imprégnation avec les précurseurs métalliques ou en post-imprégnation après imprégnation des précurseurs métalliques.

[0105] Ledit composé organique peut être choisi parmi tous les composés organiques connus de l'Homme de l'Art, 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 éthylènediaminetetraacétique, ou la diéthylenetriamine seuls ou en mélange. Ledit élément dopant peut être choisi parmi les précurseurs de B, de P ou de Si.

[0106] Description des étapes du procédé de préparation

[0107] Etape a)

[0108] L'étape a) au cours de laquelle on forme des particules de précurseurs de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement sous forme métallique sur le support électro-conducteur, se décompose avantageusement en plusieurs étapes. L'étape a) comprend les sous-étapes suivantes :

[0109] i) au moins une étape de mise en contact d'au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII avec le support ;

[0110] ii) optionnellement, au moins une étape de maturation si l'étape i) est une imprégnation ;

[0111] iii) optionnellement, au moins une étape de séchage si l'étape i) est une imprégnation ;

[0112] iv) optionnellement, une étape de réduction dudit précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII obtenu à l'étape i) ou iii) si au moins un métal du groupe VIII n'est pas sous forme métallique.

[0113] Le dépôt du précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII sur le support électro-conducteur, conformément à la mise en œuvre de ladite étape i), peut être réalisé par toute méthode bien connue de l'Homme du métier. En particulier, ladite étape i) peut être réalisée par imprégnation, à sec ou en excès, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier, ou encore par dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou « *chemical vapor deposition* » selon la terminologie anglo-saxonne).

[0114] Ladite étape i) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support électro-conducteur consistant par exemple en la mise en contact dudit support avec au moins une solution aqueuse et/ou organique (par exemple le méthanol ou l'éthanol ou le phénol ou l'acétone ou le toluène ou le diméthylsulfoxyde (DMSO)) ou bien constituée d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique, comprenant au moins un

précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement à l'état dissous, ou encore en la mise en contact dudit support avec au moins une solution colloïdale d'au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII, sous forme oxydée (nanoparticules d'oxyde, d'oxy(hydroxyde) ou d'hydroxyde du métal du groupe VIII) ou sous forme métallique (nanoparticules métalliques du métal du groupe VIII à l'état réduit). Le pH de la solution pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base. Selon une autre variante préférée, la solution aqueuse peut contenir de l'ammoniaque ou des ions ammonium NH_4^+ .

- [0115] De manière préférée, ladite étape i) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support du catalyseur avec une solution, contenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume du support à imprégner.
- [0116] Lorsque le précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur sous forme de nitrate, de carbonate, de chlorure, de sulfate, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, de formiate, d'acétate, d'oxalate, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou encore de complexes tétramine ou hexamine, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. Lorsque le métal du groupe VIII est le nickel, on utilise avantageusement comme précurseur à base de nickel, le nitrate de nickel, le carbonate de nickel, le chlorure de nickel, l'hydroxyde de nickel, le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur à base de nickel est le nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou l'hydroxyde de nickel.
- [0117] La quantité du ou des précurseurs de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII introduite à l'étape a) est choisies de telle manière que la teneur totale en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 8 % en poids en élément du groupe VIII, de préférence entre 0,5 et 5 % poids par rapport au poids total du matériau catalytique final.
- [0118] Lorsqu'on réalise une étape i) d'imprégnation du précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII avec le support électro-conducteur, on réalise par la suite une étape ii) de maturation (optionnelle) et une étape iii) de séchage.
- [0119] L'étape ii) est une étape de maturation destinée à laisser diffuser les espèces à cœur du support. Elle est généralement réalisée à une température comprise entre 17 à 50°C et avantageusement en l'absence de dioxygène (O_2), de préférence entre 30 minutes et 24 h à température ambiante.
- [0120] Le séchage du précurseur obtenu à l'étape i) ou ii) est destiné à évacuer le solvant

d'imprégnation. La température ne doit pas excéder 250°C, de préférence 180°C, afin de garder intacts lesdits précurseurs déposés à la surface du support. Encore plus préférentiellement, la température n'excédera pas 120°C. Cette étape peut s'effectuer par le passage d'un flux gazeux inerte. Le temps de séchage est compris entre 30 minutes et 24 heures. De manière préférée, le temps de séchage est inférieur à 12h, de manière très préférée, il est inférieur à 4 heures.

[0121] L'étape iv) de réduction du précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII peut être effectuée par tout traitement chimique connu de l'Homme du métier ou par traitement thermique en présence d'un gaz réducteur après les étapes i) ou iii) de manière à obtenir un précurseur de catalyseur comprenant un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement sous forme métallique. De préférence, l'étape de réduction est réalisée par traitement thermique en présence d'un gaz réducteur. Cette étape est réalisée lorsque la mise en contact du support est réalisée avec une solution d'au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII sous forme non totalement réduite (i.e. sous forme oxydée).

[0122] Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène / azote, ou hydrogène / argon, ou hydrogène / méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables.

[0123] Ledit traitement réducteur est réalisé à une température comprise entre 120 et 500°C, de préférence entre 150 et 450°C.

[0124] La durée du traitement réducteur est généralement comprise entre 2 et 40 heures, de préférence entre 3 et 30 heures. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

[0125] Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10 L/heure/gramme de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de catalyseur.

[0126] Etape b)

[0127] L'étape b) dite de mise en contact du précurseur du matériau catalytique obtenu à l'étape a) avec une solution aqueuse et/ou organique comprenant au moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB est préférentiellement réalisée par une méthode d'imprégnation. La méthode d'imprégnation est choisie parmi l'imprégnation à sec ou l'imprégnation en excès. La méthode dite d'imprégnation à sec est avantageusement utilisée, laquelle consiste à mettre en contact le support électro-conducteur du matériau catalytique avec une solution, contenant au

moins un précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume du support à imprégner. Cette imprégnation se fait préférentiellement sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar) ou sous atmosphère réductrice (H_2).

[0128] Le solvant utilisé à l'étape b) est aqueux et/ou organique. Lorsque le solvant est organique et le précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB est un polyoxométallate, il est généralement constitué d'un alcool. Lorsque le précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB est un polyoxométallate, l'eau et l'éthanol sont alors utilisés de manière préférée. De manière préférée, les solvants seront dégazés afin d'éviter que l'oxygène dissous ne viennent réoxyder les éléments réduits.

[0129] Lors de la mise en contact, ledit précurseur de la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB va en totalité ou partiellement se réduire et ainsi adopter une valence inférieure à VIB.

[0130] Avantagusement, lorsque l'étape b) de mise en contact est réalisée par imprégnation, on réalise après l'étape d'imprégnation (mais avant l'étape c) de séchage) une étape de maturation destinée à laisser diffuser les espèces à cœur du support. Elle est réalisée à une température comprise entre 17 à 50°C et avantagusement en l'absence de dioxygène (O_2), de préférence entre 30 minutes et 24h à température ambiante. L'atmosphère est de préférence exempte d' O_2 afin d'éviter de réoxyder les précurseurs préalablement imprégnés.

[0131] Etape c)

[0132] Le séchage réalisé au cours de l'étape c) est destiné à évacuer le solvant d'imprégnation. L'atmosphère est de préférence exempte d' O_2 afin d'éviter de réoxyder les précurseurs réduits préalablement imprégnés. La température ne doit pas excéder 250°C, de préférence 180°C, afin de garder intacts lesdits précurseurs déposés à la surface du support. Plus préférentiellement, la température n'excédera pas 120°C. De manière très préférée, le séchage s'effectue sous vide à une température n'excédant pas 60°C. Cette étape peut s'effectuer alternativement par le passage d'un flux gazeux inerte. Le temps de séchage est compris entre 30 minutes et 24 heures. De manière préférée, le temps de séchage est inférieur à 12 heures et de manière très préférée, il est inférieur à 4 heures.

[0133] Etape d)

[0134] La sulfuration réalisée au cours de l'étape d) est destinée à sulfurer au moins partiellement le métal du groupe VI et éventuellement au moins partiellement le métal du groupe VIII. L'étape d) de sulfuration peut être réalisée avantagusement à l'aide d'un mélange gazeux H_2S/H_2 ou H_2S/N_2 contenant au moins 5% volumique d' H_2S dans le mélange ou sous flux d' H_2S pur à une température égale ou supérieure à 100°C, sous

une pression totale égale ou supérieure à 0,1 MPa pendant au moins 2 heures. De manière préférée, la température de sulfuration est supérieure à 250°C. De manière très préférée, la température de sulfuration est comprise entre 350 et 500°C.

[0135] Matériau catalytique

[0136] L'activité du matériau catalytique de l'électrode apte à être utilisé pour des réactions de réduction électrochimique, et notamment pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, est assurée par un élément du groupe VIB et par au moins un élément du groupe VIII. Avantagemment, la fonction 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.

[0137] La teneur en molybdène (Mo) est généralement 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. après la sulfuration.

[0138] La teneur en tungstène (W) est généralement 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.

[0139] La densité surfacique, qui correspond à la quantité d'atomes de molybdène Mo déposés par unité surfacique de support, sera avantagemment comprise entre 0,5 et 20 atomes de [Mo+W] par nanomètre carré de support et de manière préférée entre 1 et 15 atomes de [Mo+W] par nanomètre carré de support.

[0140] Les éléments promoteurs du groupe VIII sont avantagemment présents dans le matériau catalytique à une teneur comprise entre 0,1 et 15% poids en élément du groupe VIII, de préférence entre 0,5 et 10% poids par rapport au poids du matériau catalytique final obtenu après la dernière étape de préparation, i.e. la sulfuration.

[0141] Support

[0142] Le support du matériau catalytique est un support comprenant au moins un matériau électro-conducteur.

[0143] 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.

[0144] 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.

[0145] 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.

[0146] 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.

[0147] Electrode

[0148] 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.

[0149] Avantageusement, l'électrode comprend un matériau catalytique obtenu par le procédé de préparation selon l'invention et un liant.

[0150] 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.

[0151] Avantageusement, le liant polymère conducteur ionique est :

[0152] * soit conducteur de groupes anioniques, notamment de groupe hydroxy et est choisi dans le groupe comprenant notamment :

[0153] - 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 ;

[0154] - le polybenzimidazole non greffé ;

[0155] - le chitosane ; et

[0156] - les mélanges de polymères comprenant au moins un des différents polymères cités précédemment, ledit mélange possédant des propriétés de conducteur anionique ;

[0157] * soit conducteur de groupes cationiques permettant la conduction des protons et est choisi dans le groupe comprenant notamment :

[0158] - des polymères stables en milieu aqueux, pouvant être perfluorés, partiellement fluorés ou non fluorés et présentant des groupes anioniques permettant la conduction des protons ;

[0159] - le polybenzimidazole greffé ;

[0160] - le chitosane ; et

[0161] - les mélanges de polymères comprenant au moins un des différents polymères cités précédemment, ledit mélange possédant des propriétés de conducteur cationique.

[0162] 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.

[0163] 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.

[0164] 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.

[0165] 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.

[0166] 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).

- [0167] 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.
- [0168] 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.
- [0169] 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.
- [0170] 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.
- [0171] 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.
- [0172] Au sens de la présente invention, on entend par milieu acide, un milieu dont le pH est inférieur à 7, avantageusement inférieur à 2.
- [0173] 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.
- [0174] 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 encore plus préférentiellement entre 10/90 et 40/60.
- [0175] Procédé de préparation de l'électrode
- [0176] 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 :

- [0177] 1) on dissout dans un solvant ou un mélange de solvant, au moins un liant polymère conducteur ionique ;
- [0178] 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 ;
- [0179] les étapes 1) et 2) étant réalisées dans un ordre indifférent, ou simultanément ;
- [0180] 3) on dépose sur un support ou collecteur conducteur métallique ou de type métallique le mélange obtenu à l'étape 2).
- [0181] 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.
- [0182] 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).
- [0183] 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.

- [0184] Procédés d'utilisation

- [0185] 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.
- [0186] 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.
- [0187] L'électrolyte peut être :
- [0188] - soit une solution aqueuse acide (H_2SO_4 ou HCl ,...) ou basique (KOH) ;
- [0189] - 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 ;
- [0190] - 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).
- [0191] 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 :
- [0192] - la formation de boues ; et par
- [0193] - l'action des chlorures sur les électrodes.
- [0194] Une spécification importante sur l'eau porte sur sa conductivité ionique (qui doit être inférieure à quelques $\mu\text{S/cm}$).
- [0195] 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.
- [0196] La réaction a un potentiel standard de $-1,23 \text{ V}$, ce qui signifie qu'elle nécessite idéalement une différence de potentiel entre l'anode et la cathode de $1,23 \text{ V}$. Une cellule standard fonctionne généralement sous une différence de potentiel de $1,5 \text{ V}$ 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.

[0197] 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.

[0198] 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.

[0199] La réaction de réduction de l'azote est :

[0200] [Chem.3]



[0201] L'électrolyte peut être :

[0202] - soit une solution aqueuse (Na_2SO_4 ou HCL), de préférence saturée en azote ;

[0203] - 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.

[0204] 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.

[0205] 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.

[0206] 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.

[0207] L'électrolyte peut être :

[0208] - soit une solution aqueuse acide (H_2SO_4 ou HCl ,...) ou basique (KOH) ;

[0209] - 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 ;

[0210] - 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).

[0211] 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

[0212] Exemple 1 : Préparation d'un support de carbone contenant des particules de Ni

[0213] Un support carbone commercial (ketjenblack) de $S_{\text{BET}} = 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ et de volume égal à 1,1 ml/g est imprégné à sec par une solution aqueuse de nitrate de nickel de concentration en Ni de 0,6 mol/l. Après une étape de maturation de 12 h sous air, le solide est séché à 120°C sous air pendant 12 h, puis il est calciné sous air à 450°C pendant 2 h conduisant à un départ des ions nitrate. Un support contenant des particules d'oxyde de nickel (NiO) est obtenu. Il est ensuite soumis à une étape de réduction thermique sous H_2 à 400°C pendant 16h, permettant la réduction de NiO en nickel métal (degré d'oxydation 0). Le support silice alumine contenant les particules de Ni^0 est ensuite maintenu sous atmosphère inerte d'argon.

[0214] Exemple 2 : Préparation d'un matériau catalytique C1 (conforme à l'invention) par imprégnation de polyoxométallates sur le solide issu de l'exemple 1 (support de type carbone contenant des particules de Ni^0)

[0215] Dans une seconde étape, le solide obtenu dans l'exemple 1 est imprégné à 99% de son volume par une solution éthanolique d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) à 3 M en l'absence d'oxygène (imprégnation effectuée sous atmosphère inerte). Une étape de maturation est ensuite conduite sous argon et pendant 16h. Le solide est ensuite séché sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif à une température n'excédant pas 60°C.

[0216] Enfin, le matériau catalytique est sulfuré sous un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (85-15 %vol) à une température de 400°C pendant 2 h à une pression de 0,1 MPa.

[0217] Le matériau catalytique C1 ainsi obtenu ($\text{Mo} = 40\%$ poids en élément Mo par rapport

au poids du matériau catalytique final, Ni/Mo = 0,2 et P/Mo = 0,08) est conservé sous atmosphère inerte ou sous pression réduite avant utilisation.

[0218] Exemple 3 : Description du catalyseur commercial au Pt (Matériau catalytique C2)

[0219] Le matériau C2 provient de chez Alfa Aesar® : il comprend des particules de platine de $S_{\text{BET}} = 27 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0220] Exemple 4 : Test catalytique

[0221] 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 désaéré par barbotage à l'azote et les mesures sont faites sous atmosphère inerte (désaération à l'azote).

[0222] 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 matériaux catalytiques (C1 et 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.

[0223] Différentes méthodes électrochimiques sont utilisées afin de déterminer les performances des catalyseurs :

[0224] - 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 .

[0225] - 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/cm² et durant un temps donné.

[0226] 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 .

[0227] [Tableaux1]

Matériaux Catalytiques	Surtension à -10 mA/cm^2 [(mV) vs RHE]
C1 (conforme)	- 202
C2 (Platine)	- 90

[0228] Avec une surtension de seulement - 202 mV vs RHE, le matériau catalytique C1 présente des performances relativement proches du platine vis. 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 au moins une phase active à base d'un métal du groupe VIB et d'un métal du groupe VIII, et un support électro-conducteur, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes :
- a) une étape au cours de laquelle on forme des particules d'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII au moins partiellement sous forme métallique sur le support ;
 - b) une étape de mise en contact du précurseur catalytique obtenu à l'étape a) avec une solution aqueuse et/ou organique comprenant au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIB ;
 - c) une étape de séchage du précurseur catalytique obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 250°C, sans calcination ultérieure ;
 - d) une étape de sulfuration du précurseur catalytique obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 100°C et 500°C.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) comprend au moins les sous-étapes suivantes :
- i) une étape de mise en contact d'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII avec le support, ladite mise en contact étant réalisée par imprégnation, à sec ou en excès, ou par dépôt chimique en phase vapeur ;
 - ii) optionnellement, une étape de maturation pendant 30 minutes à 24 heures si l'étape i) est une étape d'imprégnation ;
 - iii) optionnellement, une étape de séchage à une température inférieure à 250°C si l'étape i) est une imprégnation, de préférence inférieure à 180°C ;
 - iv) optionnellement, une étape de réduction du précurseur de catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII obtenu à l'étape i) ou iii) si au moins un métal du groupe VIII n'est pas sous forme métallique.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'étape i) de mise en contact est réalisée par imprégnation à sec.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, dans lequel l'étape iv) est réalisée en présence d'un gaz réducteur à une température comprise entre 120 et 500°C, pendant une durée comprise entre 2 et 40 heures.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le

- métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel, le cobalt et le fer.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel l'étape i) est réalisée par imprégnation d'une solution colloïdale de l'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII, sous forme oxydée.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel l'étape i) est réalisée par imprégnation d'une solution colloïdale de l'au moins un précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIII sous forme métallique.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit précurseur catalytique comprenant au moins un métal du groupe VIB est choisi parmi les polyoxométallates répondant à la formule $(H_h X_x M_m O_y)^{q-}$ 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), 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 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 ou un atome de cobalt seul.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel $x = 0$.
- [Revendication 10] Procédé selon les revendication 8 ou 9, 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 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 11] Procédé selon les revendications 8 ou 9, 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 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ledit support électro-conducteur comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ledit support électro-conducteur comprend au moins un matériau choisi

parmi l'or, le cuivre, l'argent, le titane, le silicium.

[Revendication 14] 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 13, 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 15] 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 14.

[Revendication 16] Utilisation du dispositif d'électrolyse selon la revendication 15 dans des réactions électrochimiques.

[Revendication 17] Utilisation selon la revendication 16, 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 PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 861460
FR 1872179

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	JP 6 315532 B1 (UNIV HIROSAKI [JP] ET AL) 25 avril 2018 (2018-04-25) * le document en entier *	1-17	B01J37/02 B01J37/20 C25B11/06 C25B9/16
A	US 2014/323780 A1 (ALPHA ZAN THIBAUT [FR] ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30) * le document en entier *	1-13	
A	US 2014/323779 A1 (ALPHA ZAN THIBAUT [FR] ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30) * le document en entier *	1-13	
A	US 2013/008829 A1 (MARCHAND KARIN [FR] ET AL) 10 janvier 2013 (2013-01-10) * le document en entier *	1-13	
A	CN 108 855 146 A (UNIV BEIJING NORMAL; UNIV NINGXIA) 23 novembre 2018 (2018-11-23) * le document en entier *	1-17	
X	US 2014/326641 A1 (BONDUELLE AUDREY [FR] ET AL) 6 novembre 2014 (2014-11-06) * le document en entier *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C25B H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juillet 2019		Ritter, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1872179 FA 861460**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-07-2019**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 6315532 B1	25-04-2018	JP 6315532 B1	25-04-2018
		WO 2019016852 A1	24-01-2019

US 2014323780 A1	30-10-2014	BR 102014009715 A2	13-10-2015
		CA 2850161 A1	30-10-2014
		CN 104128189 A	05-11-2014
		EP 2799131 A1	05-11-2014
		FR 3004967 A1	31-10-2014
		JP 6454479 B2	16-01-2019
		JP 2014217839 A	20-11-2014
		KR 20140130057 A	07-11-2014
		US 2014323780 A1	30-10-2014

US 2014323779 A1	30-10-2014	BR 102014009728 A2	13-10-2015
		CA 2850210 A1	30-10-2014
		CN 104128190 A	05-11-2014
		EP 2799132 A1	05-11-2014
		FR 3004968 A1	31-10-2014
		JP 6450526 B2	09-01-2019
		JP 2014217838 A	20-11-2014
		KR 20140130058 A	07-11-2014
		US 2014323779 A1	30-10-2014

US 2013008829 A1	10-01-2013	BR 112012014687 A2	05-04-2016
		CN 102933298 A	13-02-2013
		DK 2512662 T3	11-08-2014
		EP 2512662 A1	24-10-2012
		JP 5732470 B2	10-06-2015
		JP 2013514169 A	25-04-2013
		KR 20120098884 A	05-09-2012
		RU 2012130027 A	27-01-2014
		US 2013008829 A1	10-01-2013
		WO 2011080407 A1	07-07-2011
		ZA 201204137 B	27-03-2013

CN 108855146 A	23-11-2018	AUCUN	

US 2014326641 A1	06-11-2014	BR 112014014895 A2	13-06-2017
		CA 2858084 A1	27-06-2013
		CN 104010729 A	27-08-2014
		EP 2794102 A1	29-10-2014
		FR 2984763 A1	28-06-2013
		JP 6368648 B2	01-08-2018
		JP 2015502854 A	29-01-2015
		KR 20140113981 A	25-09-2014
		RU 2014130069 A	20-02-2016

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1872179 FA 861460

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-07-2019

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2014326641 A1	06-11-2014
		WO 2013093226 A1	27-06-2013
