

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
04 juin 2020 (04.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/109064 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

C25B 1/04 (2006.01) B01J 23/882 (2006.01)  
C25B 11/04 (2006.01) B01J 23/883 (2006.01)  
H01M 4/90 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
B01J 23/30 (2006.01) B01J 37/20 (2006.01)  
B01J 23/881 (2006.01)

MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/081707

(22) Date de dépôt international :

19 novembre 2019 (19.11.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1872177 30 novembre 2018 (30.11.2018) FR

Publiée:

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

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1  
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON  
CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : BONDUELLE-SKRZYPCZAK, Audrey ;  
IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852  
RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). BELAID, Sofiane ;  
IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852  
RUEIL-MALMAISON CEDEX (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, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A CATALYTIC MATERIAL MADE FROM W OR MO MONONUCLEAR PRECURSOR FOR ELECTROCHEMICAL REDUCTION REACTIONS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU CATALYTIQUE A BASE DE PRECURSEUR MONONUCLEAIRE DE TYPE W OU MO POUR DES REACTIONS DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a catalytic material of an electrode for electrochemical reduction reactions, the material comprising an active phase made from tungsten (W) and/or molybdenum (Mo), and an electrically conductive substrate, the method comprising: a) a step of impregnation by bringing the electrically conductive substrate into contact with a solution comprising an organic solvent A and a mononuclear precursor made from W or Mo, in its monomeric or dimeric form, having at least one X=O or X-OR bond or at least one X=S or X-SR bond (in which X = W or X = Mo); b) a step of drying the impregnated substrate at a temperature less than or equal to 200°C; c) a step of sulphiding in a mixture of H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> containing at least 5% by volume H<sub>2</sub>S in the mixture or in pure H<sub>2</sub>S at a temperature greater than or equal to ambient temperature.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base de tungstène (W) et/ou de molybdène (Mo), et un support électro-conducteur, ledit procédé comprenant : a) une étape d'impregnation par mise en contact dudit support électro-conducteur avec une solution comprenant un solvant organique A et un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, sous sa forme monomérique ou dimérique, présentant au moins une liaison X=O ou X-OR ou au moins une liaison X=S ou X-SR (avec X = W ou X = Mo); b) une étape de séchage dudit support imprégné à une température inférieure ou égale à 200°C; c) une étape de sulfuration sous un mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> contenant au moins 5% volumique H<sub>2</sub>S dans le mélange ou sous H<sub>2</sub>S pur à une température égale ou supérieure à la température ambiante.

WO 2020/109064 A1

**PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU CATALYTIQUE A BASE DE  
PRECURSEUR MONONUCLEAIRE DE TYPE W OU MO POUR DES REACTIONS DE  
REDUCTION ELECTROCHIMIQUE**

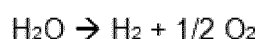
**5    Domaine de l'invention**

La présente invention concerne le domaine des électrodes apte à être utilisées pour des réactions de réduction électrochimique, en particulier pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolytique liquide afin de produire de l'hydrogène. La présente invention décrit un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode à base de tungstène (W) et/ou de molybdène (Mo) particulièrement efficace dans la réaction d'évolution d'hydrogène intervenant dans le procédé d'électrolyse de l'eau.

**État de la technique**

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.

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 :



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.

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 O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> 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.

Le courant électrique dissocie la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) en ions hydroxyde (HO<sup>-</sup>) et hydrogène H<sup>+</sup> : dans la cellule électrolytique, les ions hydrogène acceptent des électrons à la cathode dans une réaction d'oxydoréduction en formant du dihydrogène gazeux (H<sub>2</sub>), selon la réaction de réduction :



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 MoS<sub>2</sub> 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.

Les matériaux à base de  $\text{MoS}_2$  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.

- 5 Dans ce dernier cas, le support doit avoir des propriétés spécifiques :
- grande surface spécifique pour promouvoir la dispersion de la phase active ;
  - très bonne conductivité électronique ;
  - stabilité chimique et électrochimique dans les conditions d'électrolyse de l'eau (milieu acide et potentiel élevé).

- 10 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.

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

15 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.

- 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
- 20 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.

- 25 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
- 30 phase gaz ou en présence d'un réducteur chimique

A titre d'exemple, Chen et al. "*Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation*", 2011, proposent de synthétiser un catalyseur MoS<sub>2</sub> par sulfuration de MoO<sub>3</sub> à différentes températures sous un mélange de gaz H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> de ratio 10/90. Kibsgaard et al. "*Engineering the surface structure of MoS<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> de ratio 10/90 durant 4 heures. Benck et al. "*Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity*", 2012, ont synthétisé un catalyseur MoS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>.

Signalons également une méthode de préparation consistant en la décomposition d'un sel thiomolybdique grâce à un agent réducteur. Li et al. "*MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction*", 2011, ont ainsi synthétisé un catalyseur MoS<sub>2</sub> sur un support graphène à partir de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, d'une solution de DMF, d'une solution de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O.

Les travaux de recherche de la Demanderesse l'ont donc conduite à préparer des matériaux catalytique pour des électrodes apte à être utilisés dans des réactions de réduction électrochimique à partir de tungstène ou de molybdène, et éventuellement d'au moins un élément du groupe VIII, notamment le nickel, en modifiant la composition chimique et structurale des espèces métalliques, précurseurs des phases actives, afin de modifier les interactions entre le support électro-conducteur et ces précurseurs et afin de mieux sulfurer le tungstène ou le molybdène, mais aussi afin de modifier les interactions entre le support et la phase active sulfure du catalyseur pour mieux la disperser. En particulier, les travaux de la Demanderesse l'ont conduite à utiliser des précurseurs mononucléaires à base de molybdène et/ou de tungstène, sous leur forme monomérique ou dimérique, présentant au moins une liaison X=O ou X-OR ou au moins une liaison X=S ou X-SR (avec X = W ou X = Mo) où [R = C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> où x ≥ 1 et (x-1) ≤ y ≤ (2x+1) ou R = Si(OR')<sub>3</sub> ou R = Si(R')<sub>3</sub> où R' = C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> où x' ≥ 1 et (x'-1) ≤ y' ≤ (2x'+1)], comme précurseurs particuliers de la phase active des

matériaux catalytiques, et cela notamment pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. En effet, la Demanderesse a mis en évidence qu'un matériau catalytique (supporté) préparé à partir d'au moins un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, sous leur forme monomérique ou dimérique, et présentant au moins une liaison  $X=O$  ou  $W-OR$  ou au moins une liaison  $X=S$  ou  $X-SR$  (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ ) où  $[R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR')_3$  ou  $R = Si(R')_3$  où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$ , présente une sulfuration améliorée et une activité catalytique au moins aussi bonnes, voire améliorée, par rapport à des matériaux catalytiques préparés à partir de précurseurs standards, tels que les polyoxométallates.

## 10 Objets de l'invention

La présente invention a pour premier objet un procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base de tungstène (W) et/ou de molybdène (Mo), et un support électro-conducteur, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 15 a) une étape d'imprégnation par mise en contact dudit support électro-conducteur avec au moins une solution comprenant un solvant organique A et au moins un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, sous sa forme monomérique ou dimérique, présentant au moins une liaison  $X=O$  ou  $X-OR$  ou au moins une liaison  $X=S$  ou  $X-SR$  (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ ) où  $[R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR')_3$  ou  $R = Si(R')_3$  où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$  ;
- 20 b) une étape de séchage dudit support imprégné à une température inférieure ou égale à  $200^\circ C$  ;
- c) une étape de sulfuration sous un mélange  $H_2S/H_2$  ou  $H_2S/N_2$  contenant au moins 5% volumique  $H_2S$  dans le mélange ou sous  $H_2S$  pur à une température égale ou supérieure à la température ambiante.

De préférence, le matériau catalytique comprend en outre au moins une phase active à base de métal du groupe VIII choisi parmi le cobalt, le fer ou le nickel.

De préférence, le métal du groupe VIII est le nickel.

De préférence, le précurseur à base de tungstène ou de molybdène est un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, utilisé sous sa forme monomérique ou dimérique, de formule  $X(=O)_n(=S)_n(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$  (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ )

où  $R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR'')_3$  ou  $R = Si(R'')_3$  où  $R'' = C_{x''}H_{y''}$  où  $[x'' \geq 1$  et  $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$  ;

où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$  ou  $R' = Si(OR''')_3$  ou  $R' = Si(R''')_3$  où  $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$  où  $[x''' \geq 1$  et  $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$  ;

5 où  $0 \leq n+n' \leq 2$  et  $0 \leq n \leq 2$  et  $0 \leq n' \leq 2$ ;

où, si  $n = n' = 0$ , alors ( $a \neq 0$  ou  $b \neq 0$ ) et  $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$  et  $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6$ , ou  $(a+b+c+d+e+f+g = 5$  et  $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$ , ou  $(a+b+c+d+e+f+g = 4$  et  $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$  ;

10 où, si  $[(n=1$  et  $n' = 0)$  ou  $(n' = 1$  et  $n = 0)]$ , alors  $[(a+b+c+d+e+f+g = 4$  et  $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$  ou  $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$  et  $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$  ;

où, si  $[n+n'=2$  et  $0 \leq n \leq 2$  et  $0 \leq n' \leq 2]$ , alors ( $a+b+c+d+e+f+g = 2$  et  $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$  ;

15 avec (L1), (L2), (L3), (L4) et (L5), des ligands de type THF, dimethyl ether, dimethylsulfure,  $P(CH_3)_3$ , allyl, aryl, halogénés, amine, acétate, acétylacétonate, halogénure, hydroxyde, -SH.

De préférence, ledit précurseur est choisi parmi  $X(OEt)_5$ ,  $X(OEt)_6$ ,  $X(=O)(OEt)_4$ ,  $X(=S)(OEt)_4$ ,  $X(=S)(SEt)_4$ ,  $X(=O)_2(OEt)_2$ ,  $X(OC_6H_5)_6$ ,  $X(SEt)_5$ ,  $X(SEt)_6$ ,  $X(OEt)_3(SEt)_2$ ,  $X(OEt)_4(SEt)$ ,  $X(=O)(OEt)_3(acac)$  avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ , avec  $Et = CH_2CH_3$  et avec  $acac =$

20  $(CH_3COCHCOCH_3)^-$  sous leur forme monomérique ou dimérique.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la température de sulfuration à l'étape c) est comprise entre 50°C et 200°C.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la température de sulfuration à l'étape c) est comprise entre 300°C et 600°C.

25 Dans un mode de réalisation selon l'invention, le support comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, le support comprend au moins un matériau choisi parmi l'or, le cuivre, l'argent, le titane, le silicium.

Avantageusement, ladite phase active comprend en outre au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le Ni, le Co et le Fe. De préférence, ledit métal du groupe VIII, est introduit en solution soit :

- i) à l'étape d'imprégnation a) en co-imprégnation avec le précurseur de la phase active mononucléaire à base de tungstène ou de molybdène ;
- ii) après l'étape de séchage b), dans une étape dite de post-imprégnation a2) à l'aide d'une solution utilisant un solvant organique B ;
- iii) après l'étape c), dans une étape de post-imprégnation a3) à l'aide d'une solution aqueuse ou d'une solution organique.

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 :

- 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'invention, 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).

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.

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 :

- 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.

## Description détaillée de l'invention

### Définitions

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, 81ème 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.

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

### Procédé de préparation

Le procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base de tungstène (W) et/ou de molybdène (Mo), et un support électro-conducteur, comprend au moins les étapes suivantes :

a) une étape d'imprégnation par mise en contact dudit support électro-conducteur avec au moins une solution comprenant un solvant organique A et au moins un précurseur de la phase active mononucléaire à base de W ou de Mo, éventuellement au moins un précurseur de la phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII, sous sa forme monomérique ou dimérique, présentant au moins une liaison  $X=O$  ou  $X-OR$  ou au moins une liaison  $X=S$  ou  $X-SR$  (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ ) où  $[R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR')_3$  ou  $R = Si(R')_3$  où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$  ;

b) une étape de séchage dudit support imprégné à une température inférieure ou égale à  $200^{\circ}C$  ;

c) une étape de sulfuration sous un mélange  $H_2S/H_2$  ou  $H_2S/N_2$  contenant au moins 5% volumique  $H_2S$  dans le mélange ou sous  $H_2S$  pur à une température égale ou supérieure à la température ambiante.

Les étapes a) à c) du procédé sont décrites en détail ci-après.

Etape a)

Conformément à l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, on réalise une étape d'imprégnation par mise en contact dudit support électro-conducteur avec au moins une solution comprenant un solvant organique A et au moins un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, sous sa forme monomérique ou dimérique, présentant au moins une liaison X=O ou X-OR ou au moins une liaison X=S ou X-SR (avec X = W ou X = Mo) où [R = C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> où x ≥ 1 et (x-1) ≤ y ≤ (2x+1) ou R = Si(OR')<sub>3</sub> ou R = Si(R')<sub>3</sub> où R' = C<sub>x'</sub>H<sub>y'</sub> où x' ≥ 1 et (x'-1) ≤ y' ≤ (2x'+1)] ;

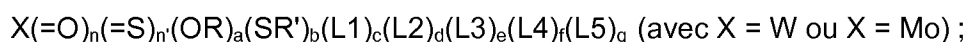
L'étape a) dite de mise en contact de la solution et du support est une imprégnation. Les imprégnations sont bien connues de l'Homme de l'art. La méthode d'imprégnation selon l'invention est choisie parmi l'imprégnation à sec ou en excès selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier. De manière préférée, ladite étape a) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec une solution, contenant au moins un précurseur de la phase active à base de Mo et/ou de W (et éventuellement d'au moins un précurseur de la phase active à base d'au moins un métal du groupe VIII), dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

Le solvant organique A utilisé à l'étape a) est généralement un alcane, un alcool, un éther, une cétone, un solvant chloré ou un composé aromatique. Le cyclohexane et le n-hexane sont utilisés de manière préférée.

Un des avantages de la présente invention réside donc dans une préparation de matériau catalytique d'électrode apte à être utilisé pour des réactions de réduction électrochimique, et notamment pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, ledit procédé de préparation permettant une meilleure dispersion de la phase active de par le greffage des précurseurs à la surface du support électro-conducteur. De plus, suivant la température de sulfuration, deux sortes de phase active peuvent être générées : une phase de type oxysulfure ou une phase de type sulfure. Chacune d'entre elles présentent une bonne activité, qui sont plus importantes que celles des matériaux catalytiques conventionnels rencontrés dans la littérature

Précurseurs de la phase active à base de Mo et/ou W

Le précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, utilisé sous sa forme monomérique ou dimérique, a avantageusement pour formule suivante :



où  $R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR'')_3$  ou  $R = Si(R'')_3$  où  $R'' = C_{x''}H_{y''}$  où  $[x'' \geq 1$  et  $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$  ;

où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$  ou  $R' = Si(OR''')_3$  ou  $R' = Si(R''')_3$  où  $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$  où  $[x''' \geq 1$  et  $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$  ;

5 où  $0 \leq n+n' \leq 2$  et  $0 \leq n \leq 2$  et  $0 \leq n' \leq 2$ ;

où, si  $n = n' = 0$ , alors ( $a \neq 0$  ou  $b \neq 0$ ) et  $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$  et  $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6$ , ou  $(a+b+c+d+e+f+g = 5$  et  $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$ , ou  $(a+b+c+d+e+f+g = 4$  et  $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ ;

10 où, si  $[(n=1$  et  $n' = 0)$  ou  $(n' = 1$  et  $n = 0)]$ , alors  $[(a+b+c+d+e+f+g = 4$  et  $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$  ou  $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$  et  $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$ ;

où, si  $[n+n'=2$  et  $0 \leq n \leq 2$  et  $0 \leq n' \leq 2]$ , alors  $(a+b+c+d+e+f+g = 2$  et  $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$ ;

15 avec (L1), (L2), (L3), (L4) et (L5) de type THF, dimethyl ether, dimethylsulfure,  $P(CH_3)_3$ , allyl, aryl, halogénés (choisis parmi les fluorés, les chlorés, les bromés), amine, acétate, acétylacétonate, halogénure, hydroxyde, -SH.

De manière préférée, les ligands (L1), (L2), (L3), (L4) et (L5) sont choisis parmi l'acétylacétonate, le THF et le dimethyl ether.

20 De manière préférée, les précurseurs selon l'invention ne contiennent pas de ligand (L1), (L2), (L3), (L4) et (L5).

De manière préférée, les précurseurs selon l'invention sont  $X(OEt)_5$ ,  $X(OEt)_6$ ,  $X(=O)(OEt)_4$ ,  $X(=S)(OEt)_4$ ,  $X(=S)(SEt)_4$ ,  $X(=O)_2(OEt)_2$ ,  $X(OC_6H_5)_6$ ,  $X(SEt)_5$ ,  $X(SEt)_6$ ,  $X(OEt)_4(SEt)$ ,  $X(OEt)_3(SEt)_2$ ,  $X(OEt)_2(SEt)_3$ ,  $X(OEt)(SEt)_4$ ,  $X(=O)(OEt)_3(acac)$  avec  $Et = CH_2CH_3$

25 (groupement éthyle) et  $acac = (CH_3COCHCOCH_3)^-$  (acétylacétonate), sous leur forme monomérique ou dimérique (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ )

De manière très préférée, les précurseurs selon l'invention sont  $W(OEt)_5$  ou  $Mo(OEt)_5$  ou  $W(OEt)_6$  ou  $Mo(OEt)_6$

Avantageusement, on réalise après l'étape a), mais avant l'étape b), une étape de  
30 maturation destinée à laisser diffuser les espèces à cœur du support. Elle est réalisée  
avantageusement sous atmosphère anhydre (sans eau), de préférence entre 30 minutes et

24 heures à température ambiante. L'atmosphère doit être de préférence anhydre afin de ne pas polycondenser les précurseurs préalablement imprégnés.

#### Précurseurs de la phase active à base métal du groupe VIII

Avantageusement, la phase active du matériau catalytique comprend au moins un métal du groupe VIII choisis parmi le Ni, le Co et le Fe. De manière privilégiée, l'élément du groupe VIII est le nickel ou le cobalt.

Ledit métal du groupe VIII est avantageusement présent dans le matériau catalytique à une teneur comprise entre 0,1 et 16% poids, de préférence entre 0,5 et 14% poids par rapport au poids du matériau catalytique final obtenu après la dernière étape de préparation du matériau catalytique (i.e. après la dernière étape de sulfuration).

Le métal du groupe VIII est introduit avantageusement sous la forme de sels, de composés chélatants, d'alcoxydes ou de glycoxydes, et de manière préférée, sous la forme d'acétylacétonate ou d'acétate.

Le ou les éléments du groupe VIII éventuels, par la suite indiqués comme étant le(s) promoteur(s), peu(ven)t être introduit(s) en solution soit :

- i) à l'étape d'imprégnation a) en co-imprégnation avec le précurseur de la phase active mononucléaire à base de tungstène ou de molybdène,
- ii) après l'étape de séchage b), dans une étape dite de post-imprégnation a2) à l'aide d'une solution utilisant un solvant organique B. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle étape de séchage b2) dans les mêmes conditions que décrites ci-avant ;
- iii) après l'étape c), dans une étape de post-imprégnation a3) à l'aide d'une solution aqueuse ou d'une solution organique. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle étape de de séchage b3) et une nouvelle étape de sulfuration c2) avant d'utiliser le matériau catalytique d'électrode dans le procédé d'utilisation.

Si le promoteur est introduit comme il est décrit dans l'invention en i) et en ii), les composés contenant l'élément du groupe VIII sont de manière privilégiée les composés soufrés, les composés oxygénés, les composés chélatants, les alcoxydes et les glycoxydes. De manière préférée, il est introduit sous la forme d'acétylacétonate ou d'acétate.

Si le promoteur est introduit comme il est décrit dans l'invention en iii), les composés contenant l'élément du groupe VIII peuvent être introduits sous la forme de sels, de composés soufrés, de composés oxygénés, de composés chélatants, d'alcoxydes et de

glycoxydes. De manière préférée, il est introduit sous la forme d'acétylacétonate ou d'acétate.

Les sources d'éléments du groupe VIII qui peuvent avantageusement être utilisées sous forme de sels, sont bien connues de l'Homme du métier. Ils sont choisis parmi les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les carbonates, les halogénures choisis parmi les chlorures, les bromures et les fluorures.

Le solvant organique B utilisé lorsque le promoteur est introduit après l'étape c), dans une étape dite de post-imprégnation est généralement un alcane, un alcool, un éther, une cétone, un composé chloré ou un composé aromatique. 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.

Le solvant utilisé pour l'imprégnation du promoteur (élément du groupe VIII) dans le cas de l'étape iii) correspond soit au solvant organique B dans le cas de l'utilisation de précurseurs non salins et de l'eau ou un alcool lorsque les précurseurs sont salins.

#### 15 Etape b)

Le séchage réalisé au cours de l'étape b) est destiné à évacuer le solvant A d'imprégnation. L'atmosphère doit être de préférence anhydre (sans eau) afin de ne pas polycondenser lesdits précurseurs préalablement imprégnés. Avantageusement, la température ne doit pas excéder 200°C afin de garder intacts lesdits précurseurs greffés ou déposés à la surface du support. De préférence, la température n'excédera pas 120°C. De manière très préférée, le séchage s'effectue sous vide à température ambiante. 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 préférence entre 30 minutes et 16 heures. De préférence, le temps de séchage n'excède pas 4 heures.

#### 25 Etape c)

L'étape c) de sulfuration est réalisée 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 à l'aide de  $H_2S$  pur à une température égale ou supérieure à la température ambiante, avantageusement sous une pression totale égale ou supérieure à 0,1 MPa pendant au moins 2 heures. De manière préférée, la température de sulfuration est comprise entre 50°C et 600°C.

Lorsqu'on cherche à générer une phase oxysulfure, alors de manière très préférée, la température de sulfuration est comprise entre 50°C et 200°C.

Lorsqu'on cherche à générer une phase sulfure, alors de manière très préférée, la température de sulfuration est comprise entre 300°C et 600°C.

## 5 Matériau catalytique

La fonction active du catalyseur selon l'invention est assurée par au moins un élément du groupe VIB qui est le tungstène W et/ou le molybdène Mo. Avantageusement, la fonction active est choisie dans le groupe formé par les combinaisons des éléments tungstène ou molybdène ou tungstène-molybdène, nickel-tungstène ou nickel-tungstène-molybdène ou nickel-molybdène ou cobalt-molybdène ou cobalt-tungstène ou cobalt-molybdène-tungstène ou nickel-cobalt-molybdène ou nickel-cobalt-tungstène.

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

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

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

## Support

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

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.

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.

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. Le support du matériau catalytique présente avantageusement une surface spécifique BET (SS) supérieure à 75 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 100 m<sup>2</sup>/g, de manière très préférée supérieure à 130 m<sup>2</sup>/g.

### Electrode

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.

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

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.

Avantageusement, le liant polymère conducteur ionique est :

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

- 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 ;
- le polybenzimidazole non greffé ;
- le chitosane ; et
- les mélanges de polymères comprenant au moins un des différents polymères cités précédemment, ledit mélange possédant des propriétés de conducteur anionique ;

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

- des polymères stables en milieu aqueux, pouvant être perfluorés, partiellement fluorés ou non fluorés et présentant des groupes anioniques permettant la conduction des protons ;
- le polybenzimidazole greffé ;
- 5 - le chitosane ; et
- les mélanges de polymères comprenant au moins un des différents polymères cités précédemment, ledit mélange possédant des propriétés de conducteur cationique.

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  
10 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.

Parmi les polymères stables en milieu aqueux et présentant des groupes anioniques  
15 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.

Conformément à la présente invention, on pourra utiliser tout mélange comprenant au moins  
20 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  
25 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.

Avantageusement, le polybenzimidazole (PBI) est utilisé dans la présente invention comme  
30 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.

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).

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.

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.

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.

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.

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<sup>-</sup> impliqués dans la réaction électrochimique jusqu'à la surface des particules, sièges des réactions redox de production des gaz H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. 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.

- 5 Au sens de la présente invention, on entend par milieu acide, un milieu dont le pH est inférieur à 7, avantageusement inférieur à 2.

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.

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

#### Procédé de préparation de l'électrode

L'électrode peut être préparée selon des techniques bien connues de l'Homme du métier.

- 15 Plus particulièrement, l'électrode 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  
20 selon l'invention, 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).

- 25 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.

- 30 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).

L'avantage du mélange selon l'invention est qu'il peut être déposé sur un collecteur plein ou ajouré, par des techniques usuelles de dépôt facilement accessibles et permettant un dépôt sous formes de couches d'épaisseurs variables idéalement de l'ordre de 10 à 100 µm.

Conformément à l'invention, le mélange peut être préparé par toute technique connue de l'homme du métier, notamment par mélange du liant et du au moins un matériau catalytique sous forme de poudre dans un solvant approprié ou un mélange de solvants appropriés pour l'obtention d'un mélange aux propriétés rhéologiques permettant le dépôt des matériaux d'électrode sous forme d'un film d'épaisseur contrôlée sur un substrat conducteur électronique. L'utilisation du matériau catalytique sous forme de poudre permet une maximisation de la surface développée par les électrodes et une exaltation des performances associées. L'homme du métier saura faire les choix des différents paramètres de formulation à la lumière de ses connaissances générales et des caractéristiques physico-chimiques des dits mélanges.

#### Procédés d'utilisation

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.

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.

L'électrolyte peut être :

- soit une solution aqueuse acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ ,...) ou basique ( $\text{KOH}$ ) ;
- 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 ;
- soit une membrane céramique conductrice d'ions  $\text{O}_2^-$ . On parle alors d'une électrolyse à oxyde solide (SOEC ou '*Solid Oxide Electrolyser Cell*' selon la terminologie anglo-saxonne).

10 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  $1 \text{ l/Nm}^3$ . 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 :

- la formation de boues ; et par

15 - l'action des chlorures sur les électrodes.

Une spécification importante sur l'eau porte sur sa conductivité ionique (qui doit être inférieure à quelques  $\mu\text{S/cm}$ ).

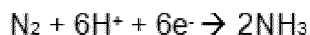
Il existe de nombreux fournisseurs proposant des technologies très diversifiées, notamment en termes de nature de l'électrolyte et de technologie associée, allant d'un possible couplage  
20 amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolien), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

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  
25 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  
30 HTE fonctionnent généralement entre  $100^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$ .

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.

- 5 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.

- 10 La réaction de réduction de l'azote est :



L'électrolyte peut être :

- soit une solution aqueuse ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCL}$ ), de préférence saturée en azote ;
  - 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.
- 15

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.

20

- 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.
- 25

- 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.
- 30

L'électrolyte peut être :

- soit une solution aqueuse acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ ,...) ou basique ( $\text{KOH}$ ) ;
- 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 ;
- soit une membrane céramique conductrice d'ions  $\text{O}_2^-$ . On parle alors d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC ou '*Solid Oxide Fuel Cell*' selon la terminologie anglo-saxonne).

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

Exemple 1 : Matériau catalytique à base de Mo supporté sur carbone, avec une densité surfacique de 8 Mo/nm<sup>2</sup> sulfuré à 100°C (C1 - conforme)

Le molybdène est imprégné à sec en milieu strictement non aqueux sur un support de type carbone commercial (ketjenblack, 1400 m<sup>2</sup>/g). Le support est préalablement traité thermiquement sous  $\text{N}_2$  à 300°C durant 6 heures à pression atmosphérique. Il est ensuite chauffé à 300°C durant 14 heures sous vide secondaire ( $10^{-9}$  MPa) avant d'être stocké en milieu inerte, en boîte à gants. Le précurseur de molybdène est le pentaéthoxyde de molybdène  $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ . Du cyclohexane sec et dégazé est utilisé comme solvant. La solution d'imprégnation est préparée à partir de 14 g de précurseur auquel sont ajoutés 2 ml de cyclohexane, puis est imprégnée sur 5,21 g de support sec. La quantité de molybdène est ajustée de façon à obtenir 8 Mo/nm<sup>2</sup>. Après une maturation de 15 heures, les extrudés sont séchés sous vide ( $10^{-9}$  MPa) durant 2 heures, à température ambiante. Les extrudés sont ensuite sulfurés sous  $\text{H}_2\text{S}$  pur à 100°C pendant 2 heures.

Ce matériau catalytique C1 est conforme à l'invention.

Exemple 2 : Matériau catalytique à base de Mo supporté sur carbone, avec une densité surfacique de 8 Mo/nm<sup>2</sup> sulfuré à 450°C (C2 - conforme)

Le molybdène est imprégné à sec en milieu strictement non aqueux sur un support de type carbone commercial (ketjenblack, 1400 m<sup>2</sup>/g). Le support est préalablement traité thermiquement sous N<sub>2</sub> à 300°C durant 6 heures à pression atmosphérique. Il est ensuite chauffé à 300°C durant 14 heures sous vide secondaire (10<sup>-9</sup> MPa) avant d'être stocké en milieu inerte, en boîte à gants. Le précurseur de molybdène est le pentaéthoxyde de molybdène Mo(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>. Du cyclohexane sec et dégazé est utilisé comme solvant. La solution d'imprégnation est préparée à partir de 14 g de précurseur auquel sont ajoutés 2 ml de cyclohexane, puis est imprégnée sur 5,21 g de support sec. La quantité de tungstène est molybdène de façon à obtenir 8 W/nm<sup>2</sup>. Après une maturation de 15 heures, les extrudés sont séchés sous vide (10<sup>-9</sup> MPa) durant 2 heures, à température ambiante. Les extrudés sont ensuite sulfurés sous H<sub>2</sub>S pur à 450°C pendant 2 heures.

Ce matériau catalytique C2 est conforme à l'invention.

Exemple 3 : Description du catalyseur commercial au Pt (Matériau catalytique)

le matériau C3 provient de chez Alfa Aesar® : il comprenant des particules de platine de S<sub>BET</sub> = 27 m<sup>2</sup>/g.

Exemple 4 : Test catalytique

La caractérisation de l'activité catalytique des catalyseurs 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 0,5 mol/L. Ce milieu est désoxygéné par barbotage à l'azote et les mesures sont faites sous atmosphère inerte (désaération à l'azote).

L'électrode de travail consiste en un disque de 5 mm de diamètre de carbone vitreux sertie dans un embout en Téflon (électrode à disque tournant). Le carbone vitreux a l'avantage de n'avoir aucune activité catalytique et d'être un très bon conducteur électrique. Afin de déposer les catalyseurs (C1, C2 et C3) 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, C3). 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.

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

- 5 - 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<sub>2</sub>.
- 10 - 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 densités de courant de - 10 mA/cm<sup>2</sup> et durant un temps donné.
- 15

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<sup>2</sup>.

Tableau 1

| Matériaux Catalytiques | Surtension à -10 mA/cm <sup>2</sup> [(mV) vs RHE] |
|------------------------|---------------------------------------------------|
| C1 (conforme)          | - 180                                             |
| C2 (conforme)          | -190                                              |
| C3 (Platine)           | - 90                                              |

- 20 Avec une surtension de seulement -180 et -190 mV vs RHE, les matériaux catalytiques C1 et C2 présentent des performances relativement proches de celle du platine vis-à-vis selon l'art antérieur. Ce résultat démontre l'intérêt incontestable de ces matériaux pour le développement de la filière hydrogène par électrolyse de l'eau.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau catalytique d'une électrode pour des réactions de réduction électrochimique, ledit matériau comprenant une phase active à base de tungstène (W) et/ou de molybdène (Mo), et un support électro-conducteur, ledit
  - a) une étape d'imprégnation par mise en contact dudit support électro-conducteur avec au moins une solution comprenant un solvant organique A et au moins un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, sous sa forme monomérique ou dimérique, présentant au moins une liaison  $X=O$  ou  $X-OR$  ou au moins une liaison  $X=S$  ou  $X-SR$  (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ ) où  $[R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR')_3$  ou  $R = Si(R')_3$  où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$  ;
  - b) une étape de séchage dudit support imprégné à une température inférieure ou égale à  $200^\circ C$  ;
  - c) une étape de sulfuration sous un mélange  $H_2S/H_2$  ou  $H_2S/N_2$  contenant au moins 5% volumique  $H_2S$  dans le mélange ou sous  $H_2S$  pur à une température égale ou supérieure à la température ambiante.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit matériau catalytique comprend en outre au moins une phase active à base de métal du groupe VIII choisi parmi le cobalt, le fer ou le nickel.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le métal du groupe VIII est le nickel.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le précurseur à base de tungstène ou de molybdène est un précurseur mononucléaire à base de W ou de Mo, utilisé sous sa forme monomérique ou dimérique, de formule  $X(=O)_n(=S)_{n'}(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$  (avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ )
  - où  $R = C_xH_y$  où  $x \geq 1$  et  $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$  ou  $R = Si(OR'')_3$  ou  $R = Si(R'')_3$  où  $R'' = C_{x''}H_{y''}$  où  $[x'' \geq 1$  et  $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$  ;
  - où  $R' = C_{x'}H_{y'}$  où  $x' \geq 1$  et  $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$  ou  $R' = Si(OR''')_3$  ou  $R' = Si(R''')_3$  où  $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$  où  $[x''' \geq 1$  et  $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$  ;
  - où  $0 \leq n+n' \leq 2$  et  $0 \leq n \leq 2$  et  $0 \leq n' \leq 2$ ;

où, si  $n = n' = 0$ , alors ( $a \neq 0$  ou  $b \neq 0$ ) et  $[(a+b+c+d+e+f+g = 6 \text{ et } 0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6, \text{ ou } (a+b+c+d+e+f+g = 5 \text{ et } 0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5), \text{ ou } (a+b+c+d+e+f+g = 4 \text{ et } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$  ;

5 où, si  $[(n=1 \text{ et } n' = 0) \text{ ou } (n' = 1 \text{ et } n = 0)]$ , alors  $[(a+b+c+d+e+f+g = 4 \text{ et } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)] \text{ ou } [(a+b+c+d+e+f+g = 3 \text{ et } 0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$  ;

où, si  $[n+n'=2 \text{ et } 0 \leq n \leq 2 \text{ et } 0 \leq n' \leq 2]$ , alors ( $a+b+c+d+e+f+g = 2 \text{ et } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2$ ) ;

10 avec (L1), (L2), (L3), (L4) et (L5), des ligands de type THF, dimethyl ether, dimethylsulfure,  $P(CH_3)_3$ , allyl, aryl, halogénés, amine, acétate, acétylacétonate, halogénure, hydroxyde, -SH.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit précurseur est choisi parmi  $X(OEt)_5$ ,  $X(OEt)_6$ ,  $X(=O)(OEt)_4$ ,  $X(=S)(OEt)_4$ ,  $X(=S)(SEt)_4$ ,  $X(=O)_2(OEt)_2$ ,  $X(OC_6H_5)_6$ ,  $X(SEt)_5$ ,  
15  $X(SEt)_6$ ,  $X(OEt)_3(SEt)_2$ ,  $X(OEt)_4(SEt)$ ,  $X(=O)(OEt)_3(acac)$  avec  $X = W$  ou  $X = Mo$ , avec  $Et = CH_2CH_3$  et avec  $acac = (CH_3COCHCOCH_3)^-$  sous leur forme monomérique ou dimérique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la température de sulfuration à l'étape c) est comprise entre  $50^\circ C$  et  $200^\circ C$ .

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la température de sulfuration à l'étape c) est comprise entre  $300^\circ C$  et  $600^\circ C$ .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le support comprend au moins un matériau choisi parmi les structures carbonées de type noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone ou le graphène.

25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le support comprend au moins un matériau choisi parmi l'or, le cuivre, l'argent, le titane, le silicium.

10. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel ladite phase active comprend en outre au moins un métal du groupe VIII choisi  
30 parmi le Ni, le Co et le Fe.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit métal du groupe VIII, est introduit en solution soit :
- i) à l'étape d'imprégnation a) en co-imprégnation avec le précurseur de la phase active mononucléaire à base de tungstène ou de molybdène ;
  - 5 ii) après l'étape de séchage b), dans une étape dite de post-imprégnation a2) à l'aide d'une solution utilisant un solvant organique B ;
  - iii) après l'étape c), dans une étape de post-imprégnation a3) à l'aide d'une solution aqueuse ou d'une solution organique.
12. 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 11, sous forme de poudre, pour obtenir un mélange ;
  - 15 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).
13. 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 12.
14. Utilisation du dispositif d'électrolyse selon la revendication 13 dans des réactions électrochimiques.
15. Utilisation selon la revendication 14, dans lequel ledit dispositif est utilisé en tant que :
- 25 - 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.
- 30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/081707

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C25B 1/04**(2006.01)i; **C25B 11/04**(2006.01)i; **H01M 4/90**(2006.01)i; **B01J 23/30**(2006.01)i; **B01J 23/881**(2006.01)i; **B01J 23/882**(2006.01)i; **B01J 23/883**(2006.01)i; **B01J 37/02**(2006.01)i; **B01J 37/20**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 6315532 B1 (UNIV HIROSAKI [JP] ET AL) 25 April 2018 (2018-04-25)<br>the whole document              | 1-3,6-15              |
| X         | US 2014323780 A1 (ALPHA ZAN THIBAUT [FR] ET AL) 30 October 2014 (2014-10-30)<br>the whole document     | 1-11                  |
| X         | US 2014323779 A1 (ALPHA ZAN THIBAUT [FR] ET AL) 30 October 2014 (2014-10-30)<br>the whole document     | 1-11                  |
| A         | US 2013008829 A1 (MARCHAND KARIN [FR] ET AL) 10 January 2013 (2013-01-10)<br>the whole document        | 1-11                  |
| A         | CN 108855146 A (UNIV BEIJING NORMAL; UNIV NINGXIA) 23 November 2018 (2018-11-23)<br>the whole document | 1-15                  |
| A         | US 2014326641 A1 (BONDUELLE AUDREY [FR] ET AL) 06 November 2014 (2014-11-06)<br>the whole document     | 1-11                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**04 February 2020**

Date of mailing of the international search report

**12 February 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office  
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk  
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

**Ritter, Thomas**

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/081707**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                 | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 6315532    | B1 | 25 April 2018                        | JP                      | 6315532 B1      | 25 April 2018                        |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | WO2019016852 A1 | 18 July 2019                         |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2019016852 A1   | 24 January 2019                      |
| US                                        | 2014323780 | A1 | 30 October 2014                      | BR                      | 102014009715 A2 | 13 October 2015                      |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2850161 A1      | 30 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 104128189 A     | 05 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2799131 A1      | 05 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 3004967 A1      | 31 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 6454479 B2      | 16 January 2019                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2014217839 A    | 20 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20140130057 A   | 07 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2014323780 A1   | 30 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2014323779 A1   | 30 October 2014                      |
| US                                        | 2014323779 | A1 | 30 October 2014                      | BR                      | 102014009728 A2 | 13 October 2015                      |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2850210 A1      | 30 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 104128190 A     | 05 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2799132 A1      | 05 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 3004968 A1      | 31 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 6450526 B2      | 09 January 2019                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2014217838 A    | 20 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20140130058 A   | 07 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2014323779 A1   | 30 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2013008829 A1   | 10 January 2013                      |
| US                                        | 2013008829 | A1 | 10 January 2013                      | BR                      | 112012014687 A2 | 05 April 2016                        |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 102933298 A     | 13 February 2013                     |
|                                           |            |    |                                      | DK                      | 2512662 T3      | 11 August 2014                       |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2512662 A1      | 24 October 2012                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 5732470 B2      | 10 June 2015                         |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2013514169 A    | 25 April 2013                        |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20120098884 A   | 05 September 2012                    |
|                                           |            |    |                                      | RU                      | 2012130027 A    | 27 January 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2013008829 A1   | 10 January 2013                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2011080407 A1   | 07 July 2011                         |
| CN                                        | 108855146  | A  | 23 November 2018                     | ZA                      | 201204137 B     | 27 March 2013                        |
|                                           |            |    |                                      | NONE                    |                 |                                      |
| US                                        | 2014326641 | A1 | 06 November 2014                     | BR                      | 112014014895 A2 | 13 June 2017                         |
|                                           |            |    |                                      | CA                      | 2858084 A1      | 27 June 2013                         |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 104010729 A     | 27 August 2014                       |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2794102 A1      | 29 October 2014                      |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 2984763 A1      | 28 June 2013                         |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 6368648 B2      | 01 August 2018                       |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2015502854 A    | 29 January 2015                      |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20140113981 A   | 25 September 2014                    |
|                                           |            |    |                                      | RU                      | 2014130069 A    | 20 February 2016                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2014326641 A1   | 06 November 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2013093226 A1   | 27 June 2013                         |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/081707

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C25B1/04 C25B11/04 H01M4/90 B01J23/30 B01J23/881<br>B01J23/882 B01J23/883 B01J37/02 B01J37/20<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                          |                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                          |                                                                                    |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C25B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                          |                                                                                    |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                          |                                                                                    |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                          |                                                                                    |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                          |                                                                                    |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents           | no. des revendications visées                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | JP 6 315532 B1 (UNIV HIROSAKI [JP] ET AL)<br>25 avril 2018 (2018-04-25)<br>le document en entier         | 1-3,6-15                                                                           |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2014/323780 A1 (ALPHAZAN THIBAUT [FR]<br>ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)<br>le document en entier | 1-11                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2014/323779 A1 (ALPHAZAN THIBAUT [FR]<br>ET AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)<br>le document en entier | 1-11                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2013/008829 A1 (MARCHAND KARIN [FR] ET<br>AL) 10 janvier 2013 (2013-01-10)<br>le document en entier   | 1-11                                                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | -/--                                                                                                     |                                                                                    |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                          |                                                                                    |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br><div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                          |                                                                                    |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br>4 février 2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                          | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br>12/02/2020 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                          | Fonctionnaire autorisé<br><br>Ritter, Thomas                                       |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                            |                               |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                             | no. des revendications visées |
| A                                               | CN 108 855 146 A (UNIV BEIJING NORMAL;<br>UNIV NINGXIA)<br>23 novembre 2018 (2018-11-23)<br>le document en entier<br>----- | 1-15                          |
| A                                               | US 2014/326641 A1 (BONDUELLE AUDREY [FR]<br>ET AL) 6 novembre 2014 (2014-11-06)<br>le document en entier<br>-----          | 1-11                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/081707

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| JP 6315532                                      | B1 | 25-04-2018             | JP 6315532 B1                           | 25-04-2018             |
|                                                 |    |                        | JP WO2019016852 A1                      | 18-07-2019             |
|                                                 |    |                        | 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             |
|                                                 |    |                        | US 2014326641 A1                        | 06-11-2014             |
|                                                 |    |                        | WO 2013093226 A1                        | 27-06-2013             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |