

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/168374 A1

(43) Date de la publication internationale
13 décembre 2012 (13.12.2012)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/90 (2006.01) *C25B 1/02* (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) *C25B 11/04* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *C25B 11/12* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/060813
- (22) Date de dépôt international :
7 juin 2012 (07.06.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11 54955 7 juin 2011 (07.06.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **CHARTON, Sophie** [FR/FR]; 1743 Chemin Lagaraud, F-30200 Bagnols Sur Ceze (FR). **RUIZ, Jean-Christophe** [FR/FR]; 247 rue Jean Macé, F-30290 Laudun L'ardoise (FR). **GOETTMANN, Frédéric** [FR/FR]; Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). **RIVALIER, Patrick** [FR/FR]; 609 Avenue Jean-Baptiste Clément, F-34130 Maugeio (FR).
- (74) Mandataire : **ILGART, Jean-Christophe**; Brevalet, 95 rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A POROUS ELECTRODE FOR AN ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE POREUSE POUR DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE

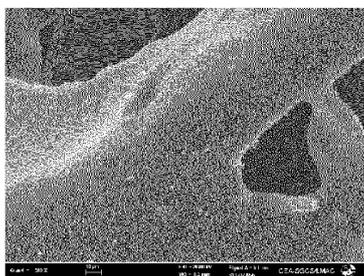


FIG. 1A

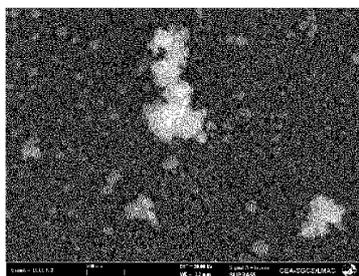


FIG. 1B

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing a porous electrode including a porous substrate impregnated with particles of a catalytic metal element, including the following steps: a step of impregnating a porous substrate made of vitreous carbon, which is cross-linked with a precursor of said catalytic metal element in a supercritical fluid; and a step of decomposing said precursor of said catalytic metal element, which results in said catalytic metal element remaining.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de préparation d'une électrode poreuse comprenant un substrat poreux imprégné par des particules en un élément métallique catalytique comprenant les étapes suivantes: -une étape d'imprégnation d'un substrat poreux en carbone vitreux réticulé par un précurseur dudit élément métallique catalytique présent dans un fluide supercritique; -une étape de décomposition dudit précurseur dudit élément métallique catalytique, moyennant quoi il subsiste ledit élément métallique catalytique.



WO 2012/168374 A1

**PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE POREUSE POUR
DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'une électrode comprenant un support à porosité ouverte et des particules en élément métallique catalytique impliquant l'utilisation d'un fluide supercritique pour le dépôt desdites particules sur et dans ledit support.

Cette invention peut trouver application dans le domaine de l'électrolyse, et en particulier, de l'électrolyse en milieu acide sulfurique par oxydation du dioxyde de soufre en vue de la production d'hydrogène, cette électrolyse s'inscrivant dans le cadre du cycle hybride-soufre.

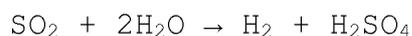
Classiquement, le cycle hybride-soufre comporte deux étapes essentielles :

20 -une réaction globale d'électrolyse du dioxyde de soufre en milieu aqueux, qui produit, à la fois, de l'hydrogène et de l'acide sulfurique au sein d'une unité d'électrolyse ;

 -une réaction de décomposition thermochimique de l'acide sulfurique produit lors de la réaction d'électrolyse, moyennant quoi il se forme de l'eau, du dioxyde de soufre et de l'oxygène, l'eau et le dioxyde de soufre pouvant être réinjectés au niveau de l'unité d'électrolyse.

30

Plus spécifiquement, la réaction globale d'électrolyse peut se résumer par l'équation chimique suivante :



5 laquelle réaction peut se décomposer en deux demi-réactions se produisant respectivement à l'anode et à la cathode d'une cellule électrolytique, ces deux demi-réactions étant les suivantes :

10 -oxydation de SO_2 à l'anode selon l'équation :



-réduction des ions H^+ à la cathode selon l'équation suivante :



Comme mentionné ci-dessus, la réaction globale d'électrolyse est mise en œuvre, dans une unité d'électrolyse, qui peut s'organiser selon un système dit de « filtre-presse » ou encore selon un système dit de « pile à combustible à électrolyte solide ».

20 Selon le système dit de « filtre-presse », l'unité d'électrolyse se compose généralement d'un empilement de cadres verticaux qui délimitent des
25 chambres d'électrolyse alternativement anodiques et cathodiques, dans lesquelles des électrodes sont disposées verticalement. Des membranes à perméabilité sélective ou des diaphragmes perméables aux électrolytes peuvent être insérés entre les cadres,
30 pour séparer les chambres d'électrolyse, les réactions au niveau des chambres d'électrolyse et les transferts

de matière entre l'électrolyte et les surfaces actives des électrodes se déroulent par voie liquide. Le transfert de matière entre l'électrolyte en écoulement et la surface active des électrodes peuvent être
5 exacerbés par l'interposition d'une grille en matériau inerte, qui joue le rôle d'un promoteur de turbulence.

Les électrodes assurent généralement à la fois le rôle de conduction du courant électrique et de catalyseur des réactions électrochimiques.

10 Pour ce faire, elles peuvent être constituées d'un support conducteur massif plan (par exemple, en métal ou en carbone), sur lequel a été déposée une couche électroactive comprenant un catalyseur approprié, cette couche électroactive étant
15 classiquement déposée soit par dépôt électrochimique soit par dépôt en phase vapeur, tel que le dépôt CVD (CVD correspondant à l'abréviation désignant un dépôt chimique en phase vapeur).

Eu égard au caractère massif du support, la
20 surface active (correspondant à la surface de contact de l'électrode et de l'électrolyte au niveau de laquelle va se produire la réaction d'électrode) se révèle être proche de la surface géométrique du support.

25 En vue d'obtenir une surface active supérieure à la surface géométrique, il peut être envisagé d'utiliser une couche de surface rugueuse (par exemple, en noir de platine) déposée à la surface d'une électrode plane. Une autre solution peut consister à
30 utiliser, en lieu et place d'un support conducteur massif plan, un support déployé (par exemple, du type

grille) ou un support poreux conducteur de l'électricité, dans et sur lequel des particules de catalyseur sont déposées.

A titre d'exemples de techniques de dépôt déjà mises en œuvre avec des supports poreux pour l'électrooxydation du SO₂ en milieu sulfurique, on peut citer :

-le dépôt d'oxyde de palladium, PdO₂, ou de noir de platine sur des plaques poreuses en carbone (dont les pores présentent une taille de pores comprise entre 9 et 60 µm) par filtration sous vide d'une solution aqueuse comprenant l'oxyde de palladium ou le noir de carbone suivie d'un traitement thermique, moyennant quoi l'on obtient un dépôt de catalyseur allant de 1 à 450 mg/m² ;

-le dépôt de platine sur un tissu en carbone par imprégnation du tissu avec un mélange comprenant des particules de carbone, du catalyseur et un liant (par exemple, du polytétrafluoroéthylène) suivie d'un frittage en milieu réducteur (H₂) à 360°C.

Les supports poreux obtenus selon ces deux techniques se révèlent peu résistants, lorsqu'ils sont utilisés pour mettre en œuvre une électrolyse en milieu acide sulfurique, notamment dans un milieu soumis à un écoulement.

Selon le système dit « de pile à combustible à électrolyte solide », l'unité d'électrolyse se compose généralement d'un empilement de cellules élémentaires constituées chacune d'un assemblage électrode-membrane-électrode, la membrane de nature solide assurant la séparation entre deux

électrodes de signe opposée et jouant également le rôle d'électrolyte. Dans ce système, l'apport des réactifs n'est pas associé à un flux d'électrolyte, l'électrolyte étant intégré dans la membrane solide.

5 Les fonctions de transport de réactifs et de réaction électrochimiques sont assurées par deux parties distinctes, qui peuvent être les suivantes :

-pour le transport des réactifs, les canaux de distribution, se présentant, par exemple, sous forme de faisceaux parallèles ou de serpentins usinés à la surface de collecteur de courant, par exemple, en graphite, ces canaux étant en contact avec une face d'une électrode de l'assemblage électrode-membrane-électrode, laquelle face appartient à une couche de diffusion gazeuse de l'électrode qui va assurer le transport des réactifs vers la couche active de ladite électrode ;

-pour la réaction électrochimique, la couche active de l'électrode, comprenant le catalyseur, par exemple, du platine, à hauteur d'une teneur allant de 0,02 à 1 mg.cm⁻².

L'électrode se présente classiquement sous forme d'un support poreux imprégné par une couche de catalyseur, la partie non imprégnée constituant la couche de diffusion et la partie imprégnée constituant la couche active.

Ce type d'électrode peut être obtenu par les techniques suivantes :

-mélange de particules de carbone avec une solution contenant un sel de platine, moyennant quoi il se forme une suspension, suivi d'un séchage de la

suspension et d'un traitement thermique de réduction du sel de platine ;

-imprégnation par la technique dite d'humidité naissante (correspondant à l'abréviation IWI pour « Incipient Wetness Impregnation ») d'un support carboné poreux, par exemple, un support comportant des nanotubes de carbone.

Quel que soit le type d'électrolyseur envisagé, il ressort que, dès lors que l'on souhaite augmenter la surface d'échange électrochimique des électrodes, il est avantageux d'utiliser une électrode poreuse à surface spécifique élevée, et qui doit présenter, en outre, avantageusement les caractéristiques suivantes :

- une conductivité électrique importante ;
- une résistance à la corrosion, notamment vis-à-vis de conditions acides telles que celles rencontrées dans le cadre du cycle hybride soufre ;
- une surface spécifique importante ;
- une porosité ouverte permettant la circulation de fluides ; et
- une faible résistance à l'écoulement.

Les auteurs de la présente invention se sont proposé de mettre au point un procédé innovant de préparation d'une électrode poreuse à surface spécifique élevée permettant d'accéder à des électrodes présentant les caractéristiques susmentionnées, et ce, par exemple, pour une mise en œuvre impliquant l'écoulement d'une phase liquide à vitesse élevée.

Ils ont ainsi découvert qu'en associant un matériau de base spécifique et une technique de dépôt

d'élément catalytique spécifique, il est possible d'obtenir une électrode répondant aux critères susmentionnés en termes de conductivité électrique, de résistance à la corrosion, de surface spécifique, de
5 porosité et de résistance à l'écoulement.

EXPOSE DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention à trait à un procédé de préparation d'une électrode poreuse comprenant un
10 substrat poreux imprégné par des particules en un élément métallique catalytique comprenant les étapes suivantes :

-une étape d'imprégnation d'un substrat poreux en carbone vitreux réticulé par un précurseur
15 dudit élément métallique catalytique présent dans un fluide supercritique ;

-une étape de décomposition dudit précurseur dudit élément métallique catalytique, moyennant quoi il subsiste ledit élément métallique
20 catalytique.

Avant d'entrer plus en avant dans la description de cette invention, nous proposons les définitions suivantes.

Par fluide supercritique, on entend un
25 fluide qui est chauffé au-delà de sa température critique et qui est comprimé au-dessus de sa pression critique, la température critique et la pression critique étant fonction du fluide considéré.

Par élément métallique catalytique, on
30 entend un élément métallique à l'état d'oxydation 0

présentant des propriétés catalytiques appropriées en vue de la réaction qui doit se produire à l'électrode.

Ainsi, en engageant une étape d'imprégnation d'un substrat poreux en carbone vitreux réticulé par un précurseur d'élément métallique catalytique contenu dans un fluide supercritique suivie
5 d'une étape de décomposition dudit précurseur, les auteurs de la présente invention ont pu obtenir des électrodes conductrices de l'électricité, facilement percolables par des fluides (tel que l'acide sulfurique
10 concentré) présentant une grande surface active électrochimique uniformément répartie dans le volume de l'électrode et facilement accessible par des réactifs et, qui plus est, inertes chimiquement dans des
15 conditions acides.

Comme mentionné ci-dessus, le support poreux servant de base à l'étape d'imprégnation est un support en carbone vitreux réticulé, c'est-à-dire une mousse à porosité ouverte uniquement constituée de
20 carbone vitreux, le carbone vitreux réticulé étant également dénommé RVC (correspondant à l'abréviation anglo-saxonne « Reticulated vitrous carbon »). En outre, le carbone vitreux réticulé se caractérise classiquement par les propriétés suivantes :

25 -un volume de vides très élevé (par exemple, de l'ordre de 97%) ;

-une inertie chimique dans de larges gammes de températures ;

30 -une surface active élevée combinée à une forte rigidité ;

-une conductivité électrique élevée ; et

-une faible résistance à l'écoulement.

Le support poreux peut se présenter sous forme d'une pièce parallélépipédique ou sous une autre forme adaptée à la constitution d'une électrode.

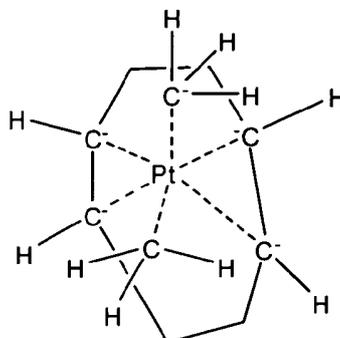
5 L'élément métallique catalytique peut être un élément métallique appartenant à la catégorie des métaux nobles, à savoir aux métaux choisis parmi l'or, l'argent, le platine, le rhénium, l'osmium, l'iridium et les mélanges de ceux-ci.

10 Tout particulièrement, l'élément métallique catalytique peut être choisi parmi l'argent et le platine, et de préférence, peut être le platine.

Le précurseur dudit élément métallique catalytique peut se présenter sous forme d'un composé
15 incluant l'élément métallique sous un degré d'oxydation différent de 0, apte après décomposition à laisser subsister l'élément métallique sous son degré d'oxydation 0.

Un tel précurseur peut être un complexe
20 organométallique, c'est-à-dire un édifice polyatomique dans lequel l'élément métallique est lié à un ou plusieurs ligands organiques via des liaisons dites de coordination.

A titre d'exemple, lorsque l'élément
25 métallique est l'élément platine, un précurseur de cet élément peut être le (1,5-cyclooctadiène)diméthylplatine(II) (connu également sous l'abréviation PtCOD), qui répond à la formule suivante :



les liaisons en pointillés indiquant les
5 liaisons de coordination.

D'autres précurseurs peuvent être des
composés organométalliques comportant, comme ligands,
des ligands acétonates, des ligands alkyles ou des
10 ligands allyles.

A titre d'exemples, on peut citer $Pt(hfac)_2$,
 $Pd(hfac)_2$, $Cu(hfac)_2$ (hfac signifiant le 1,1,1,5,5,5-
hexafluoroacétylacétonate), l'acétylacétonate de
platine (II), le chlorure de tétraamine platine (II),
15 le (triméthyl)méthylcyclopentadiénylplatine (IV).

Le fluide supercritique peut être du
dioxyde de carbone supercritique.

L'utilisation du fluide supercritique est
particulièrement avantageuse pour l'imprégnation du
20 support poreux, car les fluides supercritiques
combinent avantageusement certaines propriétés des gaz

et des liquides. En effet, leur diffusivité, leur viscosité (assimilable à celle d'un gaz) et leur faible tension de surface facilitent l'imprégnation et le mouillage des supports poreux et leur permet de
5 dissoudre efficacement les précurseurs d'élément métallique catalytique.

En sus du précurseur d'élément métallique catalytique et du fluide supercritique, l'étape d'imprégnation peut se dérouler, en présence d'un
10 solvant organique, tel qu'un solvant alcoolique (par exemple, l'isopropanol).

D'un point de vue concret, l'étape d'imprégnation peut consister à mettre directement le substrat en contact avec un milieu comprenant le
15 précurseur d'élément métallique catalytique, le fluide supercritique et éventuellement un solvant organique, pendant un temps d'imprégnation pouvant s'échelonner de 2 à 5 heures suivant le précurseur d'imprégnation choisi, et à une température et pression appropriées
20 pour maintenir le fluide à l'état supercritique.

Après l'étape d'imprégnation, le procédé de l'invention comprend une étape de décomposition du précurseur d'élément métallique catalytique, cette
25 étape de décomposition pouvant consister à chauffer le support ainsi imprégné à une température et pression efficaces pour obtenir la décomposition dudit précurseur, moyennant quoi il se forme l'élément métallique catalytique.

La température efficace peut s'échelonner
30 de 150 à 400°C.

La pression efficace peut s'échelonner de 300 à 500 bars.

A l'issue de cette étape de décomposition, le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, 5 une étape de refroidissement et de détente, soit en d'autres termes, une étape consistant à ramener le substrat à température et pression ambiantes (c'est-à-dire classiquement la température et la pression de l'atmosphère de la pièce dans laquelle se déroule le 10 procédé).

Grâce à l'alliance d'un substrat de base spécifique (un substrat en carbone vitreux réticulé) et d'une technique de dépôt impliquant un fluide supercritique, l'on obtient, à l'issue du procédé une 15 électrode poreuse comprenant un substrat poreux en carbone vitreux réticulé imprégné de particules en un élément métallique catalytique répondant aux spécificités suivantes :

-une électrode conductrice de l'électricité 20 et facilement percolable par un liquide, tel qu'une solution d'acide sulfurique concentré ;

-une électrode présentant une surface active importante ;

-une électrode présentant une répartition 25 uniforme des particules d'élément métallique catalytique dans son volume ;

-une électrode permettant d'assurer une distribution uniforme du ou des réactifs destinés à être contact avec celui-ci, même à fort débit ;

30 -une électrode inerte chimiquement dans des conditions acides.

Ainsi, comme déjà évoqué ci-dessus, les électrodes obtenues par le procédé de l'invention sont particulièrement adaptées pour entrer dans la constitution d'électrodes destinées à être utilisées dans des procédés électrochimiques nécessitant l'emploi d'un élément métallique en tant que catalyseur et se déroulant en phase liquide, par exemple, selon un fonctionnement continu.

C'est le cas notamment des procédés électrochimiques permettant l'obtention de dihydrogène, comme par exemple, l'électrolyse par oxydation du dioxyde de soufre impliquant l'utilisation d'acide sulfurique, cette électrolyse pouvant s'inscrire dans le cadre du cycle hybride-soufre.

Les électrodes poreuses obtenues conformément au procédé de l'invention peuvent être utilisées comme électrodes dans des dispositifs électrochimiques présentant une architecture du type filtre-presse, comme déjà définie ci-dessus, notamment dans le cas où ces dispositifs fonctionnent selon un régime turbulent des fluides.

Du fait des avantages inhérents aux électrodes poreuses obtenues conformément au procédé de l'invention, l'on ne rencontre plus les inconvénients de l'art antérieur dans ce type d'architecture, notamment lorsqu'elle met en œuvre des électrodes planes, qui ne permettent pas de démultiplier, de façon significative, la surface active électrochimique par rapport à la surface géométrique des électrodes et donc ne permettent pas d'augmenter, significativement, la

densité de courant délivré par les dispositifs comprenant ces électrodes.

Les électrodes poreuses obtenues conformément au procédé de l'invention peuvent être également parfaitement adaptées pour des dispositifs électrochimiques comprenant une architecture du type « pile à combustible à électrolyte polymère », dans laquelle chaque cellule unitaire est organisée selon une configuration d'assemblage électrode-membrane-électrode, avec la possibilité d'un fonctionnement à haut débit de liquide, sans qu'il y ait de phénomène de dégradation de l'électrode.

L'invention va être, à présent, décrit au regard des modes de réalisation particuliers, qui suivent, ces modes de réalisation étant fournis à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1A et 1B représentent un cliché obtenu par microscopie à balayage électronique (respectivement avec un agrandissement *500 et *60000) du substrat obtenu à l'issue de l'essai exposé à l'exemple 1.

La figure 2 représente une photographie du support obtenu à l'issue de l'essai exposé à l'exemple 1.

La figure 3 représente une photographie du support obtenu à l'issue de l'essai exposé à l'exemple 2.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Cette partie illustre deux modes de réalisation particuliers de l'invention :

-un mode où un précurseur de platine métallique est utilisé seul (Exemple 1) ; et

-un mode où un précurseur de platine métallique est utilisé en combinaison avec un solvant organique (Exemple 2).

10 Exemple 1

Dans cet exemple, il est utilisé :

-comme support de base, un échantillon en carbone vitreux réticulé présentant les dimensions suivantes : 2,5*2,5*0,635 mm et de qualité dite « 40 PPI » (c'est-à-dire présentant, environ, 40 pores par inch linéaire) ;

-comme précurseur d'élément métallique catalytique, le (1,5-cyclooctadiène)diméthylplatine(II) (connu sous l'abréviation PtCOD) ; et

20 -comme fluide supercritique, du dioxyde de carbone supercritique.

Dans un premier temps, du PtCOD (0,347 g) est directement dissous dans du CO₂ supercritique (0,1 kg).

25 Le dispositif d'imprégnation en milieu CO₂ supercritique comporte un autoclave et des moyens pour amener un fluide à l'état supercritique.

30 Le CO₂, en provenance d'une ligne de recyclage et/ou éventuellement d'une réserve de liquide de stockage (via un échangeur froid et une pompe

moyenne pression), pénètre dans un réservoir de liquéfaction à double enveloppe thermostatée.

Le CO₂ est ainsi liquéfié, pompé puis comprimé par l'intermédiaire d'une pompe haute pression
5 vers l'autoclave.

Avant d'être introduit dans l'autoclave, le CO₂ pompé est réchauffé dans un échangeur supercritique (à une température supérieure à la température critique du CO₂, soit 31,2°C).

10 L'introduction des précurseurs organométalliques se fait directement dans le réacteur, après introduction de l'échantillon en carbone vitreux réticulé.

L'étape d'imprégnation consiste à immerger
15 pendant 24 heures à 80°C sous 150 bars l'échantillon dans le milieu réactionnel (comprenant le CO₂ supercritique et les précurseurs).

A l'issue de l'étape d'imprégnation, un courant de CO₂, dans lequel sont solubilisés les
20 précurseurs n'ayant pas réagi, est évacué de l'autoclave et est ensuite envoyé vers des séparateurs de type cyclones en série.

Dans chacun des séparateurs se produit une séparation ou une démixtion, d'une part des précurseurs
25 n'ayant pas réagi, qui sont sous forme liquide, et d'autre part, du CO₂.

Les précurseurs n'ayant pas réagi sont soutirés à la base des séparateurs puis sont récupérés.

Le CO₂ issu de la séparation est épuré puis
30 renvoyé dans la réserve liquide pour être pompé à nouveau dans le circuit réactionnel.

Le dispositif comprenant également une chaîne de régulation de pression sous forme de capteurs et régulateurs de pression.

Le support ainsi imprégné est ensuite
5 soumis à un traitement thermique consistant à le porter à une température de 150°C pendant 6 heures sous 300 bars, à l'issue duquel le support est refroidi et soumis à une détente, de sorte à le ramener à la température et pression ambiantes.

10 La charge de platine de l'échantillon a été estimée, par pesée, à environ 80 mg.

L'échantillon obtenu est soumis ensuite à une analyse EDX, qui a permis de révéler que le platine se présente sous deux formes :

15 -des amas micrométriques de particules, dont la taille moyenne est voisine de 50 nm, ces amas étant uniformément répartis dans le squelette carboné, lesquels amas sont bien identifiables sur des clichés obtenus par microscopie à balayage électronique, tels
20 que ceux représentés sur les figures 1A et 1B ;

-en dehors de ces amas, un film de nanoparticules de platine sur le squelette carboné constituant un dépôt couvrant.

L'échantillon obtenu (dont une photographie
25 est représentée sur la figure 2) a été également soumis à des tests sous voltampérométrie cyclique, de sorte à estimer la surface active du platine.

Les tests ont été réalisés à température ambiante (environ 22°C) dans une cellule comportant
30 trois électrodes (l'échantillon en tant que tel, une contre-électrode et une électrode de référence), en

milieu acide sulfurique H_2SO_4 0,5 M non agité et non désaéré.

La contre-électrode est une grille de platine enroulée et l'électrode de référence est une
5 électrode au calomel saturé (ECS), le contact électrique avec l'échantillon étant réalisé au moyen d'une pince ressort.

Les test ont été menés entre 0,05-0,2 et 0,36 V/ECS à l'aide d'un potentiostat AUTOLAB
10 PGSTAT302, avec plusieurs vitesses de balayage en potentiel, comprises entre 10 mV/s et 100 mV/s. Des séries de 5, 10 et 30 balayages successifs ont été réalisées, chaque série démarrant par un temps d'équilibrage de l'électrode de travail constituée par
15 l'échantillon à 0,05-0,2 V/ECS pendant 5 secondes. Entre deux séries consécutives (réalisées le même jour), le système est laissé à l'abandon le temps de sauvegarde des résultats (quelques minutes).

Après immersion de l'échantillon dans la
20 cellule, plusieurs dizaines de balayage sont généralement nécessaires avant d'obtenir des courbes courant-potentiel superposables. On obtient alors une courbe présentant un large pic de désorption. Les courants liés aux effets capacitifs sont relativement
25 importants (jusqu'à 45% du courant maximum mesuré dans le cas des essais à 100 mV/s).

Une fois que l'allure de la réponse courant-potentiel n'évolue plus, on observe une décroissance plus ou moins marquée de l'intensité
30 maximale et de l'aire du pic (et donc de la surface active mesurée) entre les différents scans successifs.

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage en potentiel sur le courant maximum révèle que ce comportement traduit une limitation du processus d'adsorption par la diffusion du réactif dans la mousse imprégnée (l'électrolyte étant statique, compte tenu
5 que la cellule analytique n'est pas agitée).

Les surfaces actives mesurées sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Elles ont été calculées, dans chaque cas,
10 sur la base de la courbe moyenne courant-potentiel, en excluant systématiquement le premier cycle de balayage et, le cas échéant, la période supposée d'imprégnation de la mousse (au cours de laquelle la surface active obtenue augmente progressivement). Plus précisément,
15 elles sont déduites de l'aire du pic de désorption (déduction faite de la ligne de base liée au courant capacitif), en partant du principe que la charge électrique liée à l'adsorption d'une monocouche d'atomes d'hydrogène est de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

20 Dans le tableau ci-dessus, deux valeurs de surface active ont été reportées :

-une première valeur correspondant à la valeur moyenne ;

-une deuxième valeur (placée entre
25 parenthèses) correspondant à la valeur maximale (obtenue à partir de l'intégration de la première courbe intensité-potentielle seule).

Vitesse de balayage (en mV/s)	20	50	100
Surface spécifique (en cm ²)	69 (81)	78 (108)	62 (99)

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, il est utilisé :

- 5 -comme support de base, un échantillon en carbone vitreux réticulé présentant les dimensions suivantes : 2,5*2,5*0,635 mm et de qualité dite « 40 PPI » (c'est-à-dire présentant, environ, 40 pores par inch linéaire) ;
- 10 -comme précurseur d'élément métallique catalytique, le (1,5-cyclooctadiène)diméthylplatine(II) (connu sous l'abréviation PtCOD) ; et
- comme fluide supercritique, du dioxyde de carbone supercritique.

15 Dans un premier temps, le PtCOD (0,346 g) et l'isopropanol (35 mL) sont simultanément dissous dans le CO₂ supercritique (0,1 kg).

 Le dispositifs et les étapes d'imprégnation et de séchage sont identiques à ceux décrits pour
20 l'exemple 1.

 Après une étape d'imprégnation de 24 heures à 80°C, le support est ensuite soumis à un traitement thermique consistant à le porter à une température de 150°C pendant 6 heures sous 300 bars, à l'issue duquel
25 le support est refroidi et soumis à une détente, de sorte à le ramener à la température et pression ambiantes.

La charge de platine de l'échantillon a été estimée, par pesée, à environ 80 mg.

L'échantillon obtenu est soumis ensuite à une analyse EDX, qui a permis de révéler que le platine
5 se présente sous deux formes :

-des amas micrométriques de particules, dont la taille moyenne est voisine de 50 nm, ces amas étant uniformément répartis dans le squelette carboné ;
-en dehors de ces amas, un film de
10 nanoparticules de platine sur le squelette carboné constituant un dépôt couvrant.

L'échantillon obtenu (dont une photographie est représentée sur la figure 3) a été également soumis à des tests sous voltampérométrie cyclique, de sorte à
15 estimer la surface active du platine.

Les tests ont été réalisés à température ambiante (environ 22°C) dans une cellule comportant trois électrodes (l'échantillon en tant que tel, une contre-électrode et une électrode de référence), en
20 milieu acide sulfurique H₂SO₄ 0,5 M non agité et non désaéré.

La contre-électrode est une grille de platine enroulée et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), le contact
25 électrique avec l'échantillon étant réalisé au moyen d'une pince ressort.

Les test ont été menés entre 0,05-0,2 et 0,36 V/ECS à l'aide d'un potentiostat AUTOLAB PGSTAT302, avec plusieurs vitesses de balayage en
30 potentiel, comprises entre 10 mV/s et 100 mV/s. Des séries de 5, 10 et 30 balayages successifs ont été

réalisées, chaque série démarrant par un temps d'équilibrage de l'électrode de travail constituée par l'échantillon à 0,05-0,2 V/ECS pendant 5 secondes. Entre deux séries consécutives (réalisées le même
5 jour), le système est laissé à l'abandon le temps de sauvegarde des résultats (quelques minutes).

Après immersion de l'échantillon dans la cellule, plusieurs dizaines de balayage sont généralement nécessaires avant d'obtenir des courbes
10 courant-potentiel superposables. On obtient alors une courbe présentant un large pic de désorption. Les courants liés aux effets capacitifs sont relativement importants (jusqu'à 45% du courant maximum mesuré dans le cas des essais à 100 mV/s).

Une fois que l'allure de la réponse courant-potentiel n'évolue plus, on observe une décroissance plus ou moins marquée de l'intensité maximale et de l'aire du pic (et donc de la surface active mesurée) entre les différents scans successifs.
15 L'étude de l'influence de la vitesse de balayage en potentiel sur le courant maximum révèle que ce comportement traduit une limitation du processus d'adsorption par la diffusion du réactif dans la mousse imprégnée (l'électrolyte étant statique, compte tenu
20 que la cellule analytique n'est pas agitée).

Les surfaces actives mesurées sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Elles ont été calculées, dans chaque cas, sur la base de la courbe moyenne courant-potentiel, en
30 excluant systématiquement le premier cycle de balayage et, le cas échéant, la période supposée d'imprégnation

de la mousse (au cours de laquelle la surface active obtenue augmente progressivement). Plus précisément, elles sont déduites de l'aire du pic de désorption (déduction faite de la ligne de base liée au courant
5 capacitif), en partant du principe que la charge électrique liée à l'adsorption d'une monocouche d'atomes d'hydrogène est de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Dans le tableau ci-dessus, deux valeurs de surface active ont été reportées :

10 -une première valeur correspondant à la valeur moyenne ;

-une deuxième valeur (placée entre parenthèses) correspondant à la valeur maximale (obtenue à partir de l'intégration de la première
15 courbe intensité-potentielle seule).

Vitesse de balayage (en mV/s)	20	50	100
Surface spécifique (en cm^2)	119 (147)	164 (304)	123 (195)

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une électrode poreuse comprenant un substrat poreux imprégné par des particules en un élément métallique catalytique comprenant les étapes suivantes :

-une étape d'imprégnation d'un substrat poreux en carbone vitreux réticulé par un précurseur dudit élément métallique catalytique présent dans un fluide supercritique ;

-une étape de décomposition dudit précurseur dudit élément métallique catalytique, moyennant quoi il subsiste ledit élément métallique catalytique.

15

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément métallique catalytique est un élément métallique appartenant à la catégorie des métaux nobles.

20

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'élément métallique catalytique est choisi parmi l'or, l'argent, le platine, le rhénium, l'osmium, l'iridium et les mélanges de ceux-ci.

25

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément métallique catalytique est le platine.

30

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le précurseur

dudit élément métallique catalytique est un composé incluant l'élément métallique sous un degré d'oxydation différent de 0.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le précurseur dudit élément métallique catalytique est un complexe organométallique.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le précurseur dudit élément métallique catalytique est un complexe organométallique de platine.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le précurseur dudit élément métallique catalytique est le (1,5-cyclooctadiène)diméthylplatine(II).

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le fluide supercritique est le dioxyde de carbone supercritique.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'imprégnation est mise en œuvre en présence d'un solvant organique.

30 11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le solvant organique est le solvant alcoolique.

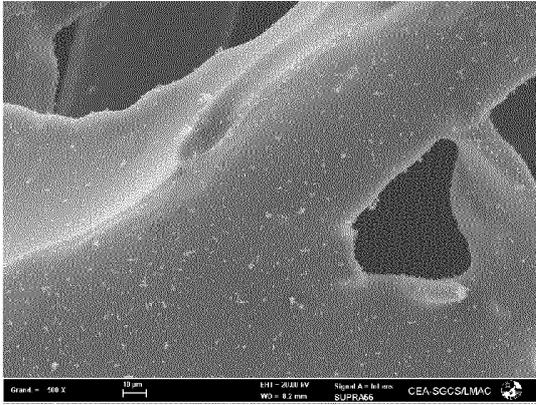


FIG. 1A

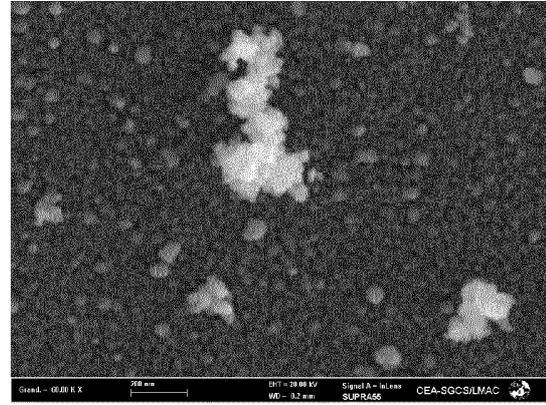


FIG. 1B

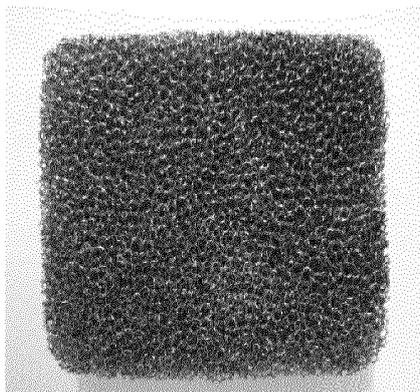


FIG. 2

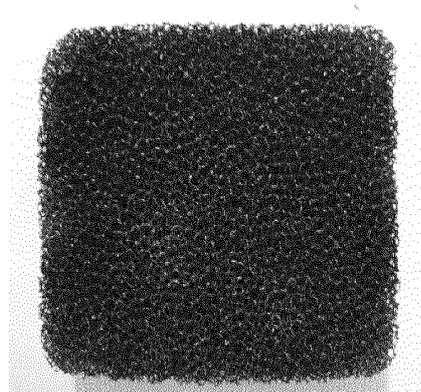


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/060813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. H01M4/90	H01M4/92	H01M4/88		
C25B11/12	C25B1/02	C25B11/04		
ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 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.		
Y	<p>CHENG T T ET AL: "Electrodeposition of mesoscopic Pt-Ru on reticulated vitreous carbon from reverse emulsions and microemulsions: Application to methanol electro-oxidation", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 19, 20 May 2006 (2006-05-20), pages 3904-3913, XP025168834, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.11.006 [retrieved on 2006-05-20] page 3904, paragraph 1 - page 3906, paragraph 2.2</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-11		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<p>* Special categories of cited documents :</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
14 September 2012	25/09/2012			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Crottaz, Olivier			

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060813

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/110822 A2 (AEROGEL COMPOSITE LLC [US]; DONG XING [US]; HARA HIROAKI S [US]) 19 October 2006 (2006-10-19) paragraphs [0013] - [0015], [0039], [0052] - [0056] -----	1-11
Y	CA 2 273 688 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; UNIV SHERBROOKE [CA]) 4 December 2000 (2000-12-04) page 2, line 5 - page 3, line 20 page 4, lines 1-18 -----	1-11
Y	US 2009/075157 A1 (PAK CHAN-HO [KR] ET AL) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraphs [0015], [0035] - [0038], [0045] - [0046], [0150] - [0157], [0224] - [0236] -----	1-11
A	WO 2005/069955 A2 (IDAHO RES FOUND [US]; WAI CHIEN M [US]; YE XIANG-RONG [US]; LIN YUEHE) 4 August 2005 (2005-08-04) page 3, line 16 - page 4, line 4 page 8, line 20 - page 10, line 33 page 12, lines 5-34 page 16, line 20 - page 17, line 4 page 27, line 1 - page 28, line 6 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060813

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006110822	A2	19-10-2006	NONE

CA 2273688	A1	04-12-2000	NONE

US 2009075157	A1	19-03-2009	KR 20070004696 A 09-01-2007
			US 2009075157 A1 19-03-2009
			WO 2006080702 A1 03-08-2006

WO 2005069955	A2	04-08-2005	US 2008220244 A1 11-09-2008
			WO 2005069955 A2 04-08-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060813

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/90 H01M4/92 H01M4/88 C25B1/02 C25B11/04 C25B11/12 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M 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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CHENG T T ET AL: "Electrodeposition of mesoscopic Pt-Ru on reticulated vitreous carbon from reverse emulsions and microemulsions: Application to methanol electro-oxidation", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 19, 20 mai 2006 (2006-05-20), pages 3904-3913, XP025168834, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.11.006 [extrait le 2006-05-20] page 3904, alinéa 1 - page 3906, alinéa 2.2 ----- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center;">14 septembre 2012</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">25/09/2012</p>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">Crottaz, Olivier</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060813

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>WO 2006/110822 A2 (AEROGEL COMPOSITE LLC [US]; DONG XING [US]; HARA HIROAKI S [US]) 19 octobre 2006 (2006-10-19) alinéas [0013] - [0015], [0039], [0052] - [0056]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
Y	<p>CA 2 273 688 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; UNIV SHERBROOKE [CA]) 4 décembre 2000 (2000-12-04) page 2, ligne 5 - page 3, ligne 20 page 4, ligne 1-18</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
Y	<p>US 2009/075157 A1 (PAK CHAN-HO [KR] ET AL) 19 mars 2009 (2009-03-19) alinéas [0015], [0035] - [0038], [0045] - [0046], [0150] - [0157], [0224] - [0236]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
A	<p>WO 2005/069955 A2 (IDAHO RES FOUND [US]; WAI CHIEN M [US]; YE XIANG-RONG [US]; LIN YUEHE) 4 août 2005 (2005-08-04) page 3, ligne 16 - page 4, ligne 4 page 8, ligne 20 - page 10, ligne 33 page 12, ligne 5-34 page 16, ligne 20 - page 17, ligne 4 page 27, ligne 1 - page 28, ligne 6</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060813

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006110822	A2	19-10-2006	AUCUN
CA 2273688	A1	04-12-2000	AUCUN
US 2009075157	A1	19-03-2009	KR 20070004696 A 09-01-2007 US 2009075157 A1 19-03-2009 WO 2006080702 A1 03-08-2006
WO 2005069955	A2	04-08-2005	US 2008220244 A1 11-09-2008 WO 2005069955 A2 04-08-2005