

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 50314 A1** (51) Cl. internationale : **H01M 4/00; H01M 4/12**

(43) Date de publication :
31.01.2022

(21) N° Dépôt :
50314

(22) Date de Dépôt :
17.07.2020

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT, 539 settat, settat, 26000 (MA)

(72) Inventeur(s) :
MIKOU Mohammed ; CHAKIK Fatima Ezzahra ; KADDAMI Mohammed

(74) Mandataire :
FAHLI Ahmed

(54) Titre : **Procédé de fabrication des cathodes à base d'un mélange des oxydes d'Aluminium et de Zinc pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline.**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication des cathodes pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline en utilisant l'énergie solaire. Les cathodes sont constituées des mélanges des oxydes des métaux de transition : Aluminium et Zinc purs. Le procédé de fabrication comprend une étape d'homogénéisation des poudres métalliques, préparées par un mélange de métaux de composition bien définie ; métal de base : Zinc et métal additif : Aluminium. Les poudres ainsi mélangées sont compressées pour obtenir des compacts de résistance suffisante pour qu'ils soient manipulables, et de formes proche de la forme finale des électrodes désirées. Après la compression, ces pièces métalliques subissent un traitement thermique sous atmosphère standard à une température bien définie et pendant une durée fixe. Les électrodes ainsi obtenues à faible coût présentent une certaine solidité, non consommable et très active vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline.

Titre :

Procédé de fabrication des cathodes à base d'un mélange des oxydes d'Aluminium et de Zinc pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline.

Abrégé :

La présente invention concerne un procédé de fabrication des cathodes pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline en utilisant l'énergie solaire. Les cathodes sont constituées des mélanges des oxydes des métaux de transition : Aluminium et Zinc purs.

Le procédé de fabrication comprend une étape d'homogénéisation des poudres métalliques, préparées par un mélange de métaux de composition bien définie ; métal de base : Zinc et métal additif : Aluminium. Les poudres ainsi mélangées sont compressées pour obtenir des compacts de résistance suffisante pour qu'ils soient manipulables, et de formes proche de la forme finale des électrodes désirées. Après la compression, ces pièces métalliques subissent un traitement thermique sous atmosphère standard à une température bien définie et pendant une durée fixe.

Les électrodes ainsi obtenues à faible coût présentent une certaine solidité, non consommable et très active vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline.

Description :

La production d'hydrogène par électrolyse d'eau couplée à une source d'énergie renouvelable constitue l'une des meilleures méthodes de production du gaz hydrogène propre et à haute pureté. La recherche et le développement des matériaux composant la cathode à haut rendement, électrode responsable de la production d'hydrogène dans une cellule d'électrolyse d'eau, s'avère nécessaire.

Jusqu'à présent plusieurs études ont été développées pour remplacer les métaux nobles et produire des électrodes aptes à être testés industriellement^{1,2,3}. Dans ce cadre, le présent travail vise à présenter la procédure d'élaboration des cathodes à partir des métaux moins chers, disponibles et qui représentent des caractéristiques spécifiques vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène par la technique d'électrolyse d'eau alcaline.

La production de l'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline est réalisée grâce à la mise en place d'un prototype expérimental à l'échelle du laboratoire. Le montage est composé principalement d'un générateur de tension continue alimenté par un panneau photovoltaïque pour exploiter l'énergie solaire et une cellule d'électrolyse d'eau contenant les éléments suivants : électrolyte, électrodes, tubes de collecte de gaz et thermostat de fixation de la température (voir Figure 1).

La préparation des cathodes est réalisée par la méthode de frittage. Les poudres métalliques d'Aluminium (pureté 99,5%) et de Zinc (pureté 99,8%), sont mélangées en proportions bien déterminées pour préparer des alliages binaires de masses fixes. L'homogénéité est assurée à l'aide d'un mortier. Ces poudres métalliques sont ensuite pressées sous une pression de 10 MPa et ce, durant 1 minute. Le moule utilisé pour réaliser le pressage de ces électrodes est fabriqué en acier. Ce moule est composé de trois pièces. Ces pièces permettent l'insertion de l'échantillon par pressage à l'intérieur du moule et offrent la facilité du démoulage de l'électrode (voir Figure 2). Une presse hydraulique manuelle de charge jusqu'à 25 MPa (*SCO – Tech / SCO Engineering GmbH*) est utilisée pour la compression des échantillons (Voir Figure 3).

Après la compression, les électrodes subissent une opération de frittage qui consiste à chauffer dans un four les pièces métalliques afin de les oxyder et de créer des liens métallurgiques entre les particules sans pour autant faire fondre l'alliage métallique, ni déformer la pièce.

Le traitement thermique des électrodes s'est effectué sous atmosphère standard dans un four tubulaire de *LENTON* (LTF 16/25/180), équipé d'un tube en alumine ($L = 900\text{mm}$; $\varnothing_{\text{int}} = 25\text{mm}$; $\varnothing_{\text{ext}} = 32\text{mm}$). La température et la durée de traitement thermique ont été fixées respectivement à 800°C et 2 heures. Les électrodes comprimées sont placées dans des nacelles en alumine, puis introduites dans le four. Le chauffage du four est réalisé en temps rapide jusqu'à la température de la consigne. La Figure 4 [Erreur! Source du renvoi introuvable.](#) présente les photos de ce four et les nacelles utilisées. Ce traitement thermique des électrodes a permis d'obtenir des cathodes solides. En effet, sous l'effet de la chaleur, les matériaux diffusent les uns dans les autres et les grains de poudre se lient de façon relativement solide. Les poudres ainsi traitées acquièrent une certaine cohésion et forment des plaques rectangulaires aptes à être testées pour la production d'hydrogène.

La caractérisation des phases chimiques de la cathode préparée à base des oxydes de Zinc et d'Aluminium, a été réalisée par analyse DRX. L'identification des phases obtenues a été établie au moyen du logiciel *High Score Plusversion 3.0^{e4}*. La Figure 5 montre le spectre de diffraction obtenu : ($\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$ (référence JCPDS 00-051-0037⁵), ZnAl_2O_4 (référence JCPDS 01-073-1961⁶), ZnO_2 PDF (référence JCPDS 00-013-0311⁷), Zn (référence JCPDS 00-001-1244⁸) et Al_2O_3 (référence JCPDS 00-001-1243⁹).

Des mesures expérimentales ont été réalisées pour évaluer l'activité des cathodes préparées à base des oxydes de Zinc et d'Aluminium vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène. Le tableau 1 montre les résultats obtenus en utilisant une cathode préparée à partir d'un mélange des métaux de départ : 95% de Zinc et 5% d'Aluminium (% massique) et une anode à base de Nickel pur. Ainsi, le suivi de la masse de la cathode après l'utilisation à l'hydrogène est illustré par le tableau 2. Les conditions de réaction sont :

- Temps de réaction : 4 minutes
- Type électrolyte : Na OH
- Concentration électrolyte : 20g/l
- Température de bain électrolytique : 25°C
- Distance entre les électrodes : 1.5cm
- Surfaces immergées des électrodes : 5cm^2

La cathode préparée à partir les poudres de Zinc pur et d'Aluminium pur et traitée sous atmosphère standard, est extrêmement active vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène.

La dégradation de cette cathode est négligeable en comparaison avec sa productibilité vis-à-vis la réaction de production d'hydrogène. Il est à noter que la durée d'utilisation de cette cathode dépasse 2700 minutes (45 heures).

Numérotations :

- 1 Générateur électrique.
- 2 Anode.
- 3 Cathode.
- 4 Tube de collecte d'O₂
- 5 Tube de collecte d'H₂
- 6 Thermostat
- 7 Coffre électrique
- 8 Panneau photovoltaïque
- 9 Poinçon de compactage de poudre métallique
- 10 Poinçon de remplissage de la matrice
- 11 Poinçon d'éjection de la pièce
- 12 Support de travail
- 13 Tube en alumine
- 14 Four (T max 1600°C)
- 15 Nacelle en alumine

Références:

1. ENYO, M. Amorphous Ni-Ti And Ni-Zr Alloys For Water Electrolysis Cathode Materials. *Chem. Society Jpn.* (1983).
2. De Souza, R. F., Loget, G., Padilha, J. C., Martini, E. M. A. & De Souza, M. O. Molybdenum Electrodes For Hydrogen Production By Water Electrolysis Using Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochem. Commun.* 10, 1673–1675 (2008).
3. Suffredini, H. B., Cerne, J. L., Crnkovic, F. C., Machado, S. A. S. & Avaca, L. A. Recent Developments In Electrode Materials For Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 25, 415–423 (2000).
4. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U. & Nénert, G. The Highscore Suite. *Powder Diff.* 760, 13–18 (2014).
5. Baird, T. Et Al. Mixed Co–Zn–Al Oxides As Absorbents For Low-Temperature Gas Desulfurisation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91, 3219–3230 (1995).
6. Passerini, L. *Ricerca Sugli Spinelli. II. I Composti. CuAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 .* *Gazz Chim Ital* 60, 389–399 (1930).
7. Vannerberg, N. G. Formation And Structure Of Zinc Peroxide. *Ark. KEMI* 14, 119–124 (1959).
8. Hull, A. W. X-Ray Crystal Analysis Of Thirteen Common Metals. *Phys. Rev.* 17, 571–588 (1921).
9. Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. & Frevel, L. K. Chemical Analysis By X-Ray Diffraction. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 457–512 (1938).

Revendications :

1. Cathode (électrode) apte à être utilisée pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolyte liquide alcaline, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée par un procédé de fabrication comprenant les étapes suivantes :
 - a) L'homogénéisation d'un mélange de poudres métalliques de granulométrie très fine.
 - b) La compression du mélange obtenu à l'étape a) à l'aide du moule de compactage décrit dans la figure 2 en utilisant une presse hydraulique manuelle.
 - c) Le traitement thermique sous atmosphère standard de la pièce compactée à l'étape b).
 - d) Le refroidissement de la pièce compactée obtenues à l'étape c).
2. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le procédé comprend en outre une étape de pesage des poudres métalliques avant l'étape a).
3. Cathode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que elle est apte à être utilisée pour l'électrolyse de l'eau en milieu électrolyte liquide alcalin et en ce que les métaux utilisés sont des métaux de transition.
4. Cathode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le Zinc constitue l'élément principal et l'Aluminium est l'élément additif.
5. Cathode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pourcentage massique du Zinc utilisé au départ est 95% et le pourcentage massique de l'Aluminium utilisé au départ est 5%.
6. Cathode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les métaux Zinc et Aluminium utilisés sont sous forme de poudres fines. Pour le Zinc le diamètre des particules est $<10 \mu\text{m}$ et pour l'Aluminium la granulométrie de la poudre est -200 mesh.
7. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape b) du procédé de fabrication consiste à presser les poudres métalliques bien homogénéiser sous une pression de 10MPa et ce, durant 1 minute à pression atmosphérique.
8. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape c) du procédé de fabrication (le frittage) consiste à chauffer le four jusqu'à la température de la consigne avant d'introduire l'alliage comprimé.

9. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape c) du procédé de fabrication est réalisée à température fixe (consigne) : 800°C.
10. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape c) du procédé de fabrication est réalisée à atmosphère standard.
11. Cathode selon la revendication 7, est traitée thermiquement dans le four à 800°C pendant 2 heures.
12. Cathode selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'étape d) du procédé de fabrication consiste à réaliser un refroidissement automatique du four jusqu'à la température ambiante.

Figures :

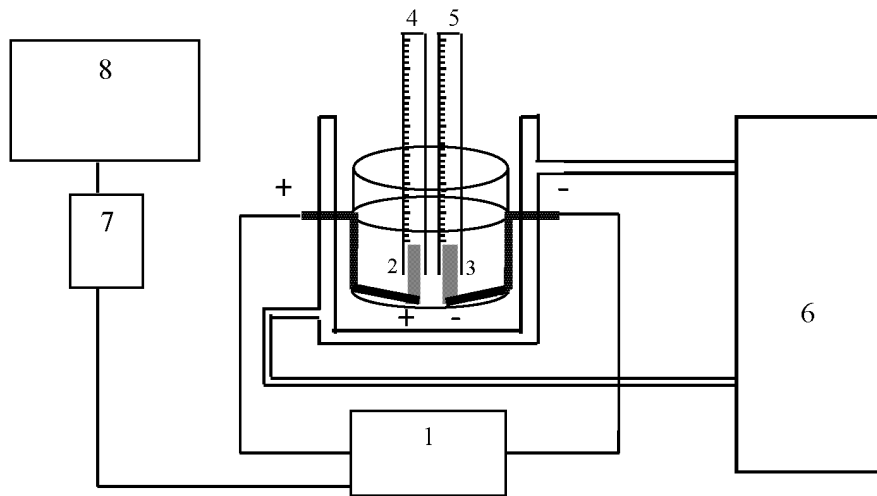


Figure 1 : Prototype expérimental de production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline en utilisant l'énergie solaire.

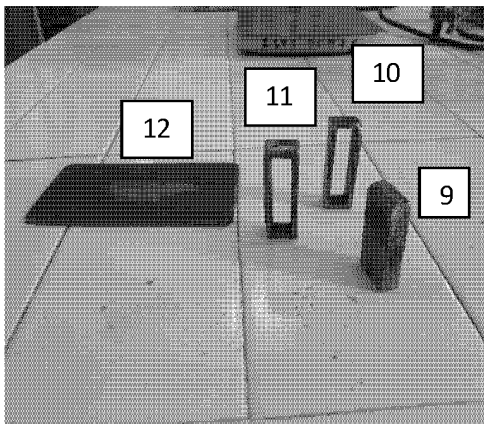


Figure 2 : Moule en acier utilisé pour réaliser le pressage des cathodes.

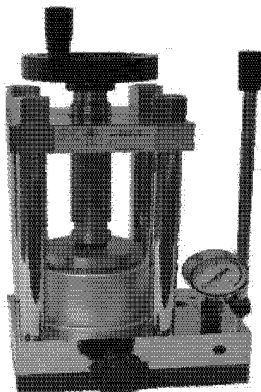


Figure 3 : Presse hydraulique manuelle utilisée pour la compression des cathodes.

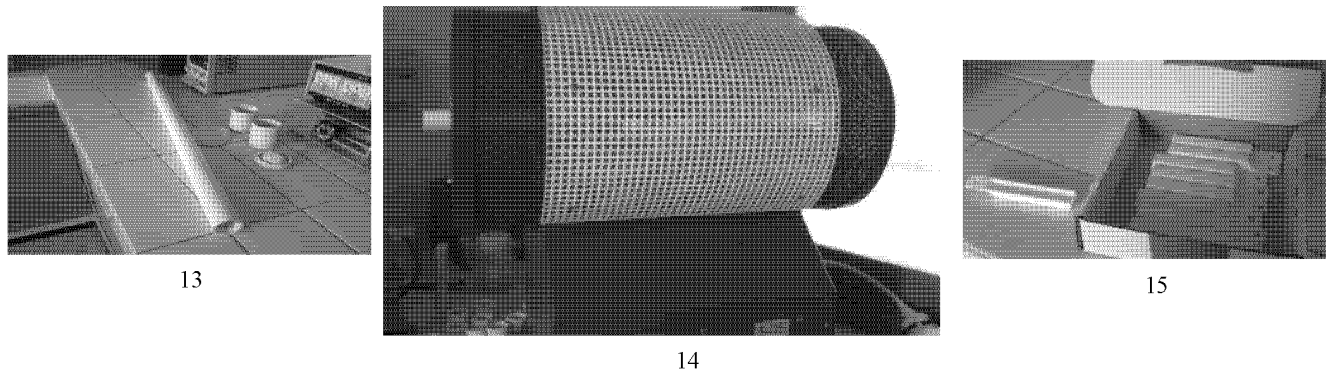


Figure 4 : Four tubulaire et nacelles utilisées pour réaliser le traitement thermique des cathodes.

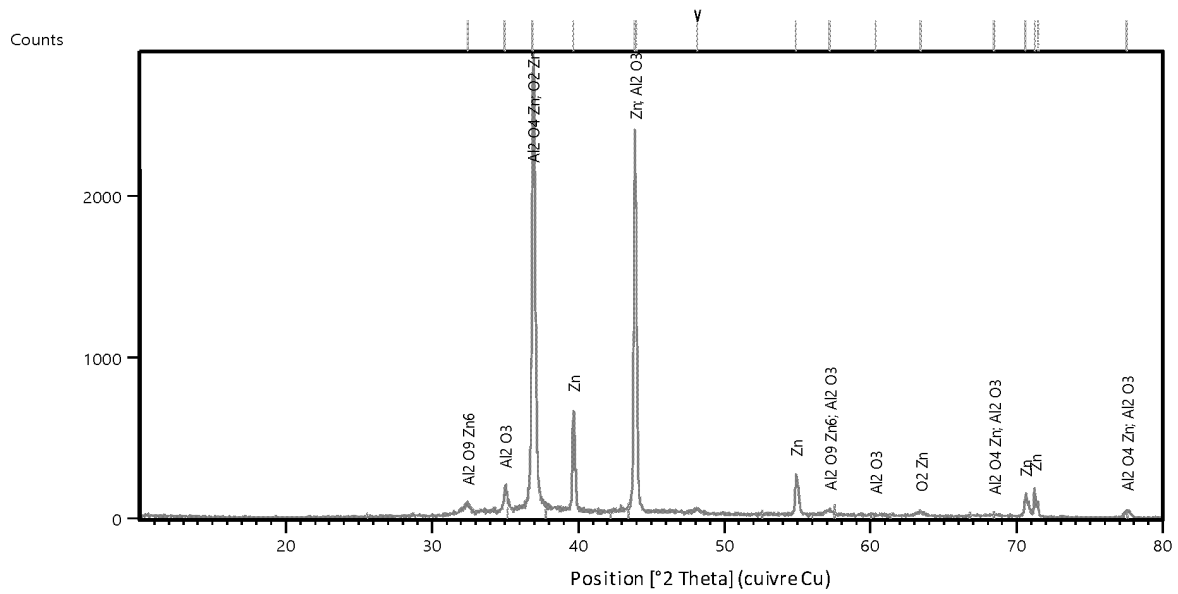


Figure 5 : Diffractogramme de rayon X de la cathode à base d'un mélange d'oxyde de Zinc et d'Aluminium.

Tableaux :**Tableau 1 :** Volumes d'hydrogène mesurés à 5Volts pendant 4 minutes de réaction et rendements calculés pour la cathode préparée à base des oxydes de Zinc et d'Aluminium

Ampérage d'entrée	Volume en ml/4min	Rendement %
0.2Amps	6,2	98,57
0.25Amps	7,6	99,89
0.3Amps	9,4	98,57
0.35Amps	9,8	95,76
0.4Amps	11,6	95,29
0.45Amps	13	97,81
0.5Amps	13,4	99,34

Tableau 2 : Suivi de la masse de la cathode préparée à base des oxydes de Zinc et d'Aluminium après son utilisation à l'hydrogène

Composition	Masse après 800°C	Masse après 1 ^{ere} utilisation*	Masse après 2 ^{eme} utilisation*	Masse après 3 ^{eme} utilisation*	Masse après 4 ^{eme} utilisation*
Zn95%Al5%	1.3737g	1.3735g	1.3733g	1.3733g	1.3732g

*Après 672 minutes de fonctionnement.

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 50314	Date de dépôt : 17/07/2020
Déposant : UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT	
Intitulé de l'invention : Procédé de fabrication des cathodes à base d'un mélange des oxydes d'Aluminium et de Zinc pour la production d'hydrogène par électrolyse d'eau alcaline.	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 28/09/2021
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
5 Pages
- Revendications
12
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01M4/00, H01M4/12

CPC : Y02E60/10

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	CN104319380, SICHUAN HOPE READY NEW ENERGY COMPANY, 2015-01-28	1-2
A		3-12
A	TW201417385A (B) • 2014-05-01 • INER AEC EXECUTIVE YUAN [TW]	1-12

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 3-12 Revendications 1-2	Oui Non
Activité inventive	Revendications 3-12 Revendications 1-2	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-12 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN104319380

D2 : TW201417385A (B)

1. Nouveauté

Le document D1 divulgue un procédé d'élaboration d'une électrode à partir de particules fines comprenant les étapes de compression, traitement thermique et refroidissement. L'étape d'homogénéisation est implicitement divulguée dans D1 puisqu'il s'agit de particules fines.

L'objet des revendications 1-2 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 3-12. Par conséquent, l'objet des revendications 3-12 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 3, divulgue un procédé d'élaboration d'une électrode à partir de particules fines comprenant les étapes de compression, traitement thermique et refroidissement. L'étape d'homogénéisation est implicitement divulguée dans D1 puisqu'il s'agit de particules fines.

L'objet de la revendication 3 diffère de D1 en ce que les métaux utilisés sont des métaux de transition.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé alternatif d'élaboration d'électrode.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, étant donné que l'homme de métier ne trouve aucune incitation des documents D1-D2 seuls ou combinés lui permettant d'utiliser des métaux de transition dans l'élaboration de l'électrode selon le procédé revendiqué, et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

Ainsi, l'objet de la revendication 3 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 4-12 implique, lui également, une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.