

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 67140 B1** (51) Cl. internationale : **C25B 1/04**
- (43) Date de publication : **30.09.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **67140**
- (22) Date de Dépôt : **05.11.2021**
- (71) Demandeur(s) :
- **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Delegación Institucional del CSIC en Andalucía y Extremadura Avenida de María Luisa S/N 41013 Sevilla (ES)**
 - **Universidad de Castilla La Mancha, Edf. José Prat Plaza de la Universidad nº 2 02071 Albacet (ES)**
 - **Fundacion Domingo Martinez, c/ Gamazo numero 9 6ºA 47004 Valladolid (ES)**
- (72) Inventeur(s) : **Yubero Valencia, Francisco ; Rodríguez González-Elipe, Agustín ; Gil Rostra, Jorge ; Espinos Manzorro, Juan Pedro ; López-Fernández, Ester ; De Lucas Consuegra, Antonio ; Gómez Sacedon, Celia**
- (74) Mandataire : **H&H IP LAW**
- (86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation :21383006.0

-
- (54) Titre : **ÉLECTRODE ÉLECTROCATALYSEUR EN ALLIAGE MÉTALLIQUE À COUCHES SANS IONOMÈRES POREUX**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un nouveau type d'électrocatalyseur à incorporer comme partie des électrodes, anode et cathode, dans les électrolyseurs d'eau destinés à la production d'hydrogène par la séparation électrochimique de l'eau en oxygène et hydrogène. L'électrocatalyseur est caractérisé par une structure en couches et poreuse qui offre une performance élevée vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'oxygène en l'absence d'ionomère ajouté. L'objet de l'invention s'inscrit dans le domaine de l'énergie.

EP4177379/ 21383006.0

REVENDICATIONS

1. Électrode électrocatalyseur a couches comprenant

- une couche de diffusion de gaz macroporeuse et un substrat de matériau collecteur de courant dans la plage d'épaisseur de 0,05 à 1,0 mm ; et
- un électrocatalyseur d'une épaisseur équivalente entre 0,05 μm et 5 μm , dans lequel ladite couche d'électrocatalyseur comprend une première et une seconde surface, dans lequel la première surface est en contact avec la surface du substrat, et dans lequel la seconde surface est opposée à la première surface dans la direction définie par l'épaisseur de la couche électrocatalytique;

caractérisé parce que

le substrat est choisi parmi le papier carbone, l'acier inoxydable ou le nickel, dans lesquels le papier carbone, l'acier inoxydable et le nickel se présentent sous la forme de microfibrilles, d'une éponge ou d'une structure en forme de maille;

dans lequel la couche d'électrocatalyseur comprend un alliage de NiFe avec une valeur moyenne comprise entre 0,5 % et 30 % en poids de Fe dans l'alliage, dans lequel la composition d'alliage de NiFe de la première surface de la couche d'électrocatalyseur est comprise entre 0,5 % et 2 % en poids de Fe dans l'alliage, et la composition d'alliage de NiFe de la couche d'électrocatalyseur au niveau de la seconde surface est comprise entre 12 % et 30 % en poids de Fe dans l'alliage;

dans lequel la couche d'électrocatalyseur a une surface active électrochimique spécifique comprise entre 1 et 100 cm^2/mg par rapport à la réaction de dégagement d'oxygène exprimée en surface par unité de charge de catalyseur déterminée à partir des tracés de Nyquist des systèmes d'électrodes au moyen d'une mesure par spectroscopie d'impédance électrique;

dans lequel la couche d'électrocatalyseur est une couche mésoporeuse avec une porosité totale comprise entre 20 % et 50 % mesurée par isotherme d'adsorption de gaz Kr et avec une taille de pore variant entre 2 et 100 nm déterminée par quantification directe sur des images de microscopie électronique à balayage des films.

2. Électrode d'électrocatalyseur a couches selon la revendication 1, dans laquelle le substrat macroporeux en tant que couche de diffusion de gaz de support et collecteur de courant est du nickel ayant la forme d'une structure en forme de maille.

EP4177379/ 21383006.0

3. Électrode d'électrocatalyseur à couches selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle la stœchiométrie de l'alliage dans la couche d'électrocatalyseur a une composition homogène de la première surface à la seconde surface; ou dans laquelle la stœchiométrie de l'alliage dans la couche d'électrocatalyseur a un gradient de composition linéaire du pourcentage en poids de Fe dans l'alliage dans la direction de l'épaisseur de la couche de la première surface en contact avec le substrat GDL à la seconde surface à l'extérieur des zones externes.

4. Électrode d'électrocatalyseur à couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'alliage de NiFe a une valeur moyenne comprise entre 8 % et 12 % en poids de Fe dans l'alliage.

5. Électrode d'électrocatalyseur à couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la composition d'alliage NiFe de la première surface de la couche d'électrocatalyseur est comprise entre 0, 1 % et 2 % en poids de Fe dans l'alliage, et au niveau de la seconde zone externe est comprise entre 10 % et 20 % en poids de Fe dans l'alliage.

6. Électrode d'électrocatalyseur à couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la porosité de la couche d'électrocatalyseur a une porosité constante sur toute l'épaisseur de la couche avec une valeur comprise entre 20 et 50 % du volume total de la couche ; ou dans laquelle la porosité dans la couche d'électrocatalyseur varie linéairement de la première surface à la seconde surface.

7. Électrode électrocatalyseur à couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la seconde surface de l'électrocatalyseur comprend en outre une couche d'un composé $\text{Ni(Fe)O}_x\text{H}_y$.

8. Un procédé pour obtenir l'électrode d'électrocatalyseur à couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé parce qu'il comprend les étapes suivantes

a) placer une couche de diffusion de gaz macroporeuse et un substrat de matériau collecteur de courant choisi parmi le papier carbone, l'acier inoxydable ou le nickel, dans lequel le papier carbone, l'acier inoxydable et le nickel se présentent sous la forme de microfibrilles, d'une éponge ou d'une structure de type maille en tant que substrat dans un support d'une chambre à vide d'un appareil de dépôt par pulvérisation cathodique à magnétron;

EP4177379/ 21383006.0

b) placer du nickel et du fer comme cible ou cibles, ou une cible en alliage NiFe dans la tête de pulvérisation magnétron située dans l'appareil de dépôt de l'étape (a), dans lequel la cible a une forme choisie parmi un disque, un cercle, un carré, un cylindre et un rectangle, et dans lequel la distance entre la cible et le substrat est comprise entre 2 cm et 30 cm et dans lequel la normale à la surface du substrat est située à un angle d'au moins 70° par rapport à la normale à la surface de la cible au niveau de la piste de course formée sur sa surface en raison de la pulvérisation dans une configuration MS-OAD;

c) faire le vide dans la chambre de l'étape (b) jusqu'à ce qu'une pression de base de $4 \cdot 10^{-6}$ mbar ou moins soit atteinte, introduire du gaz Ar à un débit compris entre 20 et 40 centimètres cubes standard par minute et une pression de procédure de 5-103 mbar et allumer le plasma magnétron en appliquant une puissance CC pulsée comprise entre 50 W et 3000 W et une fréquence comprise entre 80 et 200 kHz à la cible pendant que le support tourne à une vitesse de rotation comprise entre 1 et 10 tours par minute, ce par quoi une couche de l'électrode d'électrocatalyseur NiFe est déposée;

et éventuellement

d) déposer ou générer sur l'électrode électrocatalyseur à couches obtenue à l'étape (c) une couche de composé Ni(Fe)OxHy par une technique sélectionnée parmi MSOAD ou par cyclage électrochimique de l'électrode.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la ou les cibles nickel/fer sont un nickel de forme choisie parmi le disque, le carré, le cylindre et le rectangle, plus préférentiellement de forme circulaire de diamètre compris entre 50 et 100 mm avec des bandes de fer de largeur comprise entre 1 mm et 2 mm et d'épaisseur comprise entre 0,2 et 0,3 mm, enroulées axialement sur la surface du disque.

10. Ensemble d'électrodes métalliques caractérisé parce qu'il comprend deux électrodes, au moins une desdites électrodes est l'électrode d'électrocatalyseur à couches décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

11. Un ensemble d'électrodes métalliques selon la revendication 10, dans lequel

- l'une des électrodes est l'électrode d'électrocatalyseur à couches, et elle convient pour agir comme une anode ; et
- la deuxième électrode est une couche de Ni poreuse agissant en tant qu'électrocatalyseurs et déposée selon la même procédure MS-OAD sur une autre couche de diffusion de gaz de support et un matériau collecteur de courant approprié pour agir en tant que cathode ;

EP4177379/ 21383006.0

dans lequel l'assemblage entre anode et cathode est réalisé par une membrane échangeuse d'anions et les électrodes sont connectées a un circuit électrique externe appliquant la différence de tension souhaitée entre anode et cathode, généralement de 1,5 à 2,5 V

12. Electrolyseur AEMWE caractérisé parce qu'il comprend un empilement d'au moins deux unités MEA selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 connectées électriquement en série dans un système compact.

13. Electrolyseur AEMWE selon la revendication 12, dans lequel comprend en outre un empilement de plus de cinq MEA agencés dans un système compact de manière à ce que les électrodes soient électriquement connectées en série et que l'électrolyte circule en parallèle à travers les différents compartiments d'anode et de cathode et que les gaz soient libérés séparément a travers les tubulures d'entrée et de sortie.

14. Méthode de production d'hydrogène caractérisé parce que qu'il comprend les étapes suivantes

- i. alimenter l'électrolyseur d'électrolyse de l'eau a membrane échangeuse d'ions décrite dans l'une quelconque des revendications 10 ou 11 avec une solution de KOH entre 0, 1 M et 4 M a une température comprise entre 40 °c et 85 °C, de préférence la température à l'étape i) est comprise entre 60 et 80e;
- ii. appliquer une tension de polarisation comprise entre 1,8 V et 2,2 V à chacune des cellules unitaires d'électrodes métalliques, électriquement connectées en série dans l'empilement.

15. Utilisation de l'électrode d'électrocatalyseur a couches selon l'une une quelconque des revendications 1 a 7 comme anode dans des électrolyseurs à eau.