



(51) Classification internationale des brevets :
F03G 7/00 (2006.01) *B01D 61/42* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *H01M 8/22* (2006.01)
B01D 61/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052442

(22) Date de dépôt international :
14 octobre 2013 (14.10.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1259847 16 octobre 2012 (16.10.2012) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-
69622 Villeurbanne Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 Rue
Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **BOCQUET, Lyderic**; 18 Bis Rue De La
Caille, F-69003 Lyon (FR). **BIANCE, Anne-laure**; 23
Rue Charles Richard, F-69003 Lyon (FR). **PONCHA-
RAL, Philippe**; 2 rue du Béal, F-69380 Chazay D'azergues
(FR). **SIRIA, Alessandro**; 2 Rue Gabillot, F-69003 Lyon
(FR).

(74) Mandataires : **SARLIN, Laure** et al.; Cabinet Beau De
Loménie, 51 Avenue Jean Jaurès, BP 7073, F-69301 Lyon
Cedex 07 (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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.

(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,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING ENERGY

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'ENERGIE

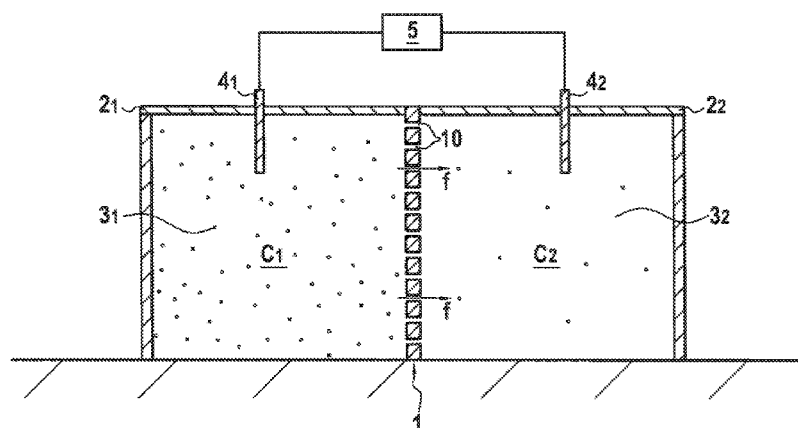


FIG.1

(57) Abstract : The present invention concerns a device for producing electrical energy comprising two cells intended to contain two solutions of different concentrations of at least one solute and separated by at least one separation membrane in which channels are arranged, each of the cells being provided with an electrode intended to be in contact with the solution that said cell will contain, characterised in that the walls of the channels consist of a material chosen from boron nitride, carbon doped with boron, boron nitride doped with carbon, or any other mixture of the elements boron, carbon and nitrogen, and a method for producing electrical energy that implements such a device.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un dispositif pour la production d'énergie électrique comprenant deux cellules desti-
nées à contenir deux solutions de concentration différente en au moins un soluté et séparées par au moins

[Suite sur la page suivante]





Publiée :

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

une membrane de séparation dans laquelle sont aménagés des canaux, chacune des cellules étant équipée d'une électrode destinée à être en contact avec la solution que contiendra ladite cellule, caractérisé en ce que les parois des canaux sont constituées d'un matériau choisi parmi le nitrure de bore, le carbone dopé avec du bore, le nitrure de bore dopé avec du carbone, ou tout autre mélange des éléments bore, carbone et azote, ainsi qu'un procédé de production d'énergie électrique mettant en œuvre un tel dispositif.

PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'ENERGIE

La présente invention concerne le domaine technique de la production d'énergie. Plus précisément, la présente invention concerne un procédé et un dispositif de production d'énergie électrique, à partir d'un gradient de concentration mettant en œuvre une membrane particulière.

Différents travaux ont étudié différentes approches tentant d'exploiter les phénomènes d'osmose et d'électrodialyse pour tenter de récupérer l'énergie générée par des gradients de concentration ou des gradients salins. Pour cela, deux solutions de concentrations différentes en un sel ou soluté sont disposées de part et d'autre d'une membrane. Le gradient de concentration entraîne la diffusion de l'une des solutions à travers la membrane, ce qui peut conduire à de la création d'énergie. On peut notamment se référer aux travaux J. C. Fair *et al.*, The Journal of Chemical Physics, 54(8), 3307-3316, 1971, Jan W. Post *et al.*, Environ Sci. Technol. 2008, 42, 5785-5790, 2008 et Bruce E. Logan *et al.*, Nature, 488, 313-319, 2012) qui ont étudié l'électrodialyse inverse (RED). Des membranes de type polymérique, notamment de polyamide ou de cellulose-acétate ont été utilisées pour ce type d'applications. Il a également été envisagé d'utiliser des membranes comportant des canaux dont la surface est de nature inorganique, ce qui, lorsque ces derniers sont remplis avec une solution aqueuse, entraîne une ionisation de surface, une adsorption d'ions et une dissolution d'ions (Dong-Kwon Kim *et al.*, Microfluid nanofluid, 9, 1215-1224, 2010). Malheureusement, la production d'énergie avec les dispositifs proposés restent jusqu'à aujourd'hui limitée à quelques Watts par mètre carré de membrane, ce qui n'est pas exploitable concrètement. Par exemple, l'utilisation de membrane en silice présentant des nanocanaux n'a pas permis d'obtenir des résultats supérieurs à ce qui était obtenu avec des membranes polymériques (Dong-Kwon Kim *et al.*, Microfluid nanofluid, 9, 1215-1224, 2010).

Dans ce contexte, la présente invention se propose de fournir un nouveau dispositif et un nouveau procédé adaptés à la production d'énergie électrique qui soient non polluants, faciles à mettre en œuvre, relativement

économiques et qui offrent de nombreuses possibilités de production d'énergie renouvelable.

Un autre des objectifs de la présente invention est de fournir un procédé et un dispositif qui pourraient être plus performants, en termes de
5 densité d'énergie créée notamment.

Ainsi, la présente invention a pour objet un dispositif pour la production d'énergie électrique comprenant deux cellules destinées à contenir deux solutions de concentration différente en au moins un soluté et séparées par au moins une membrane de séparation dans laquelle sont aménagés des
10 canaux, chacune des cellules étant équipée d'une électrode destinée à être en contact avec la solution que contiendra ladite cellule, caractérisé en ce que les parois internes des canaux sont constituées d'un matériau choisi parmi le nitrure de bore, le carbone dopé avec du bore, le nitrure de bore dopé avec du carbone, ou tout autre mélange des éléments bore, carbone et
15 azote. Dans le cadre de l'invention, le nitrure de bore est le matériau préféré pour constituer les parois des canaux de passage pour la solution.

L'invention a également pour objet un procédé de production d'énergie électrique utilisant un dispositif selon l'invention, dans lequel une première solution est placée dans l'une des cellules, de manière à ce que l'électrode
20 dont elle est équipée soit en contact avec cette première solution, et une deuxième solution présentant une concentration en au moins un soluté différente de celle de la première solution est placée dans l'autre cellule, de manière à ce que l'électrode dont elle est équipée soit en contact avec cette deuxième solution et dans lequel l'énergie électrique produite entre les deux
25 électrodes est récupérée.

Les dispositifs et procédés selon l'invention vont être exposés de manière plus détaillée dans la description qui va suivre en référence aux **Figures 1 à 3** annexées qui illustrent des exemples de dispositif selon l'invention.

30 Les **Figures 1 et 3** sont des vues schématiques en coupe de dispositifs selon l'invention

La **Figure 2** est une vue schématique partielle en coupe d'une membrane pouvant être utilisée.

La **Figure 1** présente schématiquement un exemple de dispositif selon l'invention comprenant deux cellules **2₁** et **2₂** séparées par une membrane **1**.
5 Chaque cellule contient une solution **3₁** et **3₂** dans laquelle trempe une électrode **4₁** et **4₂**. Dans l'exemple illustré, les électrodes sont partiellement immergées dans les solutions, mais il pourrait aussi bien être prévu que les électrodes se présentent sous la forme de plaque positionnée contre, ou constituant au moins en partie une paroi de cellule. Dans le cadre de
10 l'invention, la membrane **1** séparant les deux cellules **2₁** et **2₂** constitue une paroi de séparation entre les deux solutions **3₁** et **3₂**, placée entre les deux cellules **2₁** et **2₂**, mais des passages **10** y sont aménagés pour permettre la diffusion d'une solution d'une cellule à l'autre. En effet, la différence de concentration en au moins un des solutés dissouts dans au moins l'une des
15 solutions provoque une différence de pression osmotique qui engendre un déplacement d'une des solutions à travers la membrane. Dans l'exemple illustré, la solution **3₁** présente une concentration **C₁** en un soluté supérieure à la concentration **C₂** du même soluté dans la solution **3₂**. Il se crée ainsi un flux **f** de solution de la cellule **2₁** vers la cellule **2₂**. Cette différence de
20 concentration crée une énergie électrique, notamment sous la forme d'un courant, généré par osmose à travers les canaux de diffusion. Le phénomène utilisé est connu sous le nom d'électrodialyse inverse (J. C. Fair *et al.*, 1971 *supra*, Jan W. Post *et al.*, 2008 *supra* et Bruce E. Logan *et al.*, 2012 *supra*).

Du fait du choix du matériau constituant les parois des canaux de
25 passage pour la solution, lorsque ces derniers sont remplis de solution, et en particulier d'une solution aqueuse, des charges sont créées sur les parois des canaux qui vont être entraînées avec la solution, permettant ainsi la génération d'une énergie électrique particulièrement élevée entre les deux électrodes. Il était totalement imprévisible que le choix de canaux délimités
30 par des parois constituées d'un matériau choisi parmi le nitrure de bore, le carbone dopé avec du bore, le nitrure de bore dopé avec du carbone, ou tout autre mélange des éléments bore, carbone et azote, permettrait d'obtenir un

tel effet qui est bien supérieur à ce qui était décrit dans la littérature, par exemple, avec des membranes polymériques ou des membranes incorporant des canaux aménagés dans une membrane en silice (Dong-Kwon Kim *et al.*, 2010, *supra*). En effet, la réactivité chimique du BN, notamment, est plutôt connue pour être faible ou inexistante. Ce type de matériau était donc
5 attendu comme inerte chimiquement (R. Arenal, X. Blase, A. Loiseau, *Advances in Physics*, 59, 101-179 (2010)).

Les canaux peuvent être aménagés sous la forme de trous dans une paroi formée de l'un des matériaux sélectionnés, comme, par exemple, illustré sur la **Figure 1**. Il peut également être prévu que les canaux soient
10 aménagés sous la forme de trous dans une paroi formée en un autre matériau et que les parois des trous soient recouvertes par le matériau sélectionné, selon toute technique appropriée. Néanmoins, pour des raisons de faisabilité et de coût, on préférera que les canaux soient formés par des tubes du matériau sélectionné de taille appropriée. De manière préférée, ces tubes seront positionnés parallèlement les uns aux autres comme illustré
15 **Figure 2**. Ces tubes pourront être insérés dans une paroi ou plaque préalablement percée et l'étanchéité autour du tube pourra être réalisée par l'homme du métier par tout moyen approprié. La **Figure 2** présente schématiquement une telle membrane dans laquelle une série de tubes **100**
20 est insérée dans les trous d'une plaque **101**. Une telle plaque pourra, par exemple, être constituée en un matériau tel que la silice, le nitrure de silicium, l'aluminate, le carbone, le naphthalène ou tout autre matériau amorphe étanche au soluté. De telles membranes incorporant des nanotubes de nitrure de bore sont notamment décrites dans *J. Phys. Chem. C.* 2007,
25 111, 13378-13384 et pourront être utilisées dans le cadre de l'invention. Pour la préparation des autres types de nanotubes pouvant être intégrés dans une membrane, on pourra se référer à Holt *et al.* *Science* 2006, 312, p1034. D'une manière générale, que ce soit sous la forme de dépôt ou de
30 nanotube, le nitrure de bore, le carbone dopé avec du bore, le nitrure de bore dopé avec du carbone ou tout autre mélange des éléments bore, carbone et azote pourra être obtenu par exemple, par un procédé de dépôt

chimique en phase vapeur CVD (pour « Chemical Vapor Deposition », e.g. R.D. Gretz *et al.*, Surface Science. 1967, 6 p 171), notamment assisté par plasma, l'échantillon pouvant être directement exposé au plasma PECVD (pour « Plasma-Enhanced CVD », e.g. L. Bardos *et al.*, Journal Of Physics D - Applied Physics, 1982, 15 L79-L82), ou éloigné du plasma RPECVD (pour « Remote plasma-enhanced CVD », e.g. D.V. Tsu and G. Lucovsky, Journal Of Non-Crystalline Solids 1987, 97-8, p839-842), par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par filament chaud HWCVD (pour « Hot Wire CVD », e.g. S.C. Saha *et al.* Thin Solid Films 1999, 337, p248-252), par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par photon UV UVCVD (pour « UV(Hg) photon assisted Chemical Vapor Deposition », e.g. M. Petitjean *et al.*, Applied Physics A - Materials Science & Processing, 1992, 54, p95-99), par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD (pour « Atmospheric Chemical Vapor Deposition » e.g. B. Mayer, Thin Solid Films 1992, 221 p166-182), par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (pour « Low Pressure Chemical Vapor Deposition » e.g. K. Gruter *et al.* Journal Of Crystal Growth 1989 94 p607-612) ou plus généralement, par toute technique dérivée de la CVD. Pour le procédé de fabrication du nitrure de bore, on pourra utiliser comme mélange gazeux par exemple de l'ammoniaque bullé dans de la borazine liquide (T. Wideman *et al.*, Inorganic Chemistry 1995, 34, 1002). Pour le procédé de fabrication du carbone, on pourra utiliser des hydrocarbures simples, par exemple de l'acétylène ou du méthane. Pour la fabrication de matériaux composés d'un mélange de nitrure de bore et de carbone, on pourra utiliser un mélange des gaz précités.

Excepté au niveau des canaux, le reste de la membrane sera, de préférence, imperméable aux solutions, de manière à canaliser la diffusion de l'une ou l'autre des solutions en fonction du gradient de concentration, à la surface des canaux dont les parois sont formées du matériau sélectionné.

Les parois des canaux ou les tubes utilisés pourront être constitués d'un matériau choisi parmi le nitrure de bore, le carbone dopé avec du bore, le

nitride de bore dopé avec du carbone, ou tout autre mélange des éléments bore, carbone et azote, de préférence, sous une forme cristalline, de structure hexagonale, et, de préférence, de nitride de bore hexagonal. On dit qu'un matériau est dopé avec un autre élément, lorsqu'il contient au
5 minimum 1 atome de l'élément correspondant au dopage et jusqu'à 50% d'atomes de l'élément correspondant au dopage par rapport au nombre d'atomes total du matériau, et de préférence jusqu'à 10%.

Par ailleurs, une forme cristalline, de structure hexagonale est caractérisée par la présence sur son spectre de diffraction des rayons X aux
10 petits angles par des pics dont la distance interplan correspond aux indices de Miller (1,0,0), (1,1,0), (2,0,0). Un tel spectre peut être obtenu sur une poudre du matériau avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) sur une gamme d'angle 2θ angle dans la gamme $[0,5^\circ - 10,0^\circ]$, par exemple avec $0,1^\circ/\text{min}$.

De manière avantageuse, le diamètre des canaux appartient à la
15 gamme allant de 1 à 1000 nm, et de préférence à la gamme allant de 10 à 100 nm. Dans le cas où des nanotubes sont utilisés, ce diamètre correspond au diamètre interne des tubes. De manière avantageuse, la population de canaux présents sur la membrane présente des diamètres assez homogènes, par exemple, avec une variabilité de moins de 100% mesurée entre les deux
20 valeurs les plus éloignées, de préférence de moins de 10%. Les canaux présenteront, par exemple, une longueur de 100 à 1000000 nm, et de préférence de 1000 à 10000 nm. Le diamètre et la longueur des canaux peuvent être mesurés par microscopie électronique à transmission.

De manière avantageuse, la surface de la membrane doit être
25 maximisée, et pourra varier, par exemple, entre $10 \mu\text{m}^2$ et 10 m^2 . La fraction surfacique représentée par les canaux sera, de préférence, comprise entre 1% et 91%. La température de mise en œuvre du procédé sera, de préférence, égale à la température ambiante (c'est-à-dire comprise entre 18 et 25°C), mais pourra plus généralement varier de 0 à 100°C . Initialement,
30 les solutions utilisées seront, de préférence, à pression atmosphérique, bien qu'une pression par exemple de -100 à 100 bars puisse être envisagée. La pression appliquée sur chacune des solutions placée au départ, de part et

d'autre, d'une membrane, sera identique et se modifiera lentement au cours du temps créant une différence de pression entre les deux solutions situées, de part et d'autre d'une membrane, du fait de la diffusion créée par le gradient de concentration. Les températures et pressions d'utilisation seront, bien entendu, limitées par la tenue de la membrane utilisée.

Le soluté, dont la concentration varie d'une solution à l'autre, peut se trouver ou non sous la forme d'un sel. A titre d'exemple, on peut citer des solutés de petite taille, tels que des sels de métaux alcalins, et notamment NaCl ou KCl, ou des sucres. Bien que ce ne soit pas obligatoire, le soluté à l'origine du gradient de concentration exploité dans le cadre de l'invention sera de taille telle à pouvoir passer par les canaux. Les solutions utilisées peuvent être des solutions organiques, par exemple, l'acide oléique, les alcools et leurs dérivés, ou de préférence des solutions aqueuses qui favorisent la création de charges à la surface des canaux. Bien entendu, les solutions les plus simples et les moins coûteuses seront préférées, de sorte que les solutions utilisées pourront être de l'eau de mer ou de l'eau de rivière des eaux usées ou des rejets industriels. A titre d'exemple, les solutions placées initialement, de part et d'autre, de la membrane présenteront une différence de concentration en au moins un soluté, correspondant à un rapport de concentrations entre les deux solutions de 1 à 100 000 et de préférence de 10 à 10 000.

Il est possible que le dispositif selon l'invention comporte toute une série de cellules séparées par des membranes précédemment décrites comme illustré **Figure 3**. Le dispositif présenté **Figure 3** comporte cinq cellules **210** à **250** comportant respectivement des solutions **110** à **150** séparées par des membranes **310** à **340**. Les solutions **110** à **150** seront caractérisées par un gradient de concentration en au moins un soluté. Par exemple, la solution **110** présente une concentration en un soluté donné inférieure à la solution **120** contenue dans la cellule **220** adjacente, cette concentration étant elle-même inférieure à la concentration de ce soluté dans la solution **130** contenue dans la cellule **230** adjacente, cette concentration étant elle-même inférieure à la concentration de ce soluté dans la solution

140 contenue dans la cellule 240 adjacente, et cette concentration étant elle-même inférieure à la concentration de ce soluté dans la solution 150 contenue dans la cellule 250 adjacente. Au lieu d'un gradient décroissant de la cellule 210 à 250, un gradient croissant pourrait tout aussi bien être
5 prévu. Dans le cas de l'exemple illustré **Figure 3**, les deux électrodes 400 et 500 seront placées dans la première solution 110 et la dernière solution 150, de manière à récupérer le maximum d'énergie. D'autres combinaisons entre les concentrations en soluté des compartiments et le placement des électrodes dans les compartiments peuvent être envisagées. Par exemple, il
10 n'est pas indispensable de prévoir un gradient de concentration continu entre la première et la dernière solution, l'essentiel étant qu'un gradient existe entre deux solutions séparées par une membrane, le courant pouvant être récupéré à chaque fois entre deux électrodes placées entre deux cellules successives.

15 Le procédé et le dispositif selon l'invention permettent de générer une énergie électrique entre les deux électrodes. Les électrodes peuvent être en tout métal approprié. Par exemple, des électrodes d'argent ou de chlorure d'argent peuvent être utilisées. Le dispositif selon l'invention incorporera tout dispositif approprié permettant de récupérer l'énergie électrique générée. Un
20 tel dispositif relié aux deux électrodes est symbolisé sous les références 5 et 600 sur les **Figures 1** et **3**. L'énergie électrique est générée grâce à la diffusion de l'une ou l'autre des solutions due au gradient de concentration existant initialement entre les deux solutions. Une production en continue d'énergie électrique peut être envisagée par renouvellement de l'une au
25 moins des deux solutions, voire des deux solutions, par exemple en introduisant un flux d'entrée et de sortie dans ces compartiments. Ce renouvellement peut être fait en continu ou de manière séquencée et, de préférence, régulièrement.

L'énergie obtenue est supérieure à celle obtenue dans les mêmes
30 conditions avec les dispositifs décrits dans la littérature. Lorsque le pH d'au moins l'une des deux solutions, voire des deux solutions, est supérieur ou égal à 6, de préférence supérieur ou égal à 7, préférentiellement supérieur

ou égal à 8, et encore préférentiellement supérieur ou égal à 10, la quantité d'énergie électrique générée est encore plus importante.

Il a également été mis en évidence que l'effet bénéfique obtenu avec de telles valeurs de pH pouvait être conservé pendant un certain temps, par exemple, pendant 1 à 7 jours, même si par la suite les solutions placées de part et d'autre de la membrane pour générer de l'énergie présentaient un pH inférieur à ces valeurs. Aussi, selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comporte une étape de préparation du dispositif réalisée avec deux solutions de concentration différente en au moins un soluté, l'une au moins des deux solutions, voire les deux solutions, présentant un pH supérieur ou égal à 6, de préférence supérieur ou égal à 7, préférentiellement supérieur ou égal à 8, et encore préférentiellement supérieur ou égal à 10. De préférence, ces deux solutions sont disposées dans le dispositif de part et d'autre de la membrane pendant une durée de 2 à 10 mn, par exemple, et ensuite, elles peuvent être remplacées par des solutions de pH plus faible.

La présente invention présente un intérêt tout particulier dans la création d'énergie électrique. A titre illustratif, il est, notamment, possible de générer dans le cadre de l'invention, des énergies correspondant à des valeurs de puissance de 100 à 1000 Watts par mètre carré de membrane. Le procédé et le dispositif mis en œuvre sont particulièrement simples et peu coûteux et ouvrent de nouvelles voies dans la problématique actuelle des énergies renouvelables. Le dispositif et le procédé selon l'invention pourront notamment être utilisés pour réaliser des micro-batteries ou des micro-générateurs d'énergie.

Les exemples ci-après en référence aux **Figures 4 à 7** permettent de valider le procédé et le dispositif selon l'invention.

Figure 4 : illustration schématique du dispositif utilisé dans les différents essais.

Figure 5 : conductance électrique et réactivité chimique du BNNT - **A**. Courant ionique/chute de tension pour $C_{\text{salt}} = 1\text{M}$ (bleu), 10^{-1}M (violet), 10^{-2}M (orange), 10^{-3}M (rouge) à un pH de 5 ; t-BNNT avec $\{R,L\} = \{29, 900\}$ nm.

Les lignes en pointillés correspondent aux ajustements linéaires, à partir desquels la conductance $G = I/\Delta V$ et la conductivité $K = G \times L/\pi R^2$ sont extraites. **B.** Conductivité K /concentration saline pour différents t-BNNT, avec $\{R,L\} = \{40, 1250\}, \{29, 900\}, \{22, 1500\}, \{15, 800\}$ (de bas en haut), à un pH de 5. Les lignes en pointillés correspondent aux prédictions en utilisant l'équation (1), avec $\Sigma = 25, 85, 90, 125 \text{ mC/m}^2$. **C.** Dépendance de la conductance (axe de gauche) au pH pour un C_{salt} fixe de 10^{-2}M ; t-BNNT avec $\{R,L\} = \{29, 900\} \text{ nm}$. La charge de surface (axe de droite) déduite de l'équation (1) augmente jusqu'à des valeurs de $\approx 1 \text{ C.m}^{-2}$. La ligne en pointillés correspond à la prédiction du modèle de régulation de charge, avec $pK_0 \approx 5,5$.

Figure 6 : courant continu entraîné par la pression. **A.** Courant continu induit par une chute de pression : t-BNNT avec $\{R,L\} = \{29, 900\} \text{ nm}$, pour un pH de 7, 8,5 et 10 (de bas en haut) et un C_{salt} fixe de 10^{-2}M . Début : échantillon du courant continu entraîné par la pression. **B.** Potentiel zêta extrait/charge de surface pour un C_{salt} fixe de 10^{-2}M , et un pH de 5 à 11,5. La charge de surface mesurée est extraite de l'équation (1) pour chaque pH. **C.** Potentiel zêta mesuré/concentration saline, pour un pH de 5,5, pour un t-BNNT ayant un $\{R,L\} = \{40, 1250\} \text{ nm}$.

Figure 7 : génération d'énergie osmotique avec des gradients de salinité. **A.** Courant continu osmotique/différence de concentration, pour un t-BNNT avec $\{R,L\} = \{40, 1250\} \text{ nm}$, pour un pH de 5,5, 9,5 et 11 (de bas en haut). Les points expérimentaux regroupent des mesures avec différents ensembles de concentrations salines dans les deux réservoirs, pour un C_{salt} de 10^{-3} à 1M . Les barres d'erreur proviennent de l'analyse d'erreur correspondante. Les lignes en pointillés correspondent aux ajustements linéaires $I_{\text{osm}} = K_{\text{osm}} \times \log[C_{\text{max}}/C_{\text{min}}]$ *Insert:* mobilité osmotique/charge de surface. La charge de surface est mesurée à partir de mesures de la conductance indépendantes. La ligne en pointillés correspond à un ajustement linéaire $K_{\text{osm}} \simeq 0.33 \times \Sigma$. **B.** Densité de puissance correspondante (par unité de surface du BNNT) pour les trois pH. Les lignes en pointillés servent de guide visuel. Sur ce graphique, la concentration

minimale est fixée à $C_{\min} = 10^{-3}$ M. C. Echantillon du courant continu osmotique.

1. Mesures électriques

5 Les mesures électriques sont effectuées à l'aide de deux électrodes Ag/AgCl intégrées aux réservoirs en PEEK. Le dispositif expérimental est placé dans une cage de Faraday. Les électrodes sont des fils en argent de 0,8 mm de diamètre initialement activés en les plongeant dans du NaClO pendant 30 minutes. Les électrodes sont ensuite reliées à un convertisseur
10 I/V (filtre passe-bas - 1 KHz) en série, à une carte d'acquisition (*National Instrument*), et contrôlées par un logiciel. La tension est également réglée via la carte d'acquisition (mode de sortie) et le logiciel. La résolution avec ce dispositif est de ± 1 pA.

2. Préparation des solutions de KCl utilisées

15 Des solutions de KCl à différentes concentrations, entre 10^{-4} M et 1M, sont obtenues en dissolvant du KCl (*Roth*) dans de l'eau déminéralisée. Le pH est ajusté à l'aide de solutions de HCl (*Acros*) et de KOH (*Roth*). La conductivité et le pH de la solution sont vérifiés à l'aide d'un conductimètre (*Hanna Instruments*) et d'un pH-mètre (*Labomoderne*) juste avant les
20 expériences, et sont revérifiés ensuite. Aucune différence notable n'a été observée. Juste avant d'introduire le liquide dans le réservoir, un dégazage est effectué dans un dessiccateur relié à une pompe pendant 20 minutes d'ébullition.

3. Mesure de Conductance

25 La conductance est mesurée à l'aide de la pente des courbes I/V. La tension est variée entre -1 et 1 V, mais les mesures de conductance résultent de l'ajustement linéaire courant/tension entre -0,1 V et 0,1 V. Pour un système à faible conductance, une relaxation capacitive sur une échelle de temps de 100 secondes est observée. La mesure du courant est ainsi
30 obtenue après une attente de 200 s à chaque tension, afin d'éviter cet effet capacitif. Pour les concentrations plus élevées, une attente de 10 secondes suffit.

Afin de garantir que la mesure correspond bien au transport des ions à l'intérieur du tube, des expériences de référence ont été effectuées. Tout d'abord, des mesures de conductance d'une membrane sans trou et d'un tube bouché ont été réalisées. Une conductance résiduelle de 0,1 nS est observée dans les deux cas, et est inférieure à la conductance la plus basse mesurée pour le tube. De plus, dans le cadre de ces expériences de référence, cette conductance résiduelle ne dépend pas de la concentration en sel. La valeur limite inférieure pour les mesures de conductance est ainsi de 0,1 nS. Une différence claire est observée avec un tube ouvert, avec lequel une dépendance à la concentration en sel est clairement observée pour les concentrations salines supérieures à 10^{-2} M. Une autre preuve du transport fluïdique à l'intérieur du tube est fournie par une imagerie MET après les mesures fluïdiques. Les images montrent clairement que le tube est rempli de sel.

4. Essais réalisés

Les propriétés de transport d'un fluide à l'intérieur d'un seul tube de nitrure de bore de diamètre interne de taille nanométrique ont été étudiées, dans une perspective de création d'énergie renouvelable. Le dispositif nano-fluïdique utilisé est composé d'un seul nanotube de nitrure de bore disposé au sein d'une membrane solide imperméable qui relie deux réservoirs (**Figure 4**). Le transport de fluide dans le nanotube de nitrure de bore transmembranaire (noté t-BNNT) a été étudié sous des contraintes électriques, des contraintes de pression, et des contraintes chimiques, et des combinaisons de celles-ci. Le dispositif t-BNNT se compose d'un seul nanotube de nitrure de bore inséré dans un orifice aménagé dans une membrane en nitrure de silicium (SiN). Un seul orifice, ayant un diamètre de 100 à 200 nm, a été percé dans la membrane à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB). Un BNNT à multiples parois a été collé à l'extrémité d'une pointe de tungstène gravée électrochimiquement, et son apex a été ouvert par des procédés de désorption ionique par champ électrique. L'insertion du nanotube dans l'orifice a été réalisée *in situ* à l'aide d'une nano-manipulation par microscope électronique à balayage (SEM), avec une résolution

nanométrique. Dès que le tube a été introduit, l'orifice a été fermé autour des parois externes du tube grâce à un dépôt local de naphthalène induit par faisceau d'électrons (EBID). L'extrémité a ensuite été rétractée, provoquant ainsi un coulisement télescopique des parois internes du nanotube. Cette
5 étape permet de garantir que le nanotube a ses deux extrémités bien ouvertes, et ainsi d'empêcher tout défaut intérieur dans le canal. Une inspection finale à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) a permis de vérifier et de mesurer la qualité et le diamètre intérieur du nanotube. Des tubes ayant un rayon intérieur $R \approx 15$ à 40 nm et des
10 longueurs $L \approx 1 \mu\text{m}$ ont été étudiés.

La membrane traversée par le tube de nitrure de bore a ensuite été placée entre deux réservoirs de fluide contenant des solutions de chlorure de potassium (KCl) à différentes concentrations avec un pH contrôlé.

La membrane de 7,5 mm x 7,5 mm, avec son tube de nitrure de bore
15 qui la traverse, a ensuite été comprimée entre deux réservoirs qui se composent de chambres en PEEK de 2 cm³. La compression est assurée par une troisième pièce qui pousse la chambre supérieure, à l'aide d'une vis, vers la chambre inférieure, en garantissant un contact parallèle pendant l'étanchéisation. L'étanchéisation a été effectuée via deux joints toriques,
20 directement sur la membrane. Avant chaque insertion du dispositif expérimental, un nettoyage approfondi des chambres et des joints toriques est effectué avec du savon (MicroSon, *Fischer Scientific*), et 15 minutes d'ultrasons à 60 °C, puis en rinçant le tout à l'eau déminéralisée (*Millipore*). Une pince en Teflon a été utilisée afin d'éviter toute rayure et tout risque de
25 fuite sur la chambre.

Des électrodes Ag/AgCl ont été utilisées pour mesurer le courant électrique qui passe dans le tube de nitrure de bore qui traverse la membrane, avec une résolution de l'ordre de plusieurs pico-ampères. Des mesures de référence de la conductance électrique ont été effectuées afin de
30 valider chaque étape du protocole de fabrication. L'intégrité du nanotube qui traverse la membrane a, en outre, été vérifiée après utilisation à l'aide d'un MET.

Bien que la finalité du dispositif concerne le transport osmotique dans le BNNT individuel avec un gradient de salinité, les premières études ont porté sur la caractérisation de sa réponse aux différences de tension et de pression, qui fournissent des informations essentielles sur les propriétés de surface du BNNT. Par conséquent, le courant ionique I généré dans le t-BNNT, dans le cas d'une différence de potentiel électrique ΔV a tout d'abord été mesuré en fonction de la concentration saline (**Figure 5**). La conductance électrique $G = I/\Delta V$ et la conductivité correspondante K définie comme $G = K \times \frac{\pi R^2}{L}$ ont été calculées en fonction de la concentration saline (**Figure 5**). Pour un tube donné, une telle courbe présente une saturation de la conductance à faible concentration saline. Cette observation est caractéristique d'une surface chargée confinée (D.Stein, M.Kruithof, C.Dekker, Surface Charge governed ion transport in nanofluidic channels, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 035901 (2004)), qui présente un fort contraste avec le comportement signalé pour les nanotubes en carbone (H.Liu, et al. Translocation of single stranded DNA through single-walled carbon nanotubes *Science* **327** 64-67 (2010)). La conductance prédite est (L.Bocquet, E.Charlaix, Nanofluidics, from bulk to interfaces, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1073-1095 (2010)) :

$$G = 2e^2 \mu C_s \frac{\pi R^2}{L} + e \mu \frac{2\pi R}{L} \times |\Sigma| (1 + \alpha)$$

où C_s correspond à la concentration en KCl, e correspond à la charge électronique, $\mu = \frac{1}{2}(\mu_{K^+} + \mu_{Cl^-}) = 4.8 \cdot 10^{11} \text{ s} \cdot \text{kg}^{-1}$ correspond à la mobilité du KCl, et Σ correspond à la densité de charge de surface à la surface du nitrure de bore (en C/m^2) ; la correction $\alpha = (2\pi \ell_B \mu \eta)^{-1} \sim 1$ explique la contribution électro-osmotique à la conductance ($\ell_B = 0,7 \text{ nm}$ = longueur de Bjerrum, et η = viscosité de l'eau).

Il apparaît qu'avec un pH faible (pH = 5 sur la **Figure 5A-B**), la charge de surface extraite augmente légèrement lorsque le diamètre du tube diminue, avec une valeur typique de $\Sigma \approx 0,1 \text{ C/m}^2$ (**Figure 5B**). Bien que cette charge de surface soit déjà élevée, il a été constaté une augmentation

importante - et réversible - avec le pH de cette charge, avec une valeur de Σ qui augmente jusqu'à 1C/m^2 pour un pH de 11 environ (**Figure 5C**), ce qui correspond à $9e/\text{nm}^2$ à la surface du nitrure de bore. Cela dépasse les densités de charge de surface classiques d'au moins un ordre de grandeur (R.J. Hunter *Foundations of Colloid Science* (Oxford Univ. Press, New York, 1991) et reproduirait par conséquent, la dépendance au pH de la charge (**Figure 5C**), en fournissant une valeur de $\text{pK}_o \approx 5,5$ pour la constante d'équilibre (avec une densité de sites chargeables identifiée comme la densité de surface du bore dans le BNNT, soit $\Gamma = 18\text{ nm}^{-2}$).

La réponse du fluide confiné, en réaction à une chute de pression au sein du t-BNNT offre une autre mesure sensible qui permet d'évaluer la dynamique fluide/ions.

Pour cela, sur l'un des deux réservoirs, une liaison est établie entre le réservoir fermé et un tuyau relié par air à un régulateur de pression commandé en tension (*SMC Corp.*). La pression accessible sans fuite (contrôlée par un manomètre) varie entre zéro et deux bars, avec une précision de 50 mbar. Le régulateur de pression est relié à un compresseur via des filtres *SMS Corp.* afin de garantir la bonne qualité de l'air. Les expériences sont effectuées comme suit : la tension est réglée par le biais d'une différence de pression nulle jusqu'à stabilisation du courant. Ensuite, des variations de pression sont effectuées via le régulateur, et la différence de courant est consignée.

En transportant les ions dans la double couche électrique, un courant électrique continu de quelques pico-ampères est généré par le flux entraîné par la pression (**Figure 6**). Cela offre une mesure de la mobilité électro-osmotique et du potentiel zêta correspondant, ζ , défini ici par la relation de

$$I_{stream} = -\frac{\epsilon\zeta}{\eta}A\frac{\Delta P}{L} \quad (\epsilon = \text{permittivité diélectrique de l'eau,}$$

$A = \pi R^2$) (R.J. Hunter *Foundations of Colloid Science* (Oxford Univ. Press, New York, 1991). Une chute de pression jusqu'à 1,5 bar a donc été

appliquée entre les deux réservoirs de fluide via une soupape commandée en

tension, et le courant électrique résultant $I_{stream}(\Delta P)$ a été mesuré (**Figure 6A**). Il a été observé, comme la charge de surface Σ , que le potentiel zêta correspondant augmente avec le pH (voir **Figure 6B**), et est quasiment proportionnel à la charge de surface Σ , mesuré de manière

5 indépendante. Il diminue également lentement avec la concentration saline, qui varie de manière linéaire avec $pC_{salt} = -\log_{10} C_{salt}$ (**Figure 6C**). Globalement, la valeur du potentiel zêta obtenu est bien inférieure au potentiel de surface estimé, comme par exemple, celui calculé à partir de l'équation non linéaire de Poisson-Boltzmann. Ces premières mesures

10 mettent en exergue la présence d'une énorme charge de surface Σ sensible au pH et portée par les parois intérieures des BNNT. Il semblerait qu'aucune valeur de Σ de 1 C.m^{-2} n'ait été signalée à ce jour dans la littérature.

Il a ensuite été démontré que cette propriété exceptionnelle a un impact important sur le transport osmotique dans le nanotube, générant un

15 courant électrique par une différence de concentration saline. Cette propriété peut avantageusement être exploitée dans la conversion d'énergie à partir du mélange d'eaux ayant des salinités différentes.

Pour cela, différentes concentrations de KCl de l'ordre de 10^{-3} à 1M dans les deux réservoirs ont été utilisées, le courant électrique résultant a

20 été mesuré pour un grand nombre de rapports de concentration, $C_{s,I}/C_{s,II}$.

Toutes les mesures ont été effectuées à un pH de 10. La conductance G_{ion} a été mesurée par des variations de tension de l'ordre de $-0,1 \text{ V}$ à $0,1 \text{ V}$, et le courant souhaité a été obtenu par l'intersection de la courbe pour $\Delta V = 0$. L'ordre de grandeur de ce courant était de quelques nano-ampères.

25 Afin d'extraire la contribution osmotique au courant en question, il a fallu, cependant, soustraire la contribution due au potentiel de Nernst du couple redox sur les électrodes (D-K Kim, C. Duan, Y-F. Chen, A. Majumdar Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels *Microfluid Nanofluid* 9, 1215-1224 (2010)). En

30 fait, une concentration en chlorure inégale au niveau des deux électrodes génère un potentiel de redox donné par l'expression:

$\Delta E_{redox} = k_B T / e \times \log(\gamma_I C_I / \gamma_{II} C_{II})$ avec gamma qui correspond aux coefficients d'activité moyens des ions. Pour obtenir la contribution osmotique, le courant associé au potentiel de redox est soustrait à l'aide de la conductance : $I_{DO} = I_{mes} - G_{mes} E_{redox}$.

- 5 Le courant obtenu a donc été corrigé de la contribution qui résulte du potentiel de Nernst dû à la différence de concentration saline au niveau des deux électrodes (D-K Kim, C. Duan, Y-F. Chen, A. Majumdar Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels *Microfluid Nanofluid* 9, 1215-1224 (2010)). Comme
- 10 cela est illustré sur la **Figure 7A**, un courant osmotique très élevé a été mesuré, de l'ordre de plusieurs nano-ampères, en comparaison avec le courant continu de plusieurs pico-ampères généré par une différence de pressions (**Figure 6**). Il a été observé que celui-ci augmente également en fonction du taux de salinité,
- 15 $I_{osm} = K_{osm} \times \log[C_{max}/C_{min}]$
avec le coefficient de transport $K_{osm} \approx 0.07 - 0.16 nA$ pour le nanotube sur la **Figure 7**, pour un pH de 5,5 à 11, et quasiment proportionnel à la charge de surface Σ (**Figure 7A** - début). Etant donné que, dans la configuration illustrée sur la **Figure 7A**, le nanotube n'est pas sélectif vis-à-vis des ions
- 20 (étant donné qu'aucun chevauchement de couches de Debye ne se produit ici), l'origine du courant produit diffère des mécanismes classiques sélectifs aux ions qui sont pris en compte pour la génération osmotique d'énergie (appelée électrodialyse inverse), et qui utilisent des membranes d'échange pour convertir le gradient de salinité en une énergie électrique (B. E. Logan and M. Elimelech, Membrane-based processes for sustainable power generation using water, *Nature*, 488, 313-319 (2012) et D-K Kim, C. Duan, Y-F. Chen, A. Majumdar Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels *Microfluid Nanofluid* 9, 1215-1224 (2010)). On peut supposer que dans le cas présent, le courant
- 25 osmotique généré résulte plutôt du flux osmotique induit par la différence de concentration saline au niveau de l'interface intérieure du tube. Bien
- 30

qu'aucune chute de pression osmotique globale n'ait lieu dans cette configuration perméable, la différence de concentration saline crée un gradient de pression osmotique dans la couche diffuse au niveau des interfaces (**Figure 7C**).

- 5 Le nitrure de bore pourrait se comporter comme un matériau confinant, dont l'énorme charge de surface génère beaucoup plus de courant osmotique que les autres matériaux. De plus, le courant osmotique mesuré est bien supérieur aux courants continus entraînés par la pression illustrés sur la **Figure 6A**. Cela est dû à la contribution concertée de différents
- 10 facteurs. Tout d'abord, en raison de l'origine microscopique différente des deux phénomènes, la mobilité osmotique est bien plus sensible aux charges de surface élevées que sa contrepartie électro-osmotique. Ensuite, cette différence quantitative provient également de la chute de pression osmotique bien plus importante qui existe à l'intérieur de la double couche pour le
- 15 phénomène osmotique (généralement, $\Delta P_{osm} \sim 50 \text{ bar}$ pour $\Delta C_{salt} = 1 \text{ M}$, en comparaison avec la plage de pressions applicable avec les flux entraînés par la pression, ΔP_{el} , de quelques bar tout au plus).

- Le t-BNNT convertit ainsi l'énergie électrique à partir d'un gradient de salinité. La puissance maximale correspondante générée par le gradient de
- 20 salinité est de $P_{max} = I_{osm}^2 / 4G_{ion} = K_{osm}^2 / 4G_{ion} \times (\Delta \log[C_s])^2$ qui entraîne une densité de puissance par unité de surface du tube $\mathcal{P}_{max} = P_{max} / \pi R^2$ pouvant atteindre 4000 W.m^{-2} pour le seul nanotube de nitrure de bore (**Figure 7B**). De la même manière, ce résultat obtenu pour un seul nanotube peut être extrapolé à une membrane en nitrure de bore
- 25 macroscopique (M. Bechelany, et al. Synthesis of Boron Nitride Nanotubes by a Template-Assisted Polymer Thermolysis Process *J. Phys. Chem. C*, 111, 13378-13384 (2007)), avec une densité de BNNT similaire égale à environ 10^{10} cm^{-2} , pour laquelle la densité de puissance prédite atteint des valeurs en kW/m^2 similaires. Ces valeurs dépassent de plusieurs ordres de grandeur
- 30 les densités de puissance reportées, généralement de quelques dizaines de W/m^2 , à l'aide d'une électrodialyse inversée classique avec d'autres

membranes d'échange (B. E. Logan and M. Elimelech, Membrane-based processes for sustainable power generation using water, *Nature*, 488, 313-319 (2012)). Les résultats obtenus démontrent ainsi les performances impressionnantes des membranes en BNNT pour la conversion d'énergie à
5 partir du mélange d'eau avec différentes salinités, potentiellement supérieures au photovoltaïque.

REVENDICATIONS

1 - Dispositif pour la production d'énergie électrique comprenant deux cellules destinées à contenir deux solutions de concentration différente en au moins un soluté et séparées par au moins une membrane de séparation dans laquelle sont aménagés des canaux, chacune des cellules étant équipée d'une électrode destinée à être en contact avec la solution que contiendra ladite cellule,

caractérisé en ce que les parois des canaux sont constituées d'un matériau choisi parmi le nitrure de bore, le carbone dopé avec du bore, le nitrure de bore dopé avec du carbone, ou tout autre mélange des éléments bore, carbone et azote.

2 - Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce que les parois des canaux sont constituées d'un matériau cristallin, de structure hexagonale, et, de préférence, de nitrure de bore hexagonal.

3 - Dispositif selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le diamètre des canaux appartient à la gamme allant de 1 à 1000 nm, de préférence à la gamme allant de 10 à 100 nm.

4 - Dispositif selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les canaux sont délimités par des tubes du matériau sélectionné.

5 - Procédé de production d'énergie électrique utilisant un dispositif selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une première solution est placée dans l'une des cellules de manière à ce que l'électrode dont elle est équipée soit en contact avec cette première solution, et une deuxième solution présentant une concentration en au moins un soluté différente de celle de la première solution est placée dans l'autre cellule de manière à ce que l'électrode dont elle est équipée soit en contact avec cette deuxième solution et dans lequel l'énergie électrique produite entre les deux électrodes est récupérée.

6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le soluté est un sel.

7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que les solutions sont des solutions aqueuses.

8 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 caractérisé en ce que les solutions sont de l'eau de mer ou de l'eau de rivière.

9 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que le pH d'au moins l'une des deux solutions, voire des deux solutions, est
5 supérieur ou égal à 6, de préférence supérieur ou égal à 7, préférentiellement supérieur ou égal à 8, et encore préférentiellement supérieur ou égal à 10.

10 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce qu'une étape de préparation du dispositif est réalisée avec deux solutions de concentration différente en au moins un soluté, l'une au moins des deux solutions, voire les deux solutions, présentant un pH supérieur ou égal à 6, de préférence supérieur ou égal à 7, préférentiellement supérieur ou égal à 8, et encore préférentiellement supérieur ou égal à 10.

11 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 10 caractérisé en ce
15 qu'une production en continu d'énergie électrique est assurée par renouvellement de l'une au moins des deux solutions, voire des deux solutions.

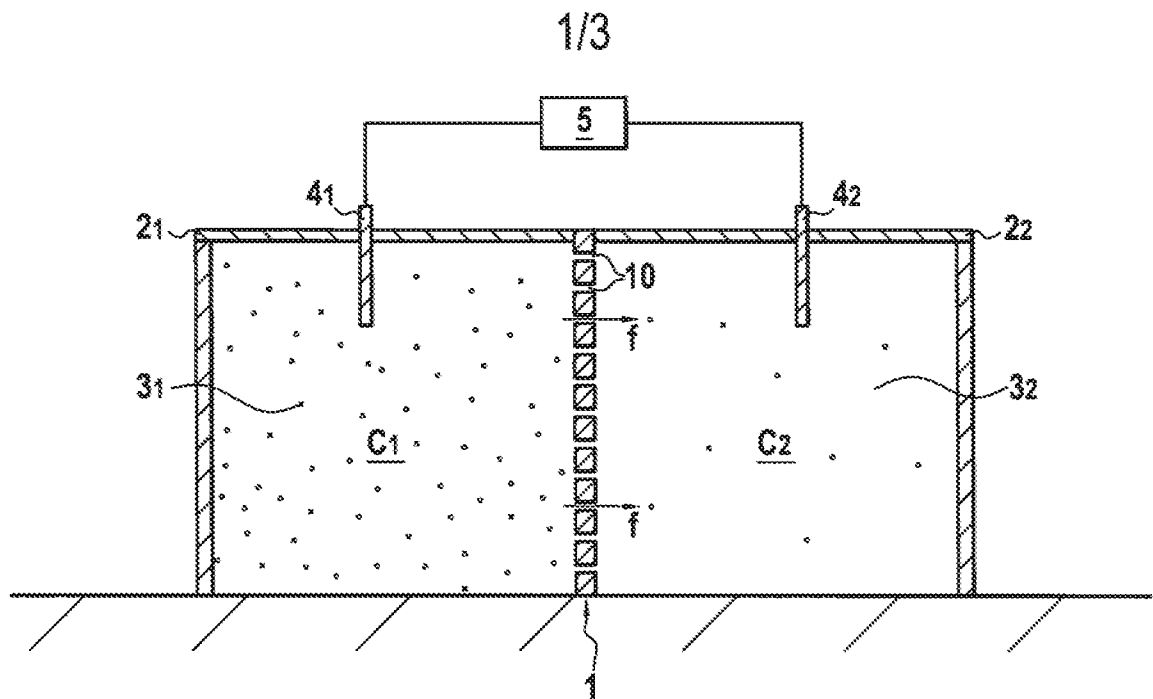


FIG.1

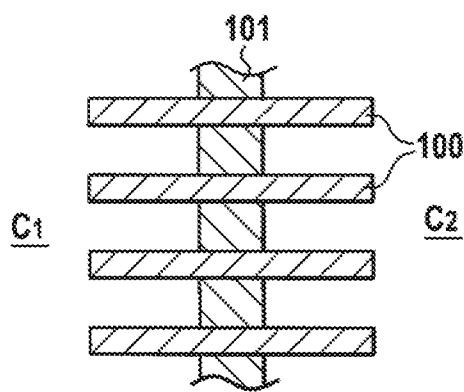


FIG.2

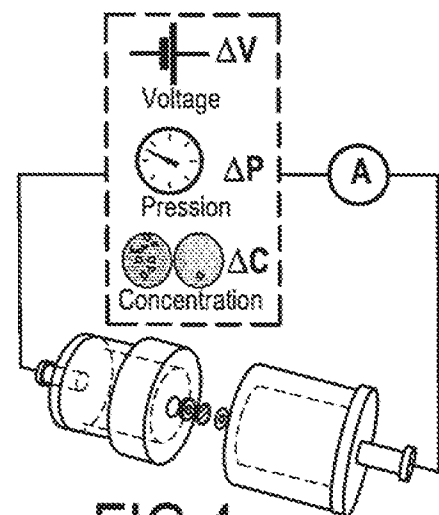


FIG.4

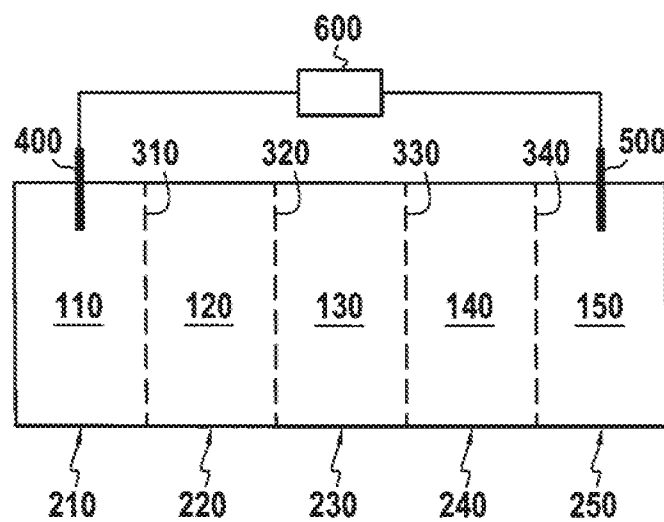


FIG.3

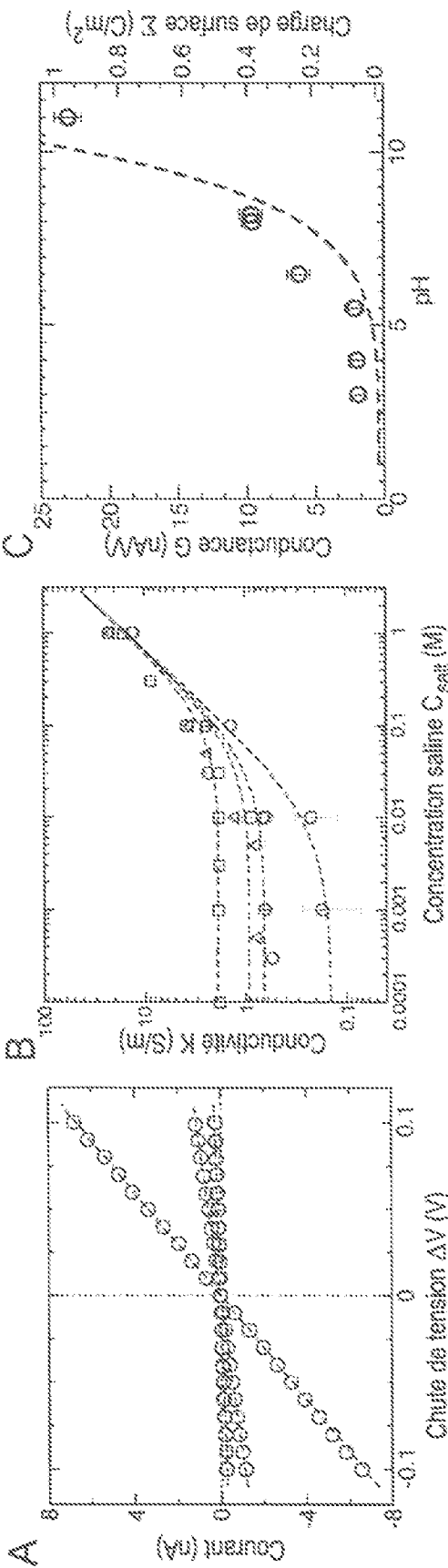


FIG.5

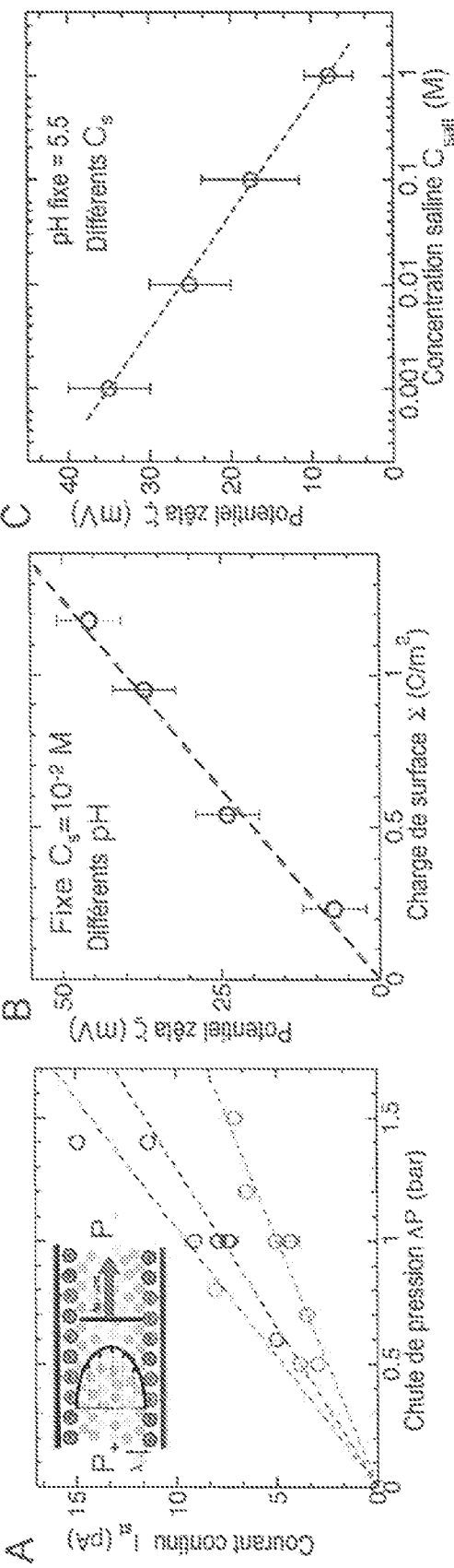


FIG.6

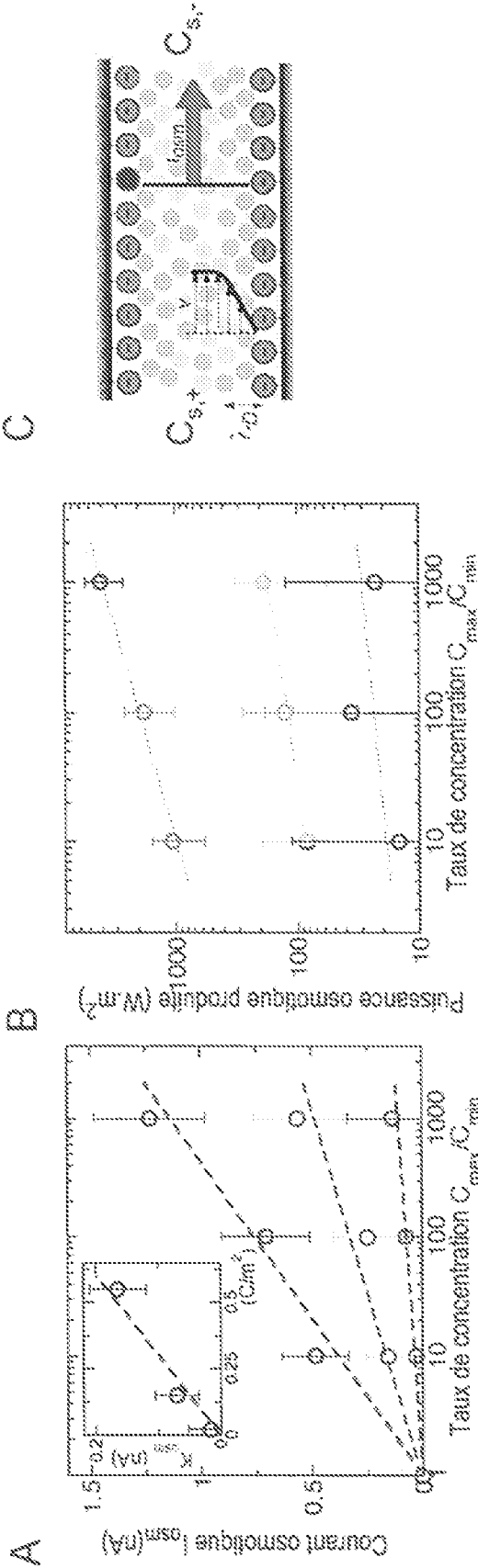


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F03G7/00 B01D61/02 B01D61/06 B01D61/42 H01M8/22 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) B01D H01M F03G 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>EP 1 746 680 A1 (VITO [BE]) 24 January 2007 (2007-01-24) paragraphs [0001] - [0037]; figures 1-2 -----</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4 283 913 A (LOEB SIDNEY) 18 August 1981 (1981-08-18) column 3, line 57 - column 4, line 62; figure 4 -----</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2008/108633 A1 (REDSTACK B V [NL]; POST JAN WILLEM [NL]; HAMELERS HUBERTUS VICTOR MARI) 12 September 2008 (2008-09-12) page 12, line 9 - page 16, line 37; figures 1-6 ----- -/-</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	EP 1 746 680 A1 (VITO [BE]) 24 January 2007 (2007-01-24) paragraphs [0001] - [0037]; figures 1-2 -----	1-11	Y	US 4 283 913 A (LOEB SIDNEY) 18 August 1981 (1981-08-18) column 3, line 57 - column 4, line 62; figure 4 -----	1-11	Y	WO 2008/108633 A1 (REDSTACK B V [NL]; POST JAN WILLEM [NL]; HAMELERS HUBERTUS VICTOR MARI) 12 September 2008 (2008-09-12) page 12, line 9 - page 16, line 37; figures 1-6 ----- -/-	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	EP 1 746 680 A1 (VITO [BE]) 24 January 2007 (2007-01-24) paragraphs [0001] - [0037]; figures 1-2 -----	1-11												
Y	US 4 283 913 A (LOEB SIDNEY) 18 August 1981 (1981-08-18) column 3, line 57 - column 4, line 62; figure 4 -----	1-11												
Y	WO 2008/108633 A1 (REDSTACK B V [NL]; POST JAN WILLEM [NL]; HAMELERS HUBERTUS VICTOR MARI) 12 September 2008 (2008-09-12) page 12, line 9 - page 16, line 37; figures 1-6 ----- -/-	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		Date of mailing of the international search report												
15 January 2014		23/01/2014												
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 Jurado Orenes, A												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052442

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 2010/120327 A1 (NANO20 INC [US]; KURTH CHRISTOPHER JAMES [US]; KOEHLER JEFFREY ALAN []) 21 October 2010 (2010-10-21) paragraphs [0091] - [0093], [0108] - [0108], [0016] - [0018] -----	1-11
Y	WO 2009/129354 A2 (NANO20 INC [US]; KURTH CHRISTOPHER JAMES [US]; KOEHLER JEFFREY ALAN []) 22 October 2009 (2009-10-22) paragraphs [0241] - [0243], [0062] - [0064] -----	1-11
Y	WO 2012/047359 A1 (GEN ELECTRIC [US]; WANG HUA [US]; YEAGER GARY WILLIAM [US]; SURIANO JO) 12 April 2012 (2012-04-12) paragraphs [0002] - [0006], [0015] -----	1-11
Y	US 2012/080381 A1 (WANG HUA [US] ET AL) 5 April 2012 (2012-04-05) paragraphs [0002] - [0006], [0016] -----	1-11
Y	US 2009/321355 A1 (RATTO TIMOTHY V [US] ET AL) 31 December 2009 (2009-12-31) paragraphs [0003] - [0052]; figures 1-2c -----	1-11
Y	WO 2007/025104 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; HOLT JASON [US]; NOY ALEKSANDR [US]; PARK HYUNG) 1 March 2007 (2007-03-01) column 10, line 10 - column 12, line 10 -----	1-11
Y	US 2011/186506 A1 (RATTO TIMOTHY V [US] ET AL) 4 August 2011 (2011-08-04) paragraphs [0008] - [0012] -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052442

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1746680	A1	24-01-2007	AU 2006272376 A1 25-01-2007
		EG 25150 A	26-09-2011
		EP 1746680 A1	24-01-2007
		MY 145868 A	15-05-2012
		NZ 566081 A	27-11-2009
		TW I316308 B	21-10-2009
		US 2008230376 A1	25-09-2008
		WO 2007009196 A1	25-01-2007

US 4283913	A	18-08-1981	NONE

WO 2008108633	A1	12-09-2008	EP 2122736 A1 25-11-2009
		NL 1033494 C2	08-09-2008
		WO 2008108633 A1	12-09-2008

WO 2010120327	A1	21-10-2010	US 2009272692 A1 05-11-2009
		US 2010062156 A1	11-03-2010
		US 2012261344 A1	18-10-2012
		WO 2010120325 A1	21-10-2010
		WO 2010120326 A1	21-10-2010
		WO 2010120327 A1	21-10-2010
		WO 2010123518 A1	28-10-2010

WO 2009129354	A2	22-10-2009	AU 2009236162 A1 22-10-2009
		CA 2720673 A1	22-10-2009
		EP 2276558 A2	26-01-2011
		JP 2011516264 A	26-05-2011
		KR 20110011626 A	08-02-2011
		WO 2009129354 A2	22-10-2009

WO 2012047359	A1	12-04-2012	AU 2011312781 A1 04-04-2013
		CA 2811723 A1	12-04-2012
		CN 103124590 A	29-05-2013
		EP 2621614 A1	07-08-2013
		KR 20130100318 A	10-09-2013
		WO 2012047359 A1	12-04-2012

US 2012080381	A1	05-04-2012	NONE

US 2009321355	A1	31-12-2009	NONE

WO 2007025104	A2	01-03-2007	AU 2006282930 A1 01-03-2007
		CN 101296743 A	29-10-2008
		EP 1928587 A2	11-06-2008
		JP 2009505825 A	12-02-2009
		MY 146808 A	28-09-2012
		US 2008223795 A1	18-09-2008
		WO 2007025104 A2	01-03-2007

US 2011186506	A1	04-08-2011	CA 2831579 A1 06-10-2011
		EP 2579967 A1	17-04-2013
		US 2011186506 A1	04-08-2011
		US 2011290730 A1	01-12-2011
		US 2012234761 A1	20-09-2012
		US 2013284023 A1	31-10-2013
		WO 2011123780 A1	06-10-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052442

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F03G7/00 B01D61/02 B01D61/06 B01D61/42 H01M8/22 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) B01D H01M F03G		
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	EP 1 746 680 A1 (VITO [BE]) 24 janvier 2007 (2007-01-24) alinéas [0001] - [0037]; figures 1-2 -----	1-11
Y	US 4 283 913 A (LOEB SIDNEY) 18 août 1981 (1981-08-18) colonne 3, ligne 57 - colonne 4, ligne 62; figure 4 -----	1-11
Y	WO 2008/108633 A1 (REDSTACK B V [NL]; POST JAN WILLEM [NL]; HAMELERS HUBERTUS VICTOR MARI) 12 septembre 2008 (2008-09-12) page 12, ligne 9 - page 16, ligne 37; figures 1-6 ----- -/--	1-11
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 15 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/01/2014
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 Jurado Orenes, A

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	WO 2010/120327 A1 (NANO20 INC [US]; KURTH CHRISTOPHER JAMES [US]; KOEHLER JEFFREY ALAN []) 21 octobre 2010 (2010-10-21) alinéas [0091] - [0093], [0108] - [0108], [0016] - [0018] -----	1-11
Y	WO 2009/129354 A2 (NANO20 INC [US]; KURTH CHRISTOPHER JAMES [US]; KOEHLER JEFFREY ALAN []) 22 octobre 2009 (2009-10-22) alinéas [0241] - [0243], [0062] - [0064] -----	1-11
Y	WO 2012/047359 A1 (GEN ELECTRIC [US]; WANG HUA [US]; YEAGER GARY WILLIAM [US]; SURIANO JO) 12 avril 2012 (2012-04-12) alinéas [0002] - [0006], [0015] -----	1-11
Y	US 2012/080381 A1 (WANG HUA [US] ET AL) 5 avril 2012 (2012-04-05) alinéas [0002] - [0006], [0016] -----	1-11
Y	US 2009/321355 A1 (RATTO TIMOTHY V [US] ET AL) 31 décembre 2009 (2009-12-31) alinéas [0003] - [0052]; figures 1-2c -----	1-11
Y	WO 2007/025104 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; HOLT JASON [US]; NOY ALEKSANDR [US]; PARK HYUNG) 1 mars 2007 (2007-03-01) colonne 10, ligne 10 - colonne 12, ligne 10 -----	1-11
Y	US 2011/186506 A1 (RATTO TIMOTHY V [US] ET AL) 4 août 2011 (2011-08-04) alinéas [0008] - [0012] -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052442

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1746680	A1	24-01-2007	AU 2006272376 A1	25-01-2007
			EG 25150 A	26-09-2011
			EP 1746680 A1	24-01-2007
			MY 145868 A	15-05-2012
			NZ 566081 A	27-11-2009
			TW I316308 B	21-10-2009
			US 2008230376 A1	25-09-2008
			WO 2007009196 A1	25-01-2007

US 4283913	A	18-08-1981	AUCUN	

WO 2008108633	A1	12-09-2008	EP 2122736 A1	25-11-2009
			NL 1033494 C2	08-09-2008
			WO 2008108633 A1	12-09-2008

WO 2010120327	A1	21-10-2010	US 2009272692 A1	05-11-2009
			US 2010062156 A1	11-03-2010
			US 2012261344 A1	18-10-2012
			WO 2010120325 A1	21-10-2010
			WO 2010120326 A1	21-10-2010
			WO 2010120327 A1	21-10-2010
			WO 2010123518 A1	28-10-2010

WO 2009129354	A2	22-10-2009	AU 2009236162 A1	22-10-2009
			CA 2720673 A1	22-10-2009
			EP 2276558 A2	26-01-2011
			JP 2011516264 A	26-05-2011
			KR 20110011626 A	08-02-2011
			WO 2009129354 A2	22-10-2009

WO 2012047359	A1	12-04-2012	AU 2011312781 A1	04-04-2013
			CA 2811723 A1	12-04-2012
			CN 103124590 A	29-05-2013
			EP 2621614 A1	07-08-2013
			KR 20130100318 A	10-09-2013
			WO 2012047359 A1	12-04-2012

US 2012080381	A1	05-04-2012	AUCUN	

US 2009321355	A1	31-12-2009	AUCUN	

WO 2007025104	A2	01-03-2007	AU 2006282930 A1	01-03-2007
			CN 101296743 A	29-10-2008
			EP 1928587 A2	11-06-2008
			JP 2009505825 A	12-02-2009
			MY 146808 A	28-09-2012
			US 2008223795 A1	18-09-2008
			WO 2007025104 A2	01-03-2007

US 2011186506	A1	04-08-2011	CA 2831579 A1	06-10-2011
			EP 2579967 A1	17-04-2013
			US 2011186506 A1	04-08-2011
			US 2011290730 A1	01-12-2011
			US 2012234761 A1	20-09-2012
			US 2013284023 A1	31-10-2013
			WO 2011123780 A1	06-10-2011
