

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.12.08.

③⑦ Priorité : 02.06.08 FR 0803019; 14.08.08 FR 0804598; 05.12.08 FR 0806820.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.12.09 Bulletin 09/49.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ROUSTAEI ALEX — FR.

⑦② Inventeur(s) : ROUSTAEI ALEX et DJEMAI ABDEL-MADJID.

⑦③ Titulaire(s) : ROUSTAEI ALEX.

⑦④ Mandataire(s) : ROUSTAEI ALEX.

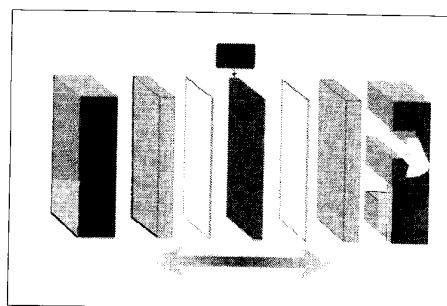
⑤④ SYSTEMES POUR LA PRODUCTION D'ENERGIE A LA DEMANDE COMME UNE SOURCE SEULE, MINI/MICRO SOURCE, OU EN ASSISTANCE AVEC AUTRES SOURCES D'ENERGIE.

⑤⑦ Le système est un moyen très efficace de production d'énergie d'Assistance, de mini ou de micro Puissance et d'électricité à la demande, contrôlée par un système d'asservissement (Fig.1) avec une disposition modulable (Fig.10), haute intégration de fonctionnalités et intelligentes (Fig.4), à haut rendement énergétique (Fig.5) et utilisant les nano technologie (Fig.2). Multitudes de choix sont proposées à l'utilisateur pour obtenir une production simultanée aux besoins à débit variable de l'énergie (Fig.3).

Respectant les contraintes de propreté, de l'environnement et la diminution de la pollution de l'air, Il est conçu pour une utilisation dans les applications essentiellement gourmand en énergie sous forme portable ou transportable. Domaines d'utilisation couvrent entre autres tous systèmes interactifs mobiles, portatifs ou de poche nécessitant plus d'énergie que les batteries existantes de même taille peuvent fournir ou encore tout milieu nécessitant de l'énergie pour fonctionner de façon stationnaire ou nomade.

Cette application est une extension et une demande de brevet ultérieure avec revendication de la priorité interne d'une demande de brevet d'invention numéro 08 04598, déposé le, 14 Août 2003, elle-même une extension et une demande de brevet ultérieure avec revendication de la priorité

interne d'une première demande de brevet d'invention numéro 08 03019, déposé le, 2 Juin 2008; laquelle est une extension et une demande de brevet ultérieure avec revendication de la priorité interne d'une première demande de brevet d'invention numéro 08 06820 déposé le, 5 Décembre 2008.



SYSTÈMES POUR LA PRODUCTION D'ÉNERGIE À LA
DEMANDE COMME SOURCE SEULE, MINI/MICRO SOURCE,
OU EN ASSISTANCE AVEC AUTRES SOURCES D'ÉNERGIE

Cette application est une extension et une demande de brevet ultérieure avec revendication de la priorité interne d'une demande de brevet d'invention numéro 08 04598, déposé le, 14 Août 2008, elle-même une extension et une demande de brevet ultérieure avec revendication de la priorité interne d'une première demande de brevet d'invention numéro 08 03019, déposé le, 2 Juin 2008 ;
 5 laquelle est une extension et une demande de brevet ultérieure avec revendication de la priorité interne d'une première demande de brevet d'invention numéro 08 06820 déposé le, 5 Décembre 2008.

INTRODUCTION

10 Historiquement, Les fabricants des appareils portatifs cherchent à assurer une autonomie de plus en plus importante aux utilisateurs. Les systèmes de traitement nécessitent de plus en plus d'autonomie et sont de plus en plus énergétivore du fait de l'augmentation de leur puissance de calcul.

15 Le développement de techniques permettant la mise en œuvre des nanoparticules est une étape fondamentale pour obtenir les performances attendues dans des dispositifs à haut rendement énergétiques.

20 Actuellement les R & D en cours visent particulièrement une production d'électricité avec des coûts réduit et ceci dans le but d'une solution hybride (électrique / carburant, les piles à combustible) et d'une réduction sur les émissions des gaz polluants. Nous nous intéressons à développer des méthodes permettant de disposer des sources d'énergies ou des micros- sources (appelé aussi des micropiles) de puissance en utilisant des techniques innovantes, efficaces et industriel.

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

25 La présente invention propose une solution efficace et innovante pour la production de l'énergie et d'électricité d'assistance à partir des ressources naturelles et abondantes à la disposition de l'homme. Il s'agit d'une technique de production basée sur l'hydrogène par un système d'électrolyse super efficace qui apporte une solution aux problèmes associés à la technique d'électrolyse à savoir la chaleur, la consommation, le rendement énergétique, etc. Ces nouvelles techniques de
 30 production permettent de réutiliser les gaz produits pour entretenir le cycle de l'électrolyse au-delà du travail supplémentaire qui consiste à la production de l'électricité à l'aide des piles à combustible. Les domaines d'utilisation couvrent entre autres tous systèmes interactifs mobiles, portatifs ou de poche nécessitant plus d'énergie que les batteries existantes de même taille peuvent fournir ou encore tout milieu nécessitant de l'énergie pour fonctionner de façon stationnaire ou nomade. Le
 35 Domaines d'utilisation comprend entre autres, Téléphones cellulaires, PC portables, Caméra, Appareils photos numériques, Lecteurs CD et DVD portables, Lecteurs musicaux et radios portatifs, Jeux, Chargeurs de batteries en assistance, GPS, Appareils médicaux, Accessoire des chargeurs, etc.

40 Un des prochains objectifs de production d'énergie de la part des pays industrialisés est son obtention par l'utilisation de ressources propres et renouvelables de la planète. À cet effet, plusieurs techniques ont été proposées et tentées à ce jour. Parmi celles-ci, il a été envisagé de réaliser des systèmes de production de l'hydrogène par des systèmes d'électrolyse de l'eau et de produire de l'électricité à partir des piles à combustibles. En effet, ses solutions permettent à la fois d'utiliser les ressources propres et de réduire la pollution. Un tel objectif ne peut
 45 être atteint en s'inspirant des techniques utilisées jusqu'à ce jour pour la production de l'hydrogène par électrolyse tel que décrit notamment dans les brevets WO/2008/012403 ; WO/2003/100895 ; EP/2008/EP1908728 ; EP/2008/EP1923941 ; EP/2004/EP1457542 ; WO/2008/012403 ; EP/2000/EP1063718 ; WO2008051626 ; WO/2008/054337 ; WO/2007/076596.

En effet, aucune de ses inventions ne permet une production à la demande de l'hydrogène ou de l'électricité avec un rendement énergétique atteignant 50 % ou plus.

De ce fait, les réalisations effectuées se sont limitées à des applications expérimentales ou spécifiques. Dans ce sens, une première application a consisté à utiliser des électrolyseurs de production d'hydrogène d'assistance pour les chargeurs des appareils mobiles. Cependant, la production de l'hydrogène est souvent réalisée de façon séparée et ne possède aucun asservissement, la rendant apte à une production à la demande satisfaisant à toutes les demandes en énergie ou en électricité.

Parallèlement, les piles à combustibles ou piles à hydrogène ont été limitées dans leur utilisation car elles nécessitent l'utilisation des capsules dans lesquelles une quantité limitée d'hydrogène était stockée. Cette dernière limite les champs d'action des piles à hydrogène pour des raisons évidentes d'autonomie et de disponibilité d'hydrogène à la demande et à la volée (par exemple lors des appels en courant).

Encore une fois, la solution satisfaisant à cette demande ne peut être atteinte en s'inspirant des techniques utilisées jusqu'à ce jour pour la production de l'électricité par procédés tel que décrit notamment dans les brevets WO/2008/097798 ; WO/2008/097797 ; WO/2004/042855 ; WO/2006/112583 ; WO/2007/010207 ; WO/2006/112833 ; WO/1995/9532458 ; WO/2007/035683.

En effet, aucune de ses inventions ne permet une production à la demande et du recyclage de l'Hydrogène et de l'Oxygène non consommés par leur réintroduction dans la chaîne d'Eau-Gaz-Eau couplé à un système tampon pour pic de courant est un autre élément totalement novateur dans cette application.

Rappelons que l'application 08 04598 déposé le 14 Août 2008 fait mention des points suivants :

« Sachant que l'Hydrogène peut être utilisé comme carburant pour faire avancer un véhicule. Le premier complément à l'application n° 08 03019 serait de disposer de l'énergie à volonté et donc de pouvoir disposer d'un moyen de stockage de l'hydrogène. En effet ; Le stockage de surplus de l'énergie sous forme d'hydrogène devient alors un complément qui apportera un confort plus important dans les applications automobiles. Il est donc envisageable de stocker tout ou partie du surplus d'hydrogène produite par l'invention n° 08 03019 dans un système de stockage. Nous envisageons ce stockage dans des unités cryogéniques, ou encore des nano hydrures car le rendement de stockage de l'énergie dans les hydrures et les nano hydrures a augmenté dans les dernières années.

Un deuxième aspect de cette invention est l'utilisation des énergies solaires qui servent à l'alimentation d'un système de production d'énergie muni d'Électrolyseur (s) Nanotique (s) faisant l'objet de l'application 08 03019 déposé le 2 Juin 2008. Cette demande de brevet apporte également des améliorations sur certains aspects décrits dans le brevet d'invention n° 08 03019.

Étant entendu qu'un « Électrolyseur » est généralement composé d'au moins d'une cellule d'électrolyse comprenant une cuve contenant un Électrolyte (substance ou composé qui, à l'état liquide ou sous forme de solution chimique, permet le passage du courant électrique par déplacement d'ions.) dans lequel sont plongées deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant continu, muni ou pas de système de contrôle et de commande et qui produit des gaz ;

Et qu'un « Électrolyseur Nanotique » est un Électrolyseur tel que décrit ci-dessus mais avec au moins un élément à nano échelles à base des matériaux ou composés de carbone ou encore les tubes à nano échelle ; lesdits matériaux comprennent des nano métaux de 1 à 50 nm ou nanotubes de

carbone, appelé globalement les nano éléments, faisant l'objet de l'invention n° 08 03019, déposé le 2 Juin 2008.

5 L'effet photovoltaïque implique la production et le transport de charges négatives (électrons) et positives (trous) sous l'effet de la lumière dans un matériau semi-conducteur. Récemment, un nouveau concept fondé sur l'utilisation d'un film mince du mélange d'un polymère conjugué et de buckminsterfullerène (molécule en forme de ballon de football constituée de 60 atomes de carbone, C₆₀) a permis d'améliorer de façon significative les performances des dispositifs photovoltaïques plastiques utilisant des composés organiques.

10 L'étude photophysique a montré que le transfert d'électron à l'origine du photocourant est en compétition avec un transfert d'énergie ne conduisant pas à la formation de charges au sein du film mince ; le second phénomène étant prédominant. Dans les dispositifs photovoltaïques, seule une faible partie de la lumière absorbée conduit effectivement à l'espèce à charges séparées. De ce fait, les performances du dispositif sont limitées car une grande partie de la lumière absorbée est en quelque sorte perdue en raison du transfert d'énergie.

15 Par ailleurs, les solutions existantes sont limitées par leurs coûts de production, leurs rendements et leur inefficacité à capter l'énergie solaire dans un maximum de spectre possible ainsi que leurs manques d'optimisation.

Rappelons que l'application 08 03019 déposé le 2 Juin 2008 fait mention des points suivants :

20 - « Devant l'urgence de la situation, pour remplacer le pétrole à moyen terme, il faut partir des solutions déjà validées pour la production de l'hydrogène et avoir des vecteurs compatibles avec les sources disponibles à moyen et à court terme. Tout d'abord, l'hydrogène n'existe qu'en très faible quantité sur Terre. Pour cette raison, il est nécessaire de le produire, à partir, par exemple de l'eau (Électrolyse) ou de chaînes hydrogénées telles que les alcools, le gaz naturel ou les carburants commerciaux (c'est la réaction de reformage). Notre recherche pour trouver de l'énergie propre, efficace et à faible coût, nous a amenée à chercher un moyen de conversion de l'eau en énergie avec ZERO émission des gaz nocifs ».

25 - « Apporter une solution appropriée aux défis liés aux changements climatiques et l'épuisement des réserves d'énergies fossiles se traduit par l'utilisation d'une source d'énergie plus propre et moins polluante dans de meilleures conditions, avec les options qui conviennent au mieux pour équiper nos moyens de transport ainsi que nos moyens de production d'électricité et de la chaleur dans les habitats en respectant les contraintes liées au respect de l'environnement. ».

30 ... »

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE ET DE L'ART

35 Le développement récent de nouvelles méthodes de la réalisation des piles à combustibles ou encore des micropiles à combustible (micro pac) ne repose pas sur la simple réduction de taille d'une pile à combustible classique, mais plutôt sur l'emploi des procédés de type couches minces qui est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Le but étant de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat.

40 Les micropiles à combustible actuelles sont d'environ 50 × 30 mm², et sont capable de maintenir le flux d'une retransmission vidéo sur un mobile pendant plus de 13 heures consécutives avec

seulement 10ml de méthanol. Ces dispositifs cités utilisent généralement une batterie Li-polymère complémentaire pour prendre en charge les pics de puissance.

5 État actuel de l'art est par ailleurs basé sur l'exploitation simultanée des compétences en électrochimie et en micro technologie qui a permis de mettre au point cette technologie à partir de plaquettes de silicium sur lesquelles sont élaborés des « puces » de pile à combustible. Le dispositif de stockage d'énergie est une cartouche jetable capable d'émettre de l'hydrogène gazeux en fonction de la demande.

10 Notons que certaines solutions proposées utilisent la technique à usage unique des cartouches de gaz de manière à éviter toute recharge pouvant être considéré comme dangereuse.

Pour rappel, la génération de l'hydrogène est parfois obtenue par réaction de l'eau, contenue dans un réservoir, sur du borohydrure de sodium.

15 Ces micropiles, d'une puissance allant de quelques milliwatts à 10 watts, associées à une cartouche de combustible peuvent fonctionner deux à trois fois plus longtemps qu'une batterie au lithium. En effet, la densité d'énergie massique accessible est voisine aujourd'hui d'une batterie lithium ion et sera dans un futur proche de 500 Wh/Kg contre 200Wh/Kg.

20 Le développement des équipements électroniques portables pose de manière cruciale le problème de la fourniture d'énergie. L'évolution prévisible des fonctionnalités et des usages des appareils électroniques portables ainsi que l'introduction de composants électroniques nouveaux augmentent considérablement les besoins en termes de puissance consommée et d'autonomie. De nombreuses recherches s'orientent à la fois vers l'optimisation des composants et la mise au point de sources d'énergie miniatures alternatives aux accumulateurs Li-ion actuels, dont les progrès sont par ailleurs constants. Dans ce contexte, la pile à combustible miniature apparaît comme une solution attractive, car elle constitue une réelle rupture technologique qui pourrait profiter à l'Europe et notamment à l'industrie de la micro-électronique jusque-là absente des sources d'énergie électrochimiques.

30 Actuellement, deux filières sont principalement étudiées dans le monde pour les applications portables de faible énergie : les piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

Ces deux types de pile à combustible diffèrent essentiellement par le combustible employé à l'anode, qui est de l'hydrogène pour les PEMFC et du méthanol liquide pour les DMFC. La problématique des piles à combustible miniatures s'articule autour de deux choix technologiques : la nature du combustible utilisé à l'anode et l'architecture de la pile à combustible.

35 Cette invention apporte une solution innovante aux inconvénients des techniques utilisées à ce jour. Et ceci en regroupant les principaux avantages des techniques de mise en œuvre des nano sondes et les nano particules tout en palliant à leurs inconvénients grâce à des techniques innovantes dans la modélisation de la puissance de sortie désirée.

40 **Rappelons que l'application 08 04598 déposé le 14 Août 2008 fait mention des points suivants :**

«

La problématique du stockage de l'hydrogène est que dans les conditions normales, l'hydrogène est sous forme gazeuse et a une densité de 0,09 kg/m³. Donc dans ces conditions pour qu'un véhicule ait

une autonomie d'au moins 100 km, la masse nécessaire d'hydrogène serait de 1 kg, soit un volume d'hydrogène d'environ 11 m³ (11 000 litres). Le réservoir devrait avoir les dimensions d'un cube d'à peu près 2,5 m de côté !

Un moyen de diminuer le volume d'un gaz est la cryogénie. L'hydrogène sous forme liquide possède une densité de 70,8 Kg/m³, dans ces conditions le volume du réservoir nécessaire pour stocker « nos » 4 Kg d'hydrogène serait de 60 litres soit le volume des réservoirs des voitures à essence actuels. Néanmoins pour être à l'état liquide, l'hydrogène doit être porté à une température de -240/-250°C ! Donc, pour être utilisés, de tels réservoirs doivent être équipés d'importants systèmes secondaires pour maintenir l'hydrogène à cette température et pour limiter les pertes par vaporisation.

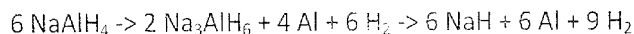
La classe des hydrures est la famille des composés qui comportent de l'hydrogène et dont celui-ci possède une polarisation négative relativement à l'élément du composé auquel il est lié. On peut classer les hydrures selon la nature de la liaison principale entre l'hydrogène et l'autre élément. Les hydrures sont dits covalents quand la liaison est de type covalent. C'est le cas des hydrures les plus communs tels que l'eau (H₂O), l'ammoniac (NH₃), le méthane (CH₄). Les hydrures sont dits métalliques quand la liaison est de type métallique.

Pour que cette méthode soit intéressante il faut pouvoir développer des matériaux avec de grandes surfaces spécifiques. L'utilisation de nanotubes de carbone (exemple C 60) est aussi envisagée mais l'un des principaux freins actuels est que ceux-ci n'absorbent l'hydrogène qu'à très basse température (-196°C). Dans tous les cas, les résultats actuels sont encore trop parcellaires pour pouvoir présager de leur devenir.

Plusieurs métaux purs ou alliages sont capables d'absorber de l'hydrogène en leur sein. Le composé métallique agit un peu comme une éponge à hydrogène. Dans les hydrures métalliques l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H₂) comme dans le cas précédent des réservoirs. L'absorption d'hydrogène (aussi appelée hydruration) peut-être effectué par l'intermédiaire du gaz dihydrogène (H₂) dissocié en deux atomes d'hydrogène (H) à une température et pressions données et caractéristiques du matériau absorbant. L'absorption d'hydrogène peut aussi être effectuée à température et pression ambiante par voie électrochimique et plus précisément par électrolyse de l'eau.

La capacité de stockage des hydrures métalliques peut être très importante puisque l'alliage Mg₂FeH₉ « stocke » 150 kg d'hydrogène par m³. Un réservoir de 26 litres serait alors suffisant pour « nos » 4 kg d'hydrogène. Néanmoins la densité volumique ne suffit pas, il faut que l'alliage qui a absorbé l'hydrogène puisse le désorber (relâcher) dans des conditions acceptables. En effet, pour être utilisé dans des applications mobiles, les hydrures métalliques considérés doivent avoir des températures et des pressions d'équilibre compatibles avec les dites applications (entre 1 et 10 bar pour la pression, entre 0 et 100°C pour la température). Plusieurs familles d'hydrures d'alliages intermétalliques sont envisagées et envisageables : les AB₅ (LaNi₅...) ; les AB₂ (ZrV₂) ; les A₂B (Mg₂Ni)... Il faut signaler que les alliages dérivés de LaNi₅ sont les alliages utilisés dans les batteries rechargeables Nickel-Hydrure Métallique (Ni-MH) dont plusieurs millions d'unités sont vendues à travers le monde chaque année.

Les principes du stockage et de la libération d'hydrogène sont différents dans le cas des hydrures complexes de ce qu'ils sont pour les hydrures métalliques. En effet, le stockage s'effectue pour les premiers lors d'une réaction chimique et non pas par « simple » occupation des « vides » de la structure comme dans le cas des hydrures métalliques. Pour l'Alanate de sodium, le mécanisme de libération de l'hydrogène se représente comme suit :



D'autres types d'hydrures peuvent être envisagés. Par exemple la famille des amino-boranes (NH_xBH_x) constitue une voie prometteuse puisque ces derniers peuvent théoriquement absorber plus de 20 % en masse. Le composé NH_4BH_4 peut absorber 24.5 % en masse mais il est instable au-dessus de -20°C ce qui le rend peu pratique. Par contre le composé NH_3BH_3 (20 %) est stable dans les conditions normales et nécessite des températures modérées pour relâcher l'hydrogène, ce qui le rend potentiellement plus intéressant.

Le professeur Shin-ichi ORIMO de l'institut de recherche en matériaux de l'université de Tohoku a mis au point en collaboration avec la société Japan Steel Works un réservoir de la taille d'une boîte d'allumettes pouvant relâcher jusqu'à 9 litres d'hydrogène. L'hydrogène est stocké dans un réservoir en aluminium sous forme de particules d'aluminium hydrogéné, molécule développée par le groupe de recherche. Lorsqu'il est chauffé à 80°C le composé relâche de l'hydrogène sous forme de gaz. Expérimentalement, on a pu extraire 9,3 litres d'hydrogène d'un réservoir mesurant 4 cm x 6 cm et d'une épaisseur de 5,5 mm. Ceci représente une contenance supérieure de 43 % par rapport à l'alliage Lanthane-Nickel (LaNi_5) habituellement utilisé pour le stockage de l'hydrogène. Le groupe espère améliorer les propriétés du système afin que l'aluminium hydrogéné libère le gaz à 60°C , ce qui permettrait une utilisation directe de la chaleur rejetée par les appareils électroniques et donc une alimentation par piles à combustibles d'instruments portables comme les téléphones ou les ordinateurs. Une fois que l'hydrogène a été libéré, il ne reste plus que de l'aluminium. Ce processus étant irréversible, les réservoirs seraient employés comme des cartouches à utilisation unique.

L'ensemble des solutions mentionnées peut-être utilisé comme un moyen d'assistance optimisé pour stocker le surplus d'hydrogène et à la restituer sur demande telle que décrite dans la demande de brevet d'invention n° 08 03019.

Dans les générateurs d'électricité à base de la technologie photovoltaïque, les performances du dispositif dépendent en effet de la morphologie du film mince placé entre les deux électrodes. La séparation de charge photo-induite à l'origine du photocourant ne pouvant se faire qu'à l'interface de la zone de contact entre les deux constituants (dans le cas de C_{60}).

Pour optimiser les performances des cellules photovoltaïques, il faut à la fois favoriser la formation de charges au sein du film mince du dispositif photovoltaïque et augmenter la quantité de lumière absorbée. L'un des grands avantages de cette nouvelle approche est la possibilité d'établir une relation entre la structure du composé hybride et son activité. Il sera ensuite facile de faire varier la structure de la molécule pour en moduler ses propriétés électroniques afin de favoriser la production du photocourant. Nous constatons que l'utilisation des polymères nano cristallins augmente considérablement le rendement des cellules photovoltaïques.

En effet ; On peut obtenir un rendement de 11 % en empilant deux cellules DSC (Dye-Sensitized Cells ou Cellules inorganiques Sensibilisées sur Substrat) afin de former une cellule tandem DSC, augmentant ainsi le taux de conversion. La cellule supérieure absorbe la lumière dans le visible, la cellule inférieure dans le proche infrarouge et l'infrarouge. Les colorants utilisés sont le red-dye ou substrat rouge (N719) qui présente un pic d'absorption à 540 nm (vert) et le black-dye ou substrat noir (N749) dont le pic se situe à 600 nm (orange) mais qui absorbe jusqu'à 800 nm (proche infrarouge). La conversion photoélectrique des faibles longueurs d'ondes permet d'obtenir une forte tension électrique, celle des grandes longueurs d'ondes fournissant un fort courant, le tout expliquant le taux de conversion élevé obtenu.

Récemment, des équipes françaises de l'INL (Institut des Nano technologies de Lyon) ont obtenu une efficacité de conversion proche de 18 % mesurée sur une cellule photovoltaïque de 2e génération en silicium cristallin aminci. À l'heure où 50 % du coût d'une cellule photovoltaïque en silicium cristallin est dû au substrat, de nombreux travaux de recherche portent sur les cellules dites de 2e génération, à substrat aminci. Bien que cette réduction d'épaisseur dégrade le rendement des cellules conventionnelles, de nouvelles architectures permettent de conserver des efficacités importantes comme l'a démontré Pierre Papet au cours de sa thèse intitulée « Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts arrière sur substrats minces en silicium cristallin ». Son travail présente les principales études et améliorations apportées aux cellules fabriquées sur substrat de silicium cristallin de type p d'environ 150 µm d'épaisseur. La passivation de la face avant est assurée par dépôt d'une simple couche de nitrure de silicium hydrogéné sur la surface préalablement micro structurée. En face arrière, un émetteur profond et fortement dopé est réalisé par diffusion de phosphore. Un champ répulsif réalisé sur la face arrière par dopage au bore permet de limiter les recombinaisons. Enfin, l'efficacité des cellules est optimisée grâce à la géométrie des contacts métalliques inters digités reportés en face arrière. L'ensemble de ces études a permis de réaliser des cellules à haut rendement et l'une d'entre elles présente une efficacité de 17,9 % (mesurée au laboratoire). Ce résultat est actuellement l'un des plus hauts rendements de conversion réalisé sur silicium dans un laboratoire français.

Rappelons que l'application 08 03019 déposé le 2 Juin 2008 fait mention des points suivants :

« Le développement de l'hydrogène en tant qu'énergie du futur nécessitera une forte évolution vers des modes de production durables et une augmentation considérable du volume de cette production. Les principaux modes de production actuels de l'hydrogène sont basés sur le reformage catalytique d'hydrocarbures d'origine fossile comme le gaz naturel (méthane et alcanes légers) et les gaz issus du pétrole (GPL) ou du charbon. Ces technologies éprouvées pour des applications stationnaires à large échelle requièrent aujourd'hui un nouvel effort de recherche lié à l'émergence de nouvelles applications et/ou contraintes. Ce qui est le cas de la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse (CO et H₂) sur les sites d'extraction ou la génération d'hydrogène comme carburant de pile à combustible pour des applications embarquées (ex : véhicules électriques, alimentation d'ordinateurs portables) ou domestiques (ex : groupes électrogènes). Ces applications envisageables sur le court et moyen terme ont introduit des axes de recherche novateurs et des ruptures technologiques comme la miniaturisation des procédés (nouvelle technologie des minis- et microréacteurs/échangeurs, co-générateurs de chaleur et d'énergie électrique) ou l'ultra purification de l'hydrogène avant admission dans la pile à combustible ou encore des réacteurs de stockage ».

« L'utilisation de l'hydrogène en tant que carburant additionnel est une méthode attractive pour améliorer les performances du moteur d'automobile et réduire ses émissions. Un mélange d'hydrogène et d'oxygène GEH (Gaz Enrichi en Hydrogène = H₂ + O₂ + Vapeur Carburant) produit par un nouveau type d'électrolyseur a été récemment présenté. On parle souvent de l'électrolyse liée à l'utilisation des énergies renouvelables. Cela serait intéressant dans la mesure où la production d'électricité par ce moyen n'est pas vraiment simultanée aux besoins. L'autre possibilité est d'utiliser l'électricité produite par des centrales nucléaires (notamment pendant les heures creuses). ».

« Comme déjà mentionnée, l'efficacité de l'électrolyse ne peut dépasser 50%, quoi qu'en théorie on puisse l'approcher. Mais son coût est bien supérieur à celui du reformage en raison du coût de l'électricité. Pour que le procédé soit rentable, il faut une électricité à faible coût. Mais l'intérêt est la production sur place ou en assistance.

Typiquement, la cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (cathode et anode), d'un électrolyte et un générateur de courant. On a les réactions suivantes :

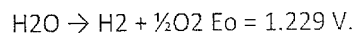
- À l'anode, l'eau se dissocie en oxygène et en protons. Les électrons partent dans le circuit.

- À la cathode, les protons se recombinent avec les électrons pour donner l'hydrogène.

Sous apport du courant, l'eau est dissociée en hydrogène et oxygène.

Il est nécessaire d'apporter de l'énergie électrique puisque l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole. Cela correspond à un potentiel théorique de 1.481 V à 25°C, mais en pratique on a plutôt des potentiels entre 1.7 à 2.3 V.

La dissociation des molécules d'eau en dihydrogène et dioxygène donne :



Globalement, nous avons $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Des données concernant des électrolyseurs industriels donnent les indications suivantes :

- Pour une température de 80°C et une pression de 15 bars, on a besoin d'environ 4,5 kW pour produire 1Nm3 d'hydrogène (Actuellement, des électrolyseurs d'une puissance de 1 à 100 kW sont développés).
- Pour que cette technologie soit valable, il sera nécessaire de faire une analyse à la fois économique mais aussi énergétique et environnementale portant sur tout le cycle de vie, et ce pour évaluer les coûts de production de l'hydrogène et l'impact sur l'environnement.

Ces résultats dépendront largement du type d'électricité utilisée et de son coût. ».

« La technologie INVERSE de l'Électrolyse de l'eau (pile à Hydrogène) consistant à faire passer de l'hydrogène et de l'oxygène dans un catalyseur pour produire à la fois eau, chaleur et un courant électrique. Actuellement, les coûts restent élevés du fait de l'utilisation de matériau noble (platine) dans la réalisation des électrodes. ».

»

AVANTAGES DE L'INVENTION

La présente invention vise à pallier les inconvénients des électrolyseurs et les piles à hydrogène existants et a pour objectif de fournir une source d'énergie propre, apte à fournir de l'électricité ou de l'hydrogène pour les systèmes mobiles.

Selon la présente invention, ce générateur d'énergie se caractérise par les avantages suivants :

- Création d'électrode en nuage nanotique.
- Génération d'électrodes virtuelles lors de l'électrolyse.
- Réaction en chaîne volumétrique contrôlée par électrolyte fluidisé.
- Répartition du nuage nanotique contrôlée par champs électromagnétiques.
- Utilisation des gaz Hydrogène oxygène pour une production de l'énergie en poste fixe et/ou embarqué et/ou nomade.
- Une assistance à la demande pour la production des gaz Hydrogène et Oxygène.
- Un système de production d'Hydrogène et d'Oxygène à débit variable qui à la volée, sans réservoir de stockage et qui répond à un besoin simultané en énergie avec Zéro pollution.
- Une production de l'électricité d'assistance avec un haut rendement énergétique.
- Une production ou assistance à la production d'électricité.
- Une diminution du coût de fonctionnement et d'entretien avec une plus grande efficacité.
- Une augmentation de puissance et de durée d'autonomie des appareils mobiles.
- Un système innovateur de contrôle d'asservissement de débit d'électricité.
- Un système d'énergie dont le débit reste variable et s'adapte aux besoins et à la demande à un instant donné.
- Un étage intermédiaire (tampon) pour compenser l'inertie liée à la constante du temps du système lors des appels en énergie.
- Une variante de cet avantage novateur génère de l'énergie qui peut servir de source de recharge de batterie en temps masqué ou lors du standby.

- Un électrolyseur super efficace muni d'électrodes en nano métaux, d'un système de contrôle et d'asservissement de concentration ionique et de la température fonctionnant avec un rendement de 85 %.
- 5 - Ce générateur est aussi un système novateur d'électrolyse muni des sondes remplaçant le ou les électrodes.
- Un contrôleur d'intensité du courant tiré par le système à l'aide de système tampon.
- Un des avantages de la présente invention est le souci d'évacuation de l'eau produite à la sortie de la pile à hydrogène qui est réinjecté dans le réservoir principal.
- 10 - Une solution novatrice de génération des nuages de l'électrolyse par sondes à nanoparticules.
- Un système à coûts efficace qui permet de fournir une énergie de puissance dans les appareils mobiles.
- Un système conçu avec un encombrement réduit pour faciliter et son intégration dans des environnements et appareils multiples.
- 15 - Un système novateur qui permet un dialogue et une gestion intelligente de ses sous-ensembles.
- Un système novateur qui n'utilise pas la technique à usage unique (opération de recharge est souvent considérée comme une opération dangereuse).
- Un système novateur de production ou d'assistance d'électricité à l'aide des piles à hydrogène sans émission de gaz polluants.
- 20 - Un système novateur de production ou d'assistance d'électricité à l'aide des piles à hydrogène muni d'un système de récupération des pertes.
- Un système innovant et compact de production d'énergie avec plusieurs niveaux d'intégration de technologie par les intégrateurs de solution nomades.

25

En conséquence ; on peut résumer les avantages de l'utilisation de la présente invention dans les systèmes qui nécessitent de plus en plus d'autonomie et sont de plus en plus énergétivore du fait de l'augmentation de leur puissance de calcul.

Rappelons que l'application 08 04598 déposé le 14 Août 2008 fait mention des points suivants :

30

«

L'invention concerne un système d'alimentation très efficace et optimisé qui se rajoute en complément à l'unité de production d'Hydrogène d'Assistance, de Puissance et d'électricité à la demande ainsi que des sorties adaptées à une utilisation directe. Il contient des éléments photovoltaïques à base des cellules DSC ou des polymères nanocristallins pour constituer les cellules

35 photovoltaïques super efficace, jumelé avec une unité de stockage cryogéniques ou de stockage à base des hydrures d'assistance ou comme source séparée de recharge (back-up) contrôlée par un système d'asservissement avec une disposition modulable , intelligent, à haut rendement énergétique et utilisant les nano technologies. Multitudes de choix sont proposées à l'utilisateur pour obtenir une production simultanée aux besoins ou encore à débit variable de l'énergie pour des

40 voitures hybrides ou des maisons à basses consommations pour une utilisation direct. Les options d'optimisations permettant des contrôles et programmations de fonctionnement à l'aide des GSM fonctionnant avec des services dédiés comme la Météo ou satellites pour le contrôle et la distribution de l'électricité ou de l'énergie.

45

Un des aspects innovant de la présente application est son composant photovoltaïque. En effet, les techniques de réalisations à ce jour ont été soit par la capture de l'infrarouge (IR) soit par la capture des rayons du spectre visible. La Spectroscopie Infrarouge (IRS) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, d'effectuer l'analyse chimique d'un matériau.

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) est le suivant : lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et l'on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise à cette longueur d'onde. Le domaine spectral entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au

5 domaine de l'énergie de vibration de diverses molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une seule bande d'absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un

10 ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Il existe deux sortes de spectromètres Infrarouge : les spectromètres à balayage et les spectromètres à transformée de Fourier FTIR. Dans le cadre de cette application nous avons utilisé le spectromètre Infrarouge Perkin Elmer GSX-2 à transformée de Fourier (interféromètre de Michelson) dont le principe est connu.

15 En effet ; le principe de la Spectroscopie (FTIR) est le suivant : le faisceau IR, provenant de la source infrarouge IR (dans notre cas, une lampe halogène en tungstène produisant le rayonnement IR proche ou un filament chauffé à 1350 K fournissant le rayonnement dans l'IR moyen et lointain) soit (i) dirigé vers un microscope soit (ii) vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans le premier

20 cas il est possible de choisir la taille de la surface que l'on veut analyser puis d'effectuer des mesures en réflexion ou en transmission. Dans le deuxième cas la configuration est macroscopique car le faisceau n'est pas focalisé. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe du spectromètre. Le reste passant à travers la séparatrice est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se

25 recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent et arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme.

30 C'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir mobile. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge (intensité de l'adsorption en fonction de la longueur d'onde) par transformée de Fourier. L'intensité intégrale d'une bande d'absorption peut être reliée à la concentration des liaisons chimiques responsables de l'absorption. Si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut comparer la quantité d'un groupement chimique présenté dans plusieurs échantillons.

35 Dans le cadre de cette invention nous avons utilisé deux modes : (i) Réflexion et (ii) Réflexion totale Atténuée.

40 Le premier mode permet de déterminer la porosité d'une couche. Des interférences constructives ou négatives entre le faisceau incident réfléchi à l'interface air -/ Si poreux et le faisceau réfléchi à l'interface Si poreux / Si monocristallin, peuvent être clairement observées sur les couches dont l'épaisseur (d) est inférieure ou égale à λ réfléchi. L'indice optique de la couche (n) est déterminé à partir de spectre de réflectivité, en considérant la différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis. Les conditions pour les maximums d'interférence

45 d'ordre k et $k+N$ peuvent être ainsi écrites :

$$2dn = k\lambda_k$$

$$2dn = (k+N)\lambda_{k+N}$$

où λ_x est la longueur d'onde correspondant au maximum de l'ordre x ; k et N sont des nombres entiers ; N - le nombre des maximums d'interférence entre λ_k et λ_{k+N}

50

Ainsi, on obtient : $n = \frac{N}{2d} \left(\frac{1}{\lambda_k} - \frac{1}{\lambda_{k+N}} \right)^{-1}$

- La porosité moyenne peut être estimée à partir de ces mesures de l'indice de réflexion en utilisant les modèles du milieu effectif de Brouggeman (l'équation mettant en corrélation l'indice de réflexion et la porosité d'une couche) ou de Maxwell-Garnett (théories applicables pour un empilement de nanocristaux en trois dimensions). Selon le modèle de milieu de Brouggeman, par exemple, l'équation mettant en corrélation l'indice de réflexion et la porosité d'une couche est :

$$(1 - P) \frac{(n_{si}^2 - n^2)}{(n_{si}^2 + 2n^2)} + P \frac{(1 - n^2)}{(1 + 2n^2)} = 0$$

- où P est la porosité moyenne d'une couche de Si poreux, n_{si} est l'indice de réflexion du Si monocristallins.

- Le principe du deuxième mode appelé ATR (Attenuated Total Reflection ou encore l'Atténuation de la réflexion Totale) consiste à placer l'échantillon à analyser sur la surface d'un cristal à fort indice de réfraction (Ge, dans notre cas, $n=4$) supérieur à celui de l'échantillon. Le faisceau IR guidé dans le cristal initial traverse le germanium (Ge) et subissant une réflexion totale à l'interface germanium -échantillon est dirigé vers le détecteur. Le faisceau guidé est légèrement perturbé par l'existence d'ondes progressives transversales appelées évanescentes. Celles-ci pénètrent en une certaine profondeur de l'échantillon se trouvant en contact direct avec le germanium. Une partie de l'énergie des ondes évanescentes est absorbée par des liaisons chimiques et la réflexion totale du faisceau principal est dite atténuée.

- Étant très sensible, cette technique nous a permis dans le cas du Si poreux d'identifier et de quantifier les liaisons chimiques présentes sur la surface interne du Si poreux en évitant les saturations des spectres en régime de transmission sur les couches autoportées ou des pics parasites due à l'interférence en régime de réflexion sur les couches fines de Si poreux.

La concentration d'hydrogène N_H ($mmol g^{-1}$) Peut-être également estimée à partir des exploitations des spectres d'adsorption en utilisant la relation :

$$N_H = \frac{1}{\Gamma_s \rho_{si} (1 - P)} \int_{h\nu} \frac{\alpha}{h\nu} d(h\nu) = \frac{I_s}{\Gamma_s \rho_{si} (1 - P)}$$

- appliquée initialement pour déterminer la quantité d'hydrogène dans des couches amorphes de Si.

où I_s (cm^{-1}) est l'absorption intégrée de la bande de valence, ρ_{si} densité du Si monocristallin ($2.33 g cm^{-3}$), P porosité d'une couche de Si poreux, α (cm^{-1}) coefficient d'adsorption, $h\nu$ énergie du phonon et Γ_s ($cm^2 mmol^{-1}$) force d'oscillateur des liaisons de valence Si-H déterminée d'après la relation proposée initialement pour Si amorphe

$$\Gamma_s = 37.6 \times \frac{I_s}{I_w}$$

- Sa dépendance de la porosité de la couche poreuse analysée est également prise en compte.

où I_s et I_w sont respectivement les absorptions intégrées de la bande de valence et de la bande de balancement (autour de $640 cm^{-1}$), mesurées expérimentalement.

- Nos mesures de concentration d'hydrogène effectuées par FTIR fonctionnant en mode ATR sont en excellent accord avec les mesures de quantité d'hydrogène effectuées par la spectroscopie de désorption thermique (appelé TPD MS) une autre technique de mesure de la quantité d'hydrogène atomique. Cette méthode est basée à l'analyse du gaz désorbé de l'échantillon lors de sa sublimation. La TPD MS couplée avec le spectromètre de masse est

une technique d'analyse quantitative mais destructive. Elle est relativement délicate à mettre en oeuvre.

Une molécule, un atome ou un solide (par la suite - système) peut absorber de l'énergie à partir de diverses sources : rayonnement électromagnétique, réarrangements électroniques, réaction chimique exothermique, etc. Il est alors dans un état excité instable et son retour à l'état fondamental peut se produire de différentes façons : luminescence, transfert d'énergie intra ou intermoléculaire, quenching.

- 10 La luminescence résulte du retour du système excité vers un état fondamental par l'émission d'un photon. Il existe de nombreux types de luminescences qui se distinguent par la source d'activation du système.

15 D'après le diagramme de Jablonski, le phénomène de photo luminescence peut se résumer en trois étapes : i) Un photon d'énergie E_{ex} , fourni par une source lumineuse externe telle qu'un laser ou une lampe, est absorbé par le système, permettant ainsi le passage d'un état énergétique fondamental S_0 à un état excité S_2 ; ii) Cet état excité dure généralement un temps très court, entre $10^{-8} - 10^{-10}$ sec. Pendant ce temps le système subit des changements conformationnels et il est soumis à de multiples interactions avec son environnement.

20 L'énergie de S_2 est alors partiellement dissipée et le système possède l'énergie S_1 ($S_1 < S_2$) ; iii) Le retour à l'état fondamental S_0 se fait par émission d'un photon (et d'un phonon, dans le cas de semi-conducteurs à gap indirect) avec l'énergie E_{em} .

25 Du fait de la dissipation d'énergie pendant l'état excité, l'énergie du photon réémis est plus faible que celle du phonon absorbé. La longueur d'onde du photon émis est donc supérieure à celle du photon absorbé.

Au sein d'un semi-conducteur on peut identifier trois types de transition parmi lesquelles on différencie celles qui sont radiatives (avec émission de photon) et celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives ou interbande sont à leur tour classifiées, selon la configuration des bandes du semi-conducteur, en transitions directes et indirectes. Dans le premier type, la recombinaison radiative s'effectue de façon « directe » alors que dans le cas d'une transition de type indirect la recombinaison se fait via l'intervention du phonon. Afin de conserver le vecteur d'onde k total de la transition.

La spectroscopie de luminescence est une technique très intéressante pour la caractérisation de semi-conducteurs car elle est non-destructive.

35 Notons que toutes les caractérisations par la spectroscopie de photoluminescence, effectuées dans cette application, ont été réalisées avec les moyens des Laboratoires de Physiopathologie des Lipides et Membranes et de Physique de la Matière. Le spectro-fluoromètre utilisé est un appareil commercial de type PTI Fluorescence System (appareil de mesure).

40 Par ailleurs ; Les cellules solaires sensibilisées par des colorants sont considérées de nos jours comme une variante économique pour la conversion photovoltaïque. En particulier, les cellules à colorants basées sur le spiro-MeOTAD semblent prometteuses dans le développement de cellules solaires solides organiques (cellules solaires à l'état solide ou encore Solid-state Solar Device : SSD). Nous utilisons des filtres colorants le red-dye (N719) qui présente un pic d'absorption à 540 nm (vert) et le black-dye (N749) dont le pic se situe à 600 nm (orange) mais qui absorbe jusqu'à 800 nm (proche infrarouge).

45 La conversion photoélectrique des faibles longueurs d'ondes permet d'obtenir une forte tension électrique, celle des grandes longueurs d'ondes fournissant un fort courant, le tout expliquant le taux de conversion élevé obtenu. Les efficacités rapportées jusqu'à maintenant, atteignent environ 11 % des rendements des cellules classiques à colorant basées sur électrolyte liquide (DSSC : Substrat sensibilisé de cellule solaire ou encore Dye Sensitized Solar Cell). Considérant cette exposée (un

rendement de 11 %), nous allons décrire la deuxième partie de cette invention qui permettra un rendement de plus de 25 %.

En effet ; La recombinaison inter facial de charge est un mécanisme de perte important dans les cellules solaires sensibilisées par colorant. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des SSD (solid-state solar device), le milieu solide transporteur de trous étant moins efficace dans la diminution de champs interne qui sont propice à la recombinaison de transporteurs de charges. L'introduction dans le matériau transporteur de trous de tert.-butylpyridine (tBP) et de ions lithium nous semble être l'approche la plus prometteuse. Des techniques optiques et électrochimiques, comme la spectroscopie laser nanoseconde, la spectroscopie d'impédance et les mesures de caractérisation photovoltaïques, furent utilisées pour étudier l'impact de ces additifs sur la SSD. Il fut trouvé que les ions de lithium ainsi que le tBP augmentent le potentiel de circuit ouvert de la SSD. En même temps, il montre que la tBP diminue le courant à la sortie. Les interactions des additifs furent étudiées et leur concentration optimisées dans le spiro-MeOTAD (cellules solaires basée sur : {2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene}). Le dopage du spiro-MeOTAD, supposé améliorer le transport de trous, provoque une augmentation considérable de la recombinaison inter facial de charge.

Les propriétés morphologiques du TiO₂, en particulier l'épaisseur de la couche, la taille des particules, et la porosité des films, jouent un rôle plus important dans le cas de la SSD que dans celui de la DSSC. La pénétration du conducteur trou dans les pores du TiO₂ et la longueur de diffusion des électrons sont reliées à ces propriétés. De ceci résulte que l'absorption de lumière ne peut pas être contrôlée uniquement par l'épaisseur de la couche de TiO₂ et l'aire de la surface active pour l'absorption de colorant. Une plus grande collection de la lumière pour des couches minces de TiO₂ offre des avantages pour le transport de charges et une meilleure pénétration du conducteur trou dans le réseau de TiO₂. L'absorption de colorant N3 sur le TiO₂ a pu être améliorée par l'introduction d'ions d'argent, l'efficacité de la cellule a pu ainsi être significativement augmentée. Les mécanismes de cette simple technique de modification du colorant est des ions d'argent qui se lient à la molécule organométallique du colorant par le ligand thiocyanate.

Ceci permet la formation de ponts entre les molécules de colorant. L'influence bénéfique des ions d'argent sur les performances photovoltaïques, ne fut pas limitée à l'application au colorant standard N3 ni au conducteur trou spiro-MeOTAD.

Dans nos essais SSD à l'aide de spectroscopie d'impédance. La spectroscopie du photocourant par modulation de l'intensité lumineuse (appelé IMPS) ainsi que la spectroscopie du photovoltage par modulation de l'intensité lumineuse (appelé IMVS) ont été appliquées sur une large plage d'intensité d'illumination. Pour la plage d'intensités de lumière utilisée, les réponses dynamiques de photocourant semblent être limitées par le transport d'électrons au sein du TiO₂ nanocristallin, plutôt que par le transport de trous dans le spiro-MeOTAD. Une distance de diffusion de 4.4µm fut trouvée pour les électrons dans le TiO₂. Cette valeur est presque indépendante de l'intensité lumineuse, du fait que le coefficient de diffusion des électrons et la constante de vitesse pour la recombinaison électron-trou varient tous deux de la même manière avec l'intensité mais avec des signes opposés.

Un des aspects innovant de la présente invention est basé sur une combinaison des techniques de DSSC et FTIR avec des membranes séparatrices des spectres visible et invisible. En effet ; l'invention consiste à disposer d'un minimum de deux chambres, chacune dédiée à une collecte de photocourant bien spécifique aux composants qui la constitue.

Le faisceau incident pénétrant la cellule photovoltaïque caractérisant la présente invention, passe dans un premier compartiment muni d'un filtre qui laisse passer le maximum possible des rayons visible, tout en absorbant le maximum d'IR (infrarouge).

- 5 La première chambre collecte les photocourants des rayons visibles tout en laissant passer les autres rayons. Les rayons invisibles IR sont filtrés par la deuxième membrane et pénètrent la deuxième chambre dans laquelle sont placés des structures nanotiques dans un ordre croissant en dimension par rapport à la membrane d'entrée. Cette disposition est judicieusement utilisée pour piéger les rayons incidents. En effet comme nous allons le décrire dans ce qui suit, les matériaux utilisés (TiO₂)
10 arrivent en piégeant le rayon incident d'augmenter considérablement le rendement des cellules photovoltaïques.

Un autre aspect de la présente invention est l'utilisation d'une cellule photovoltaïque organique plus économique dans sa réalisation. En effet ; elle est composée d'une couche active organique entre
15 deux électrodes comme Al et ITO (Indium tin oxide ou encore oxyde d'indium fin dopé à l'étain). Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain (In₂O₃) (SnO₂)), est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active. Cette couche active organique est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

20 La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque organique peut être résumée en 4 étapes :

- L'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de paire électron-trou localisée en forte interaction (exciton).
- 25 - La diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- La dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres.
- Le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

30 L'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons.

35 Ces excitons diffusent ensuite vers un site de dissociation, c'est-à-dire à l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. Chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie différents (HOMO et LUMO, highest occupied molecular orbital ou encore l'Orbite Moléculaire Occupé le plus Haut et lowest unoccupied molecular orbital ou encore l'Orbite Moléculaire inoccupé le plus Bas). À leur interface, une dissociation de
40 l'exciton peut alors être obtenue par un transfert d'électron présent sur un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système. Il s'agit de matériaux donneurs d'électrons et de matériaux accepteurs d'électrons. Pour les excitons, cette dissociation ne peut avoir lieu que s'il a atteint ce type d'interface (site de dissociation) pendant son temps de vie. Dans ce cas, la distance de diffusion d'un exciton limite la taille des zones d'un même matériau. La longueur de
45 diffusion de l'exciton doit être du même ordre de grandeur que la dimension des domaines du matériau photoactif dans la couche active. Si l'exciton n'a pas atteint un site de dissociation, celui-ci meurt via une émission radiative ou non radiative et son énergie est perdue. La longueur de diffusion d'un exciton pour un matériau organique est de l'ordre de 10-20 nm.

50 Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. Un champ électrique interne est créé en utilisant des électrodes asymétriques et permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à bas travail de sortie et les électrons à une autre électrode à haut travail de sortie. La recombinaison des charges durant ce transport jusqu'aux électrodes doit être limitée pour

éviter les pertes d'énergie trop importantes. Les interactions des charges avec d'autres atomes (impuretés par exemple) peuvent limiter également la vitesse de transport des charges et limiter le courant. Une dernière étape consiste à collecter les charges aux électrodes.

- 5 Les matériaux utilisés dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques peuvent être des polymères, des oligomères ayant des « petites molécules ». Ils doivent cependant tous posséder un système conjugué, permettant d'absorber dans le visible et de créer des charges, puis permettant de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent pouvoir être facilement mis en œuvre par voie humide (dépôt d'une solution sur un substrat) ou par évaporation sous vide.

- 10 Comme précisé dans le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, il faut pouvoir transporter les trous à une électrode du dispositif et les électrons à l'autre électrode pour pouvoir injecter les charges dans un circuit extérieur. Deux types de matériaux sont donc nécessaires : Les matériaux transporteurs de trous et les matériaux transporteur d'électrons. Par analogie avec le silicium, on
15 parlera respectivement de matériaux p ou n. En mélange, on parle de matériaux donneurs d'électrons (type p) et de matériaux accepteurs d'électrons (type n).

- Parmi les matériaux accepteurs d'électrons, on trouve des dérivés du pérylène (Hydrocarbure aromatique polycyclique) pérylène-3,4:9,10-bis(dicarboximide), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic-
20 3,4,9,10- dianhydride (cristaux du **type** glycofurannique) ou encore le C60. Ces composés sont essentiellement mis en œuvre par évaporation ou sublimation sous vide. Pour une mise en œuvre par voie humide, Wudl a synthétisé des dérivés du C60 qui par une fonctionnalisation le rend beaucoup plus soluble dans des solvants usuels. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C61) est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules
25 photovoltaïques organiques.

- Pour les matériaux donneurs d'électrons, on trouve les oligothiophènes (une polymérisation à l'état solide), la phthalocyanine (colorant synthétique) de cuivre. Des polymères sont également largement utilisés comme les dérivés du *p*-phénylènevinylène (un polymère conducteur) du type (poly[2-
30 méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène] MDMO-PPV), du polyfluorène (poly(9,9_-dioctylfluorène-co-bithiophène), F8T2) et du polythiophène (poly(3-hexylthiophène, P3HT). Les polymères sont toujours mis en forme par voie humide.

- 35 Différents couples donneur-accepteur peuvent être utilisés pour réaliser les cellules photovoltaïques tant que les niveaux d'énergies de chacun d'entre eux sont adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre. Des mélanges de petite molécule/petite molécule peuvent être réalisés. Ils sont généralement obtenus par évaporations successives de chacune des molécules ou co-évaporation sous vide. Des mélanges polymère/petite molécule sont très étudiés et conduisent
40 aujourd'hui aux meilleurs rendements de conversion avec le couple P3HT/PCBM. Des mélanges polymère/polymère peuvent également être envisagés mais ils sont encore peu développés aujourd'hui du fait de la difficulté à obtenir des polymères de type n solubles et permettant un transport électronique efficace.

- La technique de mise en œuvre aujourd'hui privilégiée est le dépôt par voie humide. Cette méthode
45 permettrait d'élaborer des cellules par des procédés d'impression « roll to roll » qui diminuerait fortement le coût de production des cellules photovoltaïques.

- Le mélange de ces deux types de matériaux, donneurs et accepteurs, conduit à deux principales technologies pour les cellules photovoltaïques organiques. Elles diffèrent par la morphologie de la
50 couche active : celle-ci peut être soit sous forme de bicouche soit sous forme de réseaux interpénétrés. Les premières cellules photovoltaïques organiques réalisées se composent de deux

couches de deux matériaux, l'un donneur et l'autre accepteur, qui forment alors une jonction p-n. La séparation des charges s'effectue à l'interface entre les deux couches.

En 1986, Tang obtient des rendements de conversion de 0,95 % (AM 2, 75 mA.cm⁻²) avec une bicouche de CuPc/PV (pérylène-3, 4, 9,10-tétracarboxyl-bis-benzimidazole) entre une électrode d'ITO et une électrode d'argent.

Un des principaux inconvénients de cette structure en bicouche est que seuls les 10-20 nm de chaque côté de l'interface participent à la conversion photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion limitée des excitons et une distance aux sites de dissociation trop grande. Des rendements de conversion de 3,6 % ont ainsi été atteints avec une bicouche de CuPc/C60 (AM1, 5, 150 mW.cm⁻²).

Une autre technologie a été développée depuis 1992 par Sariciftci et al avec une structure de la couche active en réseaux interpénétrés avec du MEH-PPV (poly [2-méthoxy,5-(2'-éthylhexyloxy)-p-phenylènevinylène] et du C60 ou du PCBM. Cette technologie conduit alors à des rendements de conversion de 2,5 % en 2001 (AM1,5, 80 mW.cm⁻²).

Dans ce cas, les matériaux forment deux réseaux bicontinus interpénétrés avec une séparation de phase optimale de l'ordre de 10-20 nm. Chaque interface (site de dissociation des excitons) se trouve à une distance de l'ordre de la distance de diffusion d'un exciton. La surface des interfaces est beaucoup plus importante que dans le cas d'une bicouche et cela permet donc à tout le volume de la couche active de participer à la conversion photovoltaïque. La morphologie d'une telle couche active est déterminante pour l'efficacité de la cellule. Ce type d'architecture peut être obtenu avec des mélanges de petite molécule/petite molécule, petite molécule/polymère ou polymère/polymère. Les meilleurs résultats sont obtenus aujourd'hui avec un mélange P3HT/PCBM donnant des rendements de 4,4 à 5 % (AM 1,5, 100 mW.cm⁻²) ou de 5,2 % (AM 1,5, 80 mW.cm⁻²).

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées par des courbes courant/tensions dans le noir et sous éclairage.

Dans le noir, la cellule ne produit pas de courant ; le dispositif est passif. Sous éclairage, la cellule génère du courant et donc de la puissance. Cette puissance correspond à l'aire comprise entre les axes à J=0 et V=0 et la courbe J-V. Au point de fonctionnement (J_{max}, V_{max}), on est au maximum de la puissance du dispositif. Le rendement de conversion photovoltaïque est alors obtenu par la formule suivante :

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P}$$

où le FF correspond au facteur de forme la V_{oc} à la tension en circuit ouvert le J_{sc} à la densité de courant en court circuit P à la puissance incidente.

La lumière incidente est standardisée à 100 mW.cm⁻² sous AM 1,5 qui correspond au spectre solaire en tenant compte de l'atmosphère terrestre et d'un angle d'incidence de 48,2 °.

La tension en circuit ouvert correspond à la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans la couche active. Dans des dispositifs du type métal-isolant-métal, la V_{oc} est déterminée par la différence de travail de sortie de chacun des métaux. Dans le cas des cellules solaires la V_{oc} est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau semi-conducteur donneur d'électrons et du niveau d'énergie de la LUMO du matériau semi-conducteur accepteur d'électrons (reliés respectivement au potentiel d'oxydation et de réduction de chacun des matériaux). Des études de Brabec et Scharber ont clairement montré cette dépendance pour les matériaux accepteurs et les matériaux donneurs.

D'autres facteurs affectent également la valeur de la V_{oc} comme des interfaces aux électrodes. En effet, les pertes de charges aux électrodes diminuent la valeur de la V_{oc}. Des traitements de surfaces des électrodes ou l'ajout de couches intermédiaires sont nécessaires pour améliorer l'adéquation

entre le travail de sortie de l'électrode et la HOMO ou la LUMO du matériau donneur ou accepteur. Pour cela l'anode d'ITO est traitée par des techniques de plasma ou UV ozone, ou encore recouverte d'une couche qui transporte les trous avec un travail de sortie plus élevé. Le PEDOT : PSS (polyéthylènedioxythiophène (polymère conducteur) dopé avec du polystyrène sulfonate (un

5 **polystyrène** sulfonique acide) est alors utilisé dans cet objectif. Cette couche intermédiaire améliore la qualité de l'interface avec la couche active. La cathode est quant à elle modifiée par l'ajout d'une couche de LiF entre la couche organique et le métal. Cette couche supplémentaire permet d'améliorer la V_{oc} délivrée par les cellules. La valeur de la V_{oc} est donc liée aux niveaux d'énergie de chacun des matériaux et également à leurs interfaces.

10 Le J_{sc} est la densité de courant fournie par la cellule en condition de court circuit (tension aux bornes de la cellule égale à 0). La densité de courant est déterminée par le produit de la densité de charges photogénérées par la mobilité du matériau. On a donc :

$$J_{sc} = \frac{ne\mu E}{S},$$

15 Où

n est la densité de porteurs de charges (positives et négatives)

e la charge élémentaire

μ la mobilité ambipolaire

E le champ électrique interne

20 S la surface de la cellule

Si on a 100 % d'efficacité de conversion de photons en charges, n est le nombre de photons absorbés par unité de volume. Cependant l'efficacité n'est pas à son maximum. Cette efficacité peut être mesurée par la technique de mesure d'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency ou encore le photon incident sur l'efficacité du courant) qui correspond au nombre d'électrons collectés dans les

25 conditions de court circuit sur le nombre de photons incidents. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d'onde selon la formule :

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{I \times \lambda} \times \frac{hc}{e} = \frac{1240 \times J_{sc}}{I \times \lambda}$$

où λ est la longueur du faisceau incident (en nm)

J_{sc} la densité de courant de court circuit de la cellule (mA.m^{-2})

30 I la puissance incidente (W.m^{-2})

Aujourd'hui les meilleures cellules avec des mélanges P3HT:PCBM ont un rendement de conversion externe maximal (IPCE) de 70 %.

Un autre facteur limitant dans la valeur du J_{sc} est la mobilité des porteurs libres dans la couche active. Elle n'est pas uniquement liée à la mobilité de chacun des matériaux pris séparément mais de la

35 mobilité des matériaux en mélange. C'est-à-dire qu'il faut tenir compte de leur structuration et de la morphologie du mélange.

Le facteur de forme est défini par la formule suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

40 où P_{max} est défini comme le produit de J_{max} par V_{max}

la V_{oc} correspond à la tension en circuit ouvert

le J_{sc} à la densité de courant en court circuit J_{max} et V_{max} correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule.

45 Le facteur de forme est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement. En effet dans la couche active, il y a compétition entre transport des charges et recombinaison des charges. Cette compétition est équivalente à la compétition entre le temps de transit des charges dans la couche active " t_{tr} " et leur temps de vie " τ ". La distance de migration des charges " d " est définie par le produit de la mobilité des charges par leur temps de

50 transit par le champ interne de la cellule " E " suivant la formule suivante :

$$d = \mu \times ttr \times E \quad \text{d'où} \quad ttr = \frac{d}{\mu \times E}$$

Afin de limiter les recombinaisons dans la couche active et extraire les charges aux électrodes, il est important d'avoir $ttr \ll \tau$, donc d'avoir une mobilité des charges maximale.

- 5 D'autre part les résistances en séries (résistance de contact, résistance de la couche active) de la cellule influencent le FF.

Les premières utilisations des matériaux organiques semi-conducteurs ont été démontrées dans les années 1960 avec le développement de cellules électroluminescentes à l'anthracène alimentées par un courant alternatif. La faible conductivité électrique de ces matériaux limitait la quantité de

- 10 lumière émise, jusqu'à l'apparition de nouveaux matériaux polymères comme le polyacétylène, le polypyrrole et la polyaniline dans les années 1970. Heeger, MacDiarmid et Shirakawa montrèrent que la conductivité du polyacétylène (polymère organique avec une grande conductivité), polymère isolant, augmentait fortement (par un facteur de 7) lorsque celui-ci était exposé à des vapeurs d'halogènes.

- 15 Ceci était lié au dopage du polymère par oxydation et insertion simultanée d'halogénures. Des travaux ont été menés depuis, avec de grandes avancées dans le domaine du photovoltaïque depuis les années 1990 avec les travaux de Sariciftci, et le développement de polymères semi-conducteurs tels que le poly(*p*-phenylènevinylène) ou le polythiophène. Aujourd'hui, on distingue plusieurs grandes classes de polymères conjugués.

- 20 Les polymères conjugués peuvent être utilisés dans de nombreuses applications électroniques (transistors) ou optoélectroniques, (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques). Dans le cadre de cette innovation, nous nous focaliserons sur les polymères dédiés au photovoltaïque organique.

- 25 Plusieurs propriétés des polymères, en plus du fait qu'ils soient facilement mis en œuvre, sont indispensables pour l'obtention de cellules solaires performantes : faible gap, haut potentiel d'oxydation et bon transport de charges. Ces paramètres gouvernent les valeurs de V_{oc} , J_{sc} et FF qui déterminent le rendement d'une cellule solaire. Un des paramètres cruciaux est l'augmentation de l'absorption des photons pour augmenter le photocourant. Ceci peut être bien sûr obtenu :

- 30 - en augmentant l'épaisseur de la couche active (mais cette solution est limitée par la mobilité réduite des porteurs de charge et leur temps de vie court).
- en étendant la gamme spectrale d'absorption des matériaux et donc en diminuant le gap HOMO-LUMO des polymères.

- 35 L'absorption d'une couche active d'une cellule photovoltaïque, à base de P3HT et de PCBM, absorbe de l'UV jusqu'à environ 650 nm. Dans ce cas seulement 22,4 % des photons peuvent être absorbés et transformés en électricité. Cependant le spectre solaire est maximal autour de 700 nm et s'étend jusqu'au proche infrarouge. Une amélioration des performances est obtenue par l'utilisation de polymères qui absorbent jusqu'à 800-1000 nm.

- 40 Le Spectre solaire et l'intégration du nombre de photons disponible pour une cellule absorbante de 250 nm à la longueur citée sont récapitulés dans le tableau ci-après :

Longueur d'onde [nm] Flux de photons [%] (250 nm à)

	500	8,0
45	600	17,3
	650	22,4
	700	27,6
	750	35,6
	800	37,3
50	900	46,7
	1000	53,0

1250	68,7
1500	75,0

5 Ces polymères de faibles gaps, autour de 1,3 à 1,7 eV, pourraient conduire à de forte augmentation des rendements si l'on suit le diagramme de Scharber et al. jusqu'à atteindre des rendements de conversion de 10 % en mélange avec le PCBM.

Plusieurs familles de polymères ont été synthétisées montrant un fort décalage des spectres d'absorption vers les faibles énergies. Différentes méthodes sont employées.

10 Une des méthodes consiste à la synthèse de copolymères avec des chromophores qui absorbent à plus grande longueur d'ondes comme des fluorénones organiques.

15 La présence de la liaison carbonyle sur le PDOBTF (poly[(5,5'-(3,3'-di-n-octyl-2,2'-bithiophène))-alt-(2,7-fluoren-9-one)]) et PTVF (Poly[(5,5'-(bis-(E)-1,2-bis(3-octylthien-2-yl)éthylène)-alt-(2,7-fluoren-9-one)]) permet d'obtenir une bande d'absorption à 550 nm et de décaler le spectre d'absorption jusqu'à 700 nm avec la présence du C=O et de la liaison vinyle pour le PTVF. Des rendements de conversion jusqu'à 1,1 % sont atteints en cellules.

20 Une autre méthode consiste à greffer des motifs donneurs sur le squelette du polymère, par exemple sur les cycles thiophènes des motifs monomères³³⁻³⁵. De nombreuses études ont été réalisées sur la famille des alkoxythiophènes (nanostructuration des dérivées de polymères), par exemple le poly(3-décyloxythiophène) et des copolymères poly(3-octylthiophène-co-3-décyloxythiophène).

Le greffage de groupements alkoxy, fortement donneurs mésomères, conduit à un décalage du maximum d'absorption de 110 nm sous forme de film par rapport au P3HT. Le gap diminue alors de 1,92 eV à 1,60 eV. Les rendements de conversion en cellules photovoltaïques restent cependant très faibles, < 0,1 %, à cause d'une forte diminution de la Voc.

25 D'autres monomères comportant des groupements mésomères donneurs peuvent être envisagés comme les alkylthiothiophènes.

30 D'autres études montrent par l'utilisation de groupements diphénylthiénopyrazines (décalage des spectres d'absorption au-delà de 1000 nm à l'état solide) le décalage des spectres d'absorption au-delà de 1000 nm à l'état solide. Les gaps sont alors de 1,28 eV pour le PBEHTT (poly(5,7-bis[3,4-di(2-éthylhexyloxy)-2-thienyl]-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine)) et de 1,20 eV pour le PTBEHT (poly(5,7-di-2-thienyl-2,3-bis(3,5-di(2-éthylhexyloxy)phenyl)-thieno[3,4-b]pyrazine)).

35 Les rendements de conversion sont alors de 0,29 % pour le PBEHTT en mélange avec le PCBM et de 1,1 % pour le PTBEHT (75 mW.cm⁻²). Les valeurs d'IPCE sont de 15 % dans la région des 700 à 900 nm (plateau maximal) mais restent faibles par rapport aux 70 % atteints avec le P3HT.

40 Le fait d'élaborer des polymères de faible gap permet d'élargir les spectres d'absorption et d'augmenter le nombre de porteurs photogénérés. En augmentant ce nombre, il est potentiellement possible d'augmenter le courant délivré par les cellules photovoltaïques. Des problèmes liés à la diminution de la Voc ou liés à la morphologie peuvent néanmoins persister et limiter les performances des dispositifs.

45 Le rendement d'une cellule photovoltaïque est également proportionnel à la Voc délivrée par le dispositif. Or c'est la différence entre les niveaux d'énergie et plus particulièrement entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur qui gouverne la valeur de la Voc. Cela a récemment été montré par les travaux de Scharber et al. Pour les cellules actuelles élaborées avec le mélange P3HT/PCBM, la valeur de cette Voc se situe autour de 0,6 V.

50 En augmentant la différence entre les deux niveaux d'énergie, la valeur de la Voc pourrait être augmentée. Il faut donc élaborer des matériaux accepteurs à bas potentiel de réduction (lié à une LUMO plus élevée en énergie) et des matériaux donneurs à haut potentiel d'oxydation (lié à une HOMO plus basse en énergie).

Pour le PCBM le niveau de la LUMO se trouve à -4,3 eV. Des études sont menées sur la modification du PCBM et du C60 pour modifier et augmenter le niveau de la LUMO du matériau accepteur d'électrons. En ce qui concerne le matériau donneur, le P3HT, qui sert aujourd'hui de référence pour les cellules photovoltaïques, possède un potentiel d'oxydation autour de 0,6 V. Tout un travail

5 d'ingénierie moléculaire est nécessaire à la synthèse de polymères à haut potentiel d'oxydation. Il faut cependant garder un faible gap pour garder une bonne efficacité de génération de porteurs de charge et une efficacité de transfert de charge. L'objectif étant d'augmenter le potentiel d'oxydation des polymères à 1 V ou au-delà.

10 L'incorporation d'une légère torsion au sein de la chaîne polymère conduit à une diminution de la conjugaison qui rend le polymère plus difficilement oxydable. Les potentiels d'oxydation sont alors plus élevés. On peut citer les polymères à base de P3HT mais portant des ramifications de bithiénylènevinylène donnant des rendements de 3,1 % (AM: 1,5, 100 mW.cm⁻²) ou encore des polyterthiophènes (poly(2,2':5',2''-(3,3'-dihexylterthiophène)) qui possèdent des potentiels

15 d'oxydation plus élevés que le P3HT et des Voc de 0,75 V (rendement autour de 1 %, AM1,5, 100 mW.cm⁻²).

Cependant cette torsion des chaînes polymères peut conduire à une forte diminution de la mobilité des charges au sein du matériau avec également un décalage du spectre d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde.

20 D'autres voies sont davantage explorées en utilisant des groupements chimiques fortement attracteurs afin d'augmenter le potentiel d'oxydation des matériaux. Un des polymères élaborés par Svensson et al., le PFDTBT donne des Voc à 1,04 V en mélange avec le PCBM grâce à l'incorporation dans le squelette du motif benzothiadiazole (complexe nanostructure). Ce polymère donne alors des rendements de 2,2 %. Sur le même modèle que précédemment, les fluorènes peuvent être

25 remplacés par des thiophènes ou des cyclopentadithiophène.

Enfin, on peut également citer les travaux de Colladet et al. avec la synthèse de polymères à base de bis(1-cyano-2-thienylvinylène)phénylène. La présence de motifs cyanovinylène (triarylamine combiné produisant fluorescent état) permet ici d'augmenter les potentiels d'oxydation jusqu'à 0,85 V.

30 De bonnes mobilités de charges doivent néanmoins être conservées. En effet il ne faut pas perdre en densité de courant ce qui est gagné en Voc.

Une fois les charges créées sur chacun des matériaux, celles-ci doivent être transportées et extraites à chacune des électrodes. Pour cela il faut que chacun des matériaux ait une bonne mobilité des

35 charges positives pour l'un et négative pour l'autre.

Les polymères donneurs doivent donc comporter le moins de pièges possible pour les charges positives. Cela se traduit par la synthèse de polymères régio-réguliers avec une bonne conjugaison et une bonne délocalisation des charges tout le long de la chaîne polymère. On entend par régio-régularité le taux d'enchaînements réguliers de motifs monomères asymétriques le long de la chaîne polymère. Le but est d'obtenir une distribution spatiale homogène des orbitales frontières, principalement la HOMO pour le transport des trous, pour limiter la création de puits de potentiels, pièges pour les charges positives.

40 Parmi les polymères ayant de bonnes mobilités, le P3HT est très utilisé en cellules photovoltaïques mais aussi en transistor. En effet, dans de tels dispositifs, la mobilité des charges est le paramètre primordial. Le P3HT régio-régulier est un des premiers polymères à forte mobilité autour de 0,1 cm².V⁻¹.s⁻¹. La régio-régularité du polymère est très importante pour obtenir de bonne performance et il a été montré que la mobilité du matériau pouvait augmenter d'un facteur 1000 lorsque le taux de régio-régularité passe de 70 à plus de 98 %.

50 La régio-régularité du polymère permet une bonne organisation des chaînes polymères entre elles qui se traduisent par un π stacking et l'obtention d'une structuration lamellaire du P3HT favorisant le transport de charge.

D'autres matériaux à base de thiophène ou encore de fluorène possèdent également de très bonnes mobilités. Nous pouvons entre autres évoquer le poly(3,3''-didodécylquaterthiophène) PQT-12 développé par Ong et al.. Des mobilités de $0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont atteintes en dispositif transistor avec ce polymère. L'élimination de certaines chaînes alkyle latérales sur le squelette du polymère (par rapport au P3HT) et également l'élimination du problème de régio-régularité permet d'améliorer la cristallisation du matériau (cristallites de 10-15 nm de large).

Toujours à base de thiophènes, McCulloch et al. ont synthétisé une série de poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophène) avec des chaînes alkyles en C10, C12 et C14.

Les mobilités obtenues en transistors sont alors comprises entre $0,2$ et $0,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce matériau possède des propriétés de cristal liquide et permet la formation de larges domaines organisés (200 nm) avec une planéité très importante du système favorisant le transport de charge.

Une bonne mobilité des charges dans le matériau permet de limiter les recombinaisons de charges dans la couche active et donc d'avoir une densité de porteurs libres élevée. Cette propriété du polymère conduit principalement à améliorer le FF du dispositif photovoltaïque.

Nous constatons, par ces différents exemples, que la morphologie des films des polymères joue un rôle important dans les performances des matériaux. Pour que de bonnes mobilités de charges soient atteintes il faut des domaines très organisés. La morphologie des couches actives sera également importante dans le cas des cellules photovoltaïques pour favoriser à la fois la séparation des charges et le transport des charges.

La morphologie des couches actives des cellules en réseaux interpénétrés est primordiale pour obtenir de bons transferts et transports de charges et conduire ainsi à de hauts rendements de conversion. Différents paramètres influencent la morphologie des mélanges polymères/PCBM, généralement obtenus à partir de solutions (dépôt à la tournette ou par écoulement à la raclette). Ces paramètres sont :

- La structure chimique de chacun des matériaux.
- Le ratio entre les deux composés.
- Le solvant utilisé pour réaliser les dépôts.
- La concentration des solutions.
- Les températures de dépôt.
- Les traitements thermiques post-déposition.

Ces paramètres peuvent être classés en deux grandes classes que sont les paramètres thermodynamiques et les paramètres cinétiques. Les paramètres thermodynamiques correspondent à la nature et aux propriétés de la solution initiale (les matériaux, le ratio entre eux, le solvant et l'interaction matériaux-solvant). Pour les paramètres cinétiques, ils interviennent principalement lors de la formation du film. Il s'agit du temps d'évaporation du solvant, de la cristallisation des matériaux et des traitements post-déposition.

Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir une morphologie optimale des mélanges :

- Séparation de phase de l'ordre de 10-20 nm (longueur de diffusion des excitons)
- Réseaux continus très ordonnés de chacun des matériaux pour faciliter le transport des charges.

Dans l'idéal, la morphologie d'une cellule à hétérojonction volumique est schématisée par une structure de 2 peignes imbriqués.

La couche active est composée de deux phases (matériau donneur et matériau accepteur) comme deux peignes enchevêtrés en trois dimensions. La taille des dents du peigne pour le matériau photoactif (dans notre cas le matériau donneur) doit être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons à savoir 10-20 nm. Pour l'autre matériau, ici le matériau accepteur, il suffit d'avoir une continuité du peigne. L'idéal est donc d'avoir la plus grande densité possible de colonnes de 20 nm

de diamètre du matériau donneur qui préserve une bonne morphologie et une continuité des colonnes du matériau accepteur.

De nombreuses études ont montré pour le mélange MDMO-PPV/PCBM (Polymères hétérojonction/dérivées de fullerène) une influence importante du solvant de dépôt sur la morphologie des films et donc sur les rendements de conversion des cellules photovoltaïques. En utilisant du chlorobenzène au lieu du toluène pour un mélange MDMO-PPV/PCBM, les rendements de conversion sont passés de 0,9 % à 2,5 %.

Cette amélioration des performances est liée à la diminution des tailles des domaines des deux matériaux. Avec le toluène, la taille des domaines ordonnés correspondant au PCBM était de l'ordre de 600 nm alors qu'avec le chlorobenzène elle n'est plus que de 80 nm. Cette différence est ici certainement liée à la solubilité de chacun des matériaux dans le solvant.

Les différences de morphologie observées peuvent également être liées à la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt. Plus précisément, il joue un rôle important lors de la formation du film et de la structuration ou de la cristallisation des matériaux. Il faut un temps d'évaporation relativement court pour limiter la séparation de phase mais assez long pour faciliter la cristallisation des matériaux.

Il a été montré que suivant la vitesse de dépôt et donc d'évaporation de solvant, un film de P3HT seul pouvait adopter différentes morphologies. Il est remarquable que le P3HT tende à s'organiser sous forme fibrillaire.

Néanmoins il semble que plus la masse molaire du polymère est élevée, plus il est difficile d'obtenir ces fibrilles par la méthode de dépôt à la tournette. Cette technique est celle qui permet un temps d'évaporation du solvant, ici le chloroforme, le plus court. Dans ce cas, les chaînes polymères de grandes masses molaires n'ont pas le temps de s'organiser et le film obtenu est quasiment amorphe. Les autres techniques permettent un temps d'évaporation du chloroforme plus long et donc l'obtention de films plus structurés.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, d'importantes différences de morphologie des films mais également des performances des cellules photovoltaïques ont été obtenues en contrôlant le temps de formation des couches actives de P3HT : PCBM de 20 s à 20 mn.

Sur les courbes J-V, la densité de courant augmente avec le temps de formation des films passant de quasiment 5 mA.cm^{-2} à 10 mA.cm^{-2} . LES COURANTS SONT DONC DOUBLES. De la même manière, la résistance série et le FF est améliorés avec une augmentation du temps de formation des films. En corrélant ces augmentations avec l'évolution des spectres d'absorption, on remarque un effet bathochrome (déplacement des fréquences d'absorption vers le rouge) et une augmentation des intensités des bandes vibroniques du P3HT avec l'augmentation du temps de formation du film. Ce changement des spectres d'absorption traduit une meilleure organisation des chaînes de P3HT au sein du film favorisant le transport des charges et permettant une augmentation du Jsc.

Le choix du solvant et son temps d'évaporation jouent donc un rôle important quand à l'homogénéité des couches actives et à la structuration des matériaux qui la composent.

Une autre technique de contrôle de la morphologie est l'application d'un traitement thermique sur l'ensemble du dispositif. Cela permet d'effectuer une réorganisation de la couche active entre les deux électrodes. Dans le cas du mélange P3HT: PCBM, des rendements de 5 % sont atteints seulement après recuit de la couche active entre 100 et 150 °C pendant un temps plus ou moins important 6-8. Des études de morphologie ont montré une plus importante cristallisation des deux constituants après recuits avec la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT connectées.

La présence de domaines très organisés explique l'augmentation de la densité de courant délivrée par les cellules et donc l'amélioration de leurs performances passant d'environ 0,5 % à plus de 4 % de rendement de conversion. En effet, la modification de la structuration du P3HT favorise un bon transport des trous jusqu'à obtenir des mobilités de $0,1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Cette modification de la structuration est également observable en diffraction des rayons X avec une nette augmentation de la cristallinité du P3HT après recuit.

- 5 Cette amélioration de la mobilité se traduit en cellule par une forte augmentation du J_{sc} . Les températures et durées de recuits doivent être optimisées suivant les polymères, leurs masses molaires, les épaisseurs des films.

- 10 Mis à part le besoin d'augmenter les rendements de conversion des cellules, la stabilité des dispositifs est un point primordial à améliorer. La couche active est très sensible à l'air et à l'oxygène et des techniques d'encapsulation permettent de limiter la dégradation des matériaux. Dans ce cas, les mélanges polymères/PCBM (dérivées de fullerène) sont très stables chimiquement pendant plusieurs milliers d'heures⁶⁹. Cependant même si les matériaux ne se dégradent pas, d'importants changements de morphologie de la couche active provoquent une diminution des performances de la cellule conduisant à des rendements de l'ordre de 1,6 % au bout de 200 h à 60 °C (2,8 % initialement). Des études AFM et MEB (microscope atomique et microscope à balayage) ont montré
- 15 une forte migration des molécules de PCBM et de polymères sous l'effet de la température et du temps de recuit. Les températures utilisées sont supérieures à celles du fonctionnement d'une cellule mais cela montre une importante ségrégation de phase de chacun des matériaux.

- 20 Des techniques de réticulation ou de stabilisation des couches actives sont nécessaires au bon fonctionnement des cellules sur plusieurs milliers d'heures.

- 25 Le concept de polymère « double câble » consiste à élaborer des polymères où le motif accepteur d'électron (généralement C60 ou dérivé, câble n) est lié de manière covalente tout le long d'un squelette polymère donneur d'électron (câble p). On obtient ainsi un « double câble » Donneur-Accepteur.

- 30 Après création des excitons au niveau du squelette du polymère, les électrons sont transférés puis transportés par les motifs pendants accepteurs d'électrons (transport par saut). Les trous sont eux, transportés par le squelette du polymère (transport intra chaîne). Ceci permettrait un contrôle de la morphologie à l'échelle moléculaire avec un mélange intime des deux entités sans une importante séparation de phase. Cependant le passage de cette structure ordonnée à l'échelle moléculaire à la structuration idéale au niveau du matériau n'est pas évident.
- 35 Peu de polymères double-câble ont été synthétisés et testés à ce jour. Il faut un juste équilibre entre la solubilité et la possible mise en œuvre du matériau, et un taux de motifs accepteurs d'électrons assez élevé. Aujourd'hui les meilleurs rendements de conversion obtenus sont de l'ordre de 0,52 % sous illumination AM 1,5, 100 mW.cm⁻² (cellules de 4 mm²) avec des polymères double-câbles à base de thiophènes et de C60 contenant jusqu'à 56 wt % de motifs accepteurs.

- 40 La morphologie des couches actives associée à ce polymère montre une homogénéité du film sans importante agrégation mais avec néanmoins une séparation de phase pour avoir des réseaux bicontinus. Les densités de courant mesurées sont alors de 2,4 mA.cm⁻² comparées aux 0,6 mA.cm⁻² obtenus avec les mêmes matériaux mais dans le cas d'un mélange classique avec du PCBM.

- 45 Les résultats obtenus avec ces polymères restent pour le moment faibles mais laissent envisager un apport important quant à l'obtention d'une morphologie adaptée pour le photovoltaïque. Dans l'idéal, nous pourrions envisager une structure formant deux réseaux bicontinus sous forme de cylindres de C60 dans une matrice de polymère de type p.

- 50 Une autre approche consiste en l'utilisation de copolymères à blocs. Ces composés sont constitués de deux blocs polymères thermodynamiquement incompatibles. Ces deux blocs liés de manière covalente sont donc immiscibles. L'utilisation de tels matériaux conduit à l'état solide à la formation

spontanée de domaines de séparation de phase très ordonnés à l'échelle submicronique de l'ordre de 10-50 nm. Ces organisations peuvent être très complexes.

5 Ce sont principalement les masses molaires de chacun des blocs qui dirigent la morphologie du film et conduisent alors à des sphères, des cylindres ou des lamelles.

Ces dimensions de séparation de phase correspondent aux dimensions nécessaires pour avoir de hauts rendements de conversion dans les couches actives des cellules photovoltaïques. En élaborant des copolymères à blocs comportant un bloc donneur d'électrons et un bloc accepteur d'électrons, ces matériaux pourraient conduire à des morphologies thermodynamiquement stables, adaptées
10 pour les cellules photovoltaïques. En effet une des morphologies appelée « morphologie gyroïde » correspond à deux réseaux interpénétrés bicontinus ; la morphologie dite « cylindrique » se rapproche également de la morphologie idéale d'une couche active des cellules photovoltaïques. La présence d'un bloc conjugué fortement rigide classe ces polymères dans la famille des copolymères rod-coil (bâtonnet pelote ou copolymères à blocs).

15 Des premiers polymères ont été synthétisés avec un bloc de poly(*p*-phénylène vinylène) (PPV) et un bloc de polystyrène (PS) fonctionnalisé avec du C60.

Suivant le solvant de dépôt utilisé et après traitement thermique, la morphologie du film peut
20 conduire à une structure en nid d'abeille avec l'utilisation du sulfure de carbone ou à des domaines allongés organisés (type fibrilles) avec de l'*o*-dichlorobenzène. Des tests en dispositifs photovoltaïques ont été effectués. Les performances restent modestes (J_{sc} de $5,8 \mu A.cm^{-2}$, V_{oc} de 0,52 V, FF de 0,23, sous une illumination monochromatique à 458 nm, $1 mW.cm^{-2}$) mais l'utilisation de copolymères à blocs montre un effet photovoltaïque et une amélioration des performances en
25 termes de densité de courant par rapport à un mélange classique des deux composés (C60 et copolymère PPV-*b*-P(*S-stat*-CMS)).

Cette invention des cellules photovoltaïque organique, génère donc un maximum de porteurs de charge et pour qu'il y ait un bon transfert électronique entre les deux composés. La morphologie du
30 mélange est optimisée pour avoir un bon transfert électronique et un bon transport de charges jusqu'aux électrodes en limitant les recombinaisons pour leur collection.

Cette caractéristique est nettement augmentée par le fait que le polymère possède :

- 35 - un gap HOMO-LUMO plus faible que celui du P3HT, c'est-à-dire autour de 1,7 eV.
- un niveau d'énergie de la HOMO inférieur à celui du P3HT afin d'augmenter la différence HOMO (matériau donneur) – LUMO (matériau accepteur) pour augmenter la valeur des V_{oc} délivrées par les cellules photovoltaïques.
- une bonne mobilité de trous pour obtenir de densités de courant délivrées par les cellules photovoltaïques les plus élevées possibles.

40 Le polymère doit donc être plus difficilement oxydable et plus facilement réductible que le P3HT. Il doit également posséder une distribution spatiale homogène des orbitales frontières, particulièrement de la HOMO, pour créer une bonne délocalisation des charges sans puits de potentiels qui piègeraient les trous.

45 Pour cela, il faut éviter si possible les alternances entre les motifs donneurs et les motifs accepteurs d'électrons et favoriser la synthèse d'homopolymères qui seront plus facile à obtenir.

Une des voies utilisée, en partant du motif de référence qu'est le 3-hexylthiophène, est de pouvoir greffer un motif A attracteur d'électrons sur le thiophène afin d'augmenter son potentiel
50 d'oxydation. Différentes entités peuvent être envisagées : -NO₂, -F, -RF, -CN.

D'autre part, nous avons vu que la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque est déterminante quant au bon fonctionnement du dispositif et à l'obtention de hauts rendements de conversion. En effet, le mélange des deux matériaux donneur et accepteur doit conduire à deux réseaux interpénétrés bicontinus avec une séparation de phase de l'ordre de 10 à 20 nm pour avoir un transfert de charge efficace. Chacun des matériaux doit également posséder une organisation qui favorise le transport des charges afin d'obtenir un haut rendement d'extraction et de collection des charges à chacune des électrodes.

Nous savons qu'il existe différentes techniques pendant le dépôt des films ou post-dépôt qui favorisent la structuration de la couche active avec des domaines organisés de chacun des deux matériaux en particulier du PCBM et du P3HT. On peut obtenir de très bonnes performances en cellules qui peuvent atteindre avec des couches actives composées de P3HT et de PCBM recuites à 150 °C pendant 5 minutes conduisant à la formation d'un réseau fibrillaire de P3HT. Les rendements atteints sont de 4-5 %. Cependant cette étape de recuit n'est pas forcément compatible avec l'utilisation de substrats souples pour élaborer les cellules. En effet, des recuits engendrent des déformations des plastiques et ne permettent pas d'obtenir de hauts rendements de conversion reproductibles. Pour cela, nous avons réalisé la structuration de la couche active et principalement du P3HT par une technologie alternative avant déposition.

Différentes méthodes d'obtention de fibrilles de P3HT existent et qui utilisent, par exemple, l'évaporation de goutte ou le dépôt par trempage (dip coating). Dans le cas des cellules à réseaux interpénétrés, il est nécessaire de codéposer deux matériaux sur des grandes surfaces.. Cette méthode avait déjà été envisagée avec des polyalkylthiophènes (une polymérisation électrochimique) non régio-réguliers en 1993 par Ihn et al. pour des applications électroniques. Cette technique permet alors d'obtenir une morphologie optimale sans avoir recouru à un traitement thermique du dispositif photovoltaïque.

Rappelons que l'application 08 03019 déposé le 2 Juin 2008 fait mention des points suivants :

« L'invention concerne un générateur d'énergie en assistance ou seule avec un haut rendement en gaz à la demande et une production simultanée en énergie aux besoins.

La compréhension de la présente invention est simplifiée par sa structure. Il s'agit d'une construction modulaire qui permet de réaliser différents produits en fonction des combinaisons utilisées selon le besoin et le domaine d'application. ».

L'invention concerne un générateur d'énergie en assistance ou seule avec un haut rendement en gaz à la demande et une production simultanée en énergie aux besoins.

La compréhension de la présente invention est simplifiée par sa structure. Il s'agit d'une construction modulaire qui permet de réaliser différents produits en fonction des combinaisons utilisées selon le besoin et le domaine d'application. Nous allons donc présenter les différents aspects de cette invention dans les détails pour chaque élément important de base à savoir :

- MATRICE
 - a. Interconnexions et interface avec ses modules
 - b. Électronique de commande et de contrôles
 - c. Interface d'Alimentation des modules
 - d. Interfaces Écran moniteur
 - e. Réservoir et pompe principal
 - f. Réservoir et pompe concentration ionique
 - g. Bulleur (s)
 - h. Système de filtrage et circuits associés
 - i. Étage tampon

- j. Compartiment Interface
 - MODULES
- k. Interconnexions et interfaces avec la matrice et/ou autres modules.
- 5 l. Carte Électronique de module
- m. Électrodes nano métaux
- n. Chambre d'électrolyse
- MONITORING ET CONTROLE DES COMMANDES SYSTEME
- 10 o. Affichage message
- p. Paramétrage
- q. Autotests.
- r. Interface communication.
- SORTIES UTILISATION
- 15 s. Gaz en mélange ou séparé
- t. Courant
- u. Tension
- 20 Le principe simplifié de fonctionnement de production de l'hydrogène à la demande dans cette invention est comme décrit par les figures (FIG.6A) pour les systèmes stationnaires avec une variante pour les systèmes embarquée à bord d'un véhicule par exemple (FIG.6B).
- Il s'agit d'un ensemble électrolyseur composé de :
- 25
 - Une matrice équipée d'une carte électronique de commande et de contrôle
 - Un ou plusieurs modules d'électrolyse
 - Une partie convertisseur
 - Une partie de sortie utilisateur
- 30 La matrice d'électrolyseur est composée de plusieurs parties distinctes :
 - Réservoir d'électrolyte, de concentration ionique et réservoir tampon
 - Électronique de commande et d'interface
 - Indicateurs de montage
 - Systèmes de pompe principale à débit variable, pompe de concentration ionique et
 - 35 pompe de l'étage tampon.
 - Clapets de non-retour
 - Bulleurs
 - Assècheur (ou système d'assèchement) de gaz,
 - Système de filtrage de l'électrolyte,
 - 40 - Parties de refroidissement.
 - Pile à hydrogène
 - Sorties sécurisées des gaz
 - Sortie Électricité
- 45 Le réservoir principal de la matrice contient l'électrolyte de l'ensemble des modules. Pour le générateur faisant l'objet de cette invention, nous déterminons toujours un volume minimum qui répond à la contrainte liée à la puissance demandée et l'espace disponible (cas d'embarqué par exemple).
- Pour notre explication, nous allons considérer que la puissance demandée doit répondre à une
- 50 autonomie de 34 heures avec un volume de 150 litres de gaz par heure.

Le calcul du volume pour un système composé d'une matrice avec un réservoir pleine d'électrolyte de trois (3) litres de contenance et d'au moins un module avec un (1) litre de contenance plein donne alors un encombrement de ladite matrice de 22 cm de longueur (L) sur 12 cm d'épaisseur (P) et 20 cm de hauteur (H). De même pour le module on obtient ; 5,5 cm de longueur (L) sur 11,5 cm d'épaisseur (P) et 19,5 cm de hauteur (H).

Tenant compte du volume d'un seul module connecté à la matrice, la production sera de 1285 litres de gaz par heure, soit 20 l/mn (sur la base d'un rendement de 85 % correspondant à environ 4 heures de fonctionnement à plein régime). Les inventeurs ont remarqué que 200 l /heure de gaz HHO était suffisante pour l'enrichissement en GEH des moteurs à combustion interne (jusqu'à 4 litres de cylindrée). Pour cette quantité l'autonomie du système passera à 25 heures.

La production de l'hydrogène est contrôlée par la carte électronique de commande composée de :

- Processeur, mémoire, programme et interfaces électroniques d'entrée et de sortie.

- Composants de mesure de courant et de tension avec convertisseurs.

- Capteurs et système de sécurité et de contrôle de polarité.

- Écran de contrôle et connecteurs.

- Échangeur et convertisseur d'énergie.

- Capteurs de température.

- Détecteur d'appel d'air.

- Différents capteurs et contrôleurs.

- Sortie des gaz.

Dans la présente invention, « le point de contrôle » est caractérisé par le couple « Contrôle – Commande » :

1- Contrôle : Généralement une entrée issus d'un capteur vers l'unité électronique de commande.

2- Commande : Principalement « une sortie de commande depuis l'électronique de commande vers l'organe de destination généralement lié à une action ou capteur ou affichage ».

3- La mécanique ou actionneur/régulateur de contrôle lui-même gérant un flux

Les fonctions essentielles de contrôle sont :

- Contrôle de l'état de marche (par capteur de pression d'huile dans le cas d'un véhicule par exemple).

- Contrôle du niveau de l'eau dans le réservoir principal.

- Contrôle du niveau dans le réservoir concentration ionique.

- Contrôle du niveau dans le réservoir tampon.

- Contrôle du niveau dans les bulleurs.

- Contrôle de température du réservoir d'électrolyte.

- Contrôle de température de l'électrolyseur.

- Contrôle de température dans le système de refroidissement.

- Contrôle du niveau de pression dans le réservoir d'électrolyte.

- Contrôle du niveau de pression dans le module d'électrolyse.

- Contrôle de la concentration ionique dans le réservoir principale.

- Contrôle de convertisseur de tension, de courant de changement de polarité et de fréquence.

- Contrôle de courant dans la pile à hydrogène.

- Contrôle des pompes de mélange et de système de refroidissement.

- Contrôle et mesure de régime (pour une utilisation dans les moteurs à combustion interne, cette tâche est effectuée en permanence par le système électronique de

commande alors que dans le cas de production d'électricité, le système n'ajuste pas le besoin car une pile de conversion ou de stockage est chargée en permanence).

Afin de mieux comprendre cette invention, nous allons décrire la production d'un des éléments importants qui est l'hydrogène. À la mise sous tension du système, l'électronique de commande effectue un autotest et après vérification des paramètres de sécurité, les électrodes situées dans le module d'électrolyse sont alimentées.

La production simultanée aux besoins et le débit de l'hydrogène sont contrôlés par :

- 10- Intensité du courant, appliquée aux électrodes.
 - Fréquence des impulsions déterminant la période de l'électrolyse
 - Contrôle de mise sous tension de « UNE » ou de plusieurs chambres d'électrolyse.
 - Étage tampon.
 - Surface de l'électrode.
- 15- Niveau d'électrolyte.

Notons que dans le cas particulier de production du mélange stoechiométrique HHO, le système de changement de polarité peut être activé.

20 L'électronique de contrôle de l'unité détermine en permanence le débit de l'hydrogène en mesurant le volume de gaz produit par les débitmètres installés à la sortie du système d'assèchement des gaz et informe l'utilisateur par affichage sur écran moniteur. Toutes les informations importantes peuvent être visualisées sur l'écran du même moniteur.

25 Le (ou les) module (s) d'électrolyse du système est (sont) composé (s) de conduite d'arrivée et de retour sous pression d'électrolyse ainsi que d'interconnexion et de retour des gaz. Le connecteur des modules assure l'arrivée et retour des signaux propres du module lui-même ainsi que son alimentation comme illustré par la figure 3D. Chaque module assure également un passage libre des informations des modules adjacents grâce à une carte électronique installée individuellement dans son logement prévu à cet effet. La chambre d'électrolyse est composée d'un minimum de deux (2) électrodes en nano nickel montées en « 3D (Effet 3 dimensions ou Triple Nano Effet) », dans un électrolyte sur un lit fluidisé comme illustré dans la figure 12D qui montre une augmentation exponentielle de la production des gaz avec la technique d'un lit fluidisé (Fluidized Bed Design ou "FBD"). Cette technique consiste à l'ajout des nano particules dans l'électrolyte. Cette troisième variable (en troisième dimension Z par rapport aux axes X et Y définissant le plan de l'électrode) permet d'accroître la surface de la réaction par le fait que les particules en suspension viennent s'ajouter à la surface de l'électrode dans sa troisième dimension.

40 Sachant que les moteurs à combustion interne utilisés dans le transport ou dans l'industrie, ont la particularité de produire des gaz à effet de serre lors de leur fonctionnement. La production des gaz polluants s'accroît considérablement lors du démarrage à froids de ces moteurs. La solution innovante apportée pour palier à ce problème par les inventeurs (quand cette invention est utilisée en hydrogène d'assistance) est l'utilisation des informations fournies par le capteur de la température associé à une horloge interne de la commande électronique du système. En effet, on peut facilement déterminer l'état du démarrage (à froids ou moteur chaud) à l'aide d'un tableau de correspondances entre ces deux variables (tableau façonné pour palier à une utilisation du produit dans des zones ou des pays différents). Par exemple un démarrage à froids à une température ambiante de 10°C nécessite un débit au démarrage d'hydrogène plus important qu'un démarrage à une température ambiante de 40°C.

50

Notons qu'une diminution de la température de la chambre de combustion permet de contrôler les oxydes d'azotes (NOx). Un avantage de cette invention consiste à séparer l'hydrogène et l'oxygène à partir de sa production autour des électrodes, ce qui contribue considérablement à la diminution de la production des NOx.

5

Après le démarrage du système, l'électronique de commande vérifie à chaque instant la demande et ajuste le débit de l'hydrogène par les différentes techniques décrites dans cette invention. Cette production est toujours basée sur le besoin en gaz pour l'utilisateur auquel il faut ajouter la production nécessaire pour les fonctions d'asservissement (étage tampon) qui répond aux cas d'accélération pour une utilisation dans le domaine des moteurs à combustion par exemple.

10

Un des points importants de l'invention réside dans le système d'asservissement qui contrôle l'électrolyse et dont le débit du gaz. À chaque accélération instantanée, cette chambre tampon diminue son cycle de condensation pour répondre à la demande de surplus momentanée du gaz demandé (pour le moteur à combustion par exemple).

15

À chaque décélération instantanée, cette chambre tampon augmente son « cycle de condensation » (la différence de l'hydrogène en cours de production dans la chambre du réacteur avant que la commande de diminution de gaz soit effectivement exécutée et stabilisée dans le but de répondre à la demande de réduction momentanée du gaz) pour répondre à la demande par le moteur à combustion interne par exemple et cela, avant que le système ne rentre dans son cycle normale.

20

En effet ; Un étage tampon qui permet de répondre efficacement à des demandes lors des appels (pointe, à-coups ou accélérations) en demande et d'absorber lors de refus (creux, surplus ou décélération) en demande de l'hydrogène produite permet la production simultanée aux besoins. Cet avantage permet également de palier à la constante des temps du système provoqué par l'inertie des sous ensemble dans la chaîne de production du gaz par le système d'électrolyse. Le volume d'un étage tampon dépend directement de la constante des temps d'électrolyseur.

25

Les solutions classiques consistent à une réalisation par compression d'Hydrogène avec les implications suivantes :

30

- Renforcement de la chambre de stockage,
- Utilisation d'une pompe,
- Augmentation de la consommation générale de l'ensemble,
- Gestion de la variation de pression,

35

Ou encore par solidification (hydrure de métaux ou des nano poreux) avec ses caractéristiques à savoir :

- Volume à faible pression moins sensible à une gestion minutieuse.
- Restitution instantanée d'hydrogène dissous (emmagasiné) dans le corps des matériaux et ...
- Absorption de surplus d'hydrogène sur commande de l'électronique de commande.

40

Toutes ces contraintes sont résolues par l'étage tampon faisant partie de cette invention.

En effet, le besoin en production simultanée est facilement quantifiable par type d'application. Par exemple, pour une utilisation dans l'assistance de l'hydrogène dans le secteur de transport, et pour un véhicule de 2 litres de cylindrée, le système est sollicité pour répondre à des accélérations brusques qui sont de l'ordre de 5 à 10 secondes. Cela correspond à un volume max de 250 ml/s d'hydrogène supplémentaire avant que l'électrolyseur ne soit réglé à cette capacité (environ 3 secondes, la valeur de la constante des temps du système). De même, lors de la décélération, une capacité d'absorption de la production d'hydrogène en cours. Il faut donc un stockage équivalent, du même ordre que précédemment décrit pour cette phase, soit environs 500ml/s. Autres phénomènes à contrôler dans ces cas de figure sont la commande d'activation des hydrures des métaux et leur

45

50

constante des temps propres dans chaque phase. Rappelons qu'un Kg d'hydrogène à la pression normale occupe un volume de 11 m³. Il peut donc nécessiter une gestion de pression d'hydrogène dans l'étage tampon. Cela rend très difficile le stockage dans l'état voire impossible dans les systèmes embarqués.

5

Un avantage majeur de cette invention est le fait que l'étage tampon n'utilise aucun stockage pour remplir l'intégralité de cette fonction. En effet, l'électrolyseur produit de façon distinguée et séparée, l'hydrogène et l'oxygène. Comme nous l'avons décrit, chaque gaz est individuellement canalisé et son débit contrôlé par l'électronique de commande. La compréhension de cet avantage est simplifiée

10

- Un électrolyseur d'une capacité de 1800l/h d'hydrogène en surproduction de 10 % par rapport à son besoin d'assistance qui est de 0 à 0,5 l/s, verra une production totale d'environ 0 à 50 ml/s max à gérer.

15

Il y a donc un surplus d'hydrogène dans le circuit pour répondre à toute demande en pointe dans cette période (ou lors d'une accélération). Tout surplus inutilisé est immédiatement aiguillé vers la pile à hydrogène munie de son bac de conversion où l'oxygène est également envoyé en quantité nécessaire pour une production de H₂O. Il s'agit de l'eau pure qui est réinjectée dans le réservoir de la matrice. Cette solution ingénieuse permet de contrôler également la concentration ionique de l'électrolyse.

20

- Évidemment toute décélération ou refus d'utilisation de l'hydrogène déjà produite et instantanément en attente augmente cette procédure de production de l'eau. Tout surplus de l'eau est évacué par un simple système de valve de sortie.

25

À tout instant la gestion de flux pour chaque gaz, permet une réponse instantanée à des demandes en pointe (fonction présentée en détail dans la figure 5).

30

En effet, dans une application d'assistance d'hydrogène à la demande pour les moteurs à combustion interne, le besoin en hydrogène est une fonction de la vitesse instantanée, de la cylindrée et du type du véhicule. Le débit en hydrogène est alors mis à une valeur initiale lors de paramétrage du système. Ce paramétrage se fait généralement au moment de l'installation de la présente invention.

35

Ses deux (2) avantages de la présente invention sont importants pour la sécurité et la production à la demande de l'hydrogène. Le débit est ainsi facilement contrôlé et couvre les gaps éventuels générés par l'inertie ou une constante de temps du système.

Notons que :

40

- Dans le cas particulier de gaz stœchiométrique HHO, la pile à hydrogène peut être remplacée par un système de refroidissement. La chambre de condensation récupère l'eau sortie de la pile à hydrogène ou la re-condensation de l'excès des gaz.
- La mise en place de diaphragme 3B-4 (FIG.3B) conditionne la séparation des gaz hydrogène et l'oxygène.

45

La solution novatrice proposée dans cette invention va décrire un électrolyseur **SUPER EFFICACE** qui augmente considérablement le rendement énergétique des électrolyseurs. En effet, parmi les types d'électrolyse existants pour la génération d'hydrogène (acides et alcalins). L'électrolyse alcaline est la plus adaptée car elle élimine le besoin de coûteux des métaux précieux pour servir de catalyseur, et avec une grande surface de particules nano échelle, la réaction catalytique est plus efficace. Pour l'électrolyse alcaline, le nickel est idéal parce qu'il est beaucoup moins coûteux que le platine, peuvent facilement être produits à l'échelle nano. Nano échelle de nickel augmente également la superficie disponible pour la réaction catalytique qui génère de l'hydrogène, ce qui augmente l'efficacité et les taux de production.

50

Un des avantages de la présente invention est sa chambre d'électrolyse caractérisé essentiellement par son rendement élevé (85 %) en gaz de l'ordre de 1285 l/h, son encombrement réduit qui est de 5cm de longueur sur 12 cm de largeur et 19 cm de hauteur, son ergonomie, sa robustesse, sa facilité de montage et d'intégration en version embarquée, sa modularité.

Il est aussi simple de considérer des configurations qui permettront un contrôle de surface des électrodes exposés à la réaction d'électrolyse (contrôle de niveau ou surface d'exposition).

10 Le module est composé de :

- 1- La chambre d'électrolyse,
- 2- Un minimum de deux (2) électrodes,
 - a. Anode,
 - b. Cathode,
- 3- Une solution électrolytique permettant la réalisation de la réaction chimique.
- 4- Entrées / sorties d'électrolyte, sortie des gaz,
- 5- Interconnexions avec les bornes d'alimentation.

20 La solution innovante utilisée pour le module de base permet de produire en moyenne 1285 litres / heure (l/h) avec la possibilité de commander la quantité de gaz voulue à un instant « t ». En effet, grâce à la technologie d'électrolyse en lit fluidisé "FBD" qui permet de réaliser la réaction 3D, et au catalyseur Ni/Fe (Nickel/Ferrite) de très grande surface spécifique appelé « nano catalyseur ». Le lit fluidisé permet d'accroître la surface de l'électrode et donc réduire la densité de courant de réaction entre le lit fluidisé et l'autre électrode.

25 Sur la base d'une tension de 1.59 volts et un courant appliqué aux électrodes de 5A/ cm² on obtient un rendement de 85 % soit environs 1800 watts. Selon la loi de Faraday pour un Kg de H₂, il faut 33 000 watts/h, donc une puissance de 1800 watts produit environ 0.05 Kg de H₂.

30 Dans des conditions de pression et température normales, une mole d'hydrogène occupe un volume de 24 litres d'où le volume de H₂ correspond à 600 litres.

Pour faire face à la problématique de surface des électrodes dans un électrolyseur, nous utilisons les nano poudres de nickel (mélange des particules de 1 à 10 ou 5 à 20 nanomètres, enrobés d'oxyde de nickel d'une épaisseur de 0,5 à 1,5 nanomètre). À faible coût, les nanomatériaux nécessaires pour augmenter la surface de catalyseur sur les électrodes (environs 1000 fois) produisent directement l'hydrogène à partir d'eau et d'électricité avec un meilleur rendement et une plus grande production des gaz hydrogène et l'oxygène. Dans la présente invention, ce système très efficace est monté dans un module compact et se monte facilement sur la matrice embarqué dans le cas d'une assistance à la demande.

Un autre aspect de cette invention concerne un nano carbone filamenteux poreux et son procédé de formation pour une utilisation dans la fabrication des électrodes employé également dans les piles à hydrogène. Un mésopore formé sur la périphérie du nano carbone filamenteux poreux est un pore du type tunnel qui est formé dans le sens d'agencement d'un plan hexagonal de carbone de la périphérie vers un axe de fibre. Ledit nano carbone filamenteux poreux est produit par retrait sélectif du plan hexagonal de carbone constituant le nano carbone filamenteux via une gazéification au moyen d'un catalyseur, après dispersion élevée de Fe, Ni, Co, Pt, etc. dont la taille est comprise entre 2 et 30 nm, sur la surface du nano carbone filamenteux. Le mésopore du type tunnel est formé radialement au moyen d'un processus de nano forage. La taille du nano carbone filamenteux poreux peut être régulé en fonction de la taille du catalyseur de nano forage et des conditions de nano forage.

Selon des méthodologies expliquées dans la présente application, nous constatons que certains matériaux produisent une grande surface métallique. Les électrodes de références sont des files en Zinc ou en Nickel et la solution chimique est Eutectique KOH (33 % aqueuses).

- 5 Ces nouvelles générations d'électrodes, produisent 75 % plus d'efficacité à basse courants électriques tout en restant raisonnablement efficace à plus fort courant de surface.

Le tableau ci-dessous montre l'efficacité des nano métaux en fonction d'un type d'électrolyse.

Type d'Électrode	Efficacité de conversion 0,1 A/cm ²	Efficacité de Conversion 1A/cm ²
Poudre de Nickel	46 %	19 %
Platine Noire	67 %	42 %
VH ₂	71 %	49 %
MgH ₂	81 %	58 %

- 10 Comme nous avons décrit plus haut ; les Nano conducteurs parfaits présentent une impédance élevée ; Pour prendre en compte en plus les impuretés présentes dans le milieu, on introduit les D_n , coefficients de transmission associés au nième mode de propagation, et l'on obtient $G = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N D_n}{2} \frac{e^2}{h}$.

Expérimentalement, on mesure cette résistance dans un gaz bidimensionnel d'électrons. Pour créer des impuretés dans le gaz, on pose une grille en surface du semi-conducteur, à environ 100 nm du gaz d'électrons. Une tension appliquée à ces grilles permet de contraindre le gaz, et crée un obstacle (par présence d'un potentiel électrostatique). La mesure fait apparaître des plateaux, liés à l'apparition d'un nouveau mode de propagation dans le milieu.

- 20 Au cours de l'expérience citée plus haut, nous constatons par ailleurs qu'il y a plus de 80 % de rendement énergétique avec des électrodes de nickel poreux. Ce qui signifie que l'utilisation des matériaux nano échelles apporte un horizon rentable pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau.

- 25 Les études menées aux états unis, par l'organisation spécialisée (Quantum Nano) montrent qu'un catalyseur réalisé à l'aide des métaux à base des nano composites dans un réacteur d'électrolyse en lit fluidisé permet de réaliser la réaction en 3D (Catalyse dans un réacteur à Lit Fluidisé ou encore Catalysts in a Fluidized Bed Reactor « FBR ») qui dépasse un taux de 5 Amps/Cm² fournit un rendement énergétique de 93 %. Cela est équivalent à 2 gge/hr/m² (galon de gasoline équivalent /hr/au mètre carré) soit 21 NM³/hr/m² (Normal Mètre Cube par Mètre Carré) et 42 kWh/kgH₂.

- 30 Notons que d'autres techniques comme Électrodes à membrane permettent de production d'hydrogène à partir d'eau et à l'aide d'une chaleur (simultanément l'hydrogène et l'oxygène en quantités stœchiométriques). La source de chaleur du dispositif décrit est la combustion d'un hydrocarbure à l'aide de la technologie du brûleur poreux. Cependant, ce dispositif peut être modifié de façon à pouvoir exploiter toute autre source de chaleur, notamment un rayonnement solaire.

La récente disponibilité des **nano métaux** sur le marché permet de concevoir une nouvelle série d'électrodes à base des nano éléments. La problématique étant la surface de l'électrolyse.

- 40 En effet, 1gr nickel = 0.6 cm, surface de 1.12 cm² et que 1gr nano nickel de 10 nm, représente une surface de 67 m², ce qui correspond à 42 kWh/kg. Il y a donc un rapport exponentiel d'augmentation de la surface produit un bond à 87 % d'efficacité (rendement énergétique) promettant 93 %.

Notons que cette technique permet de réaliser des électrodes à l'aide des matériaux à nano échelle. Il s'agit d'un élément à nano échelles à base des matériaux ou composés de carbone ou encore les tubes à nano échelle, où, lesdits matériaux comprenant des nano métaux de 1 à 50 nm ou nanotubes de carbone, appelée globalement les nano éléments. À la surface de chacun est déposé un film

5 sensiblement continu de particules nanométriques de silicium (dans le cas des nanotubes, ce film présente une épaisseur allant de 1 à 50 nm). Les nano éléments sont disposés de manière sensiblement parallèle entre eux et sont fixés par une de leurs extrémités à un substrat et sont disposés de manière sensiblement perpendiculaire (avec bien sure, un substrat qui est conducteur de l'électricité).

10 Procédé de préparation d'un matériau comprenant des nano éléments, à la surface de chacun desquels est déposé un film sensiblement continu de particules nanométriques de silicium, comprenant une étape de croissance de nano éléments.

15 La présente invention traite également une innovation en matière des électrodes utilisées dans la chambre d'électrolyse. En effet, l'utilisation des matériaux nouveaux dans la technique de l'électrolyse à des composées de carbones et des composées de nanotubes présentent des avantages particuliers liés à leurs propriétés de conductivité électrique et leur augmentation de surface.

20 On obtient ainsi un tube ouvert à ses deux extrémités, il reste donc à le fermer. Pour cela il faut introduire des défauts de courbure dans le plan de graphène, il s'agit ici de pentagones.

25 Ces pentagones introduisent une courbure de 112° dans le feuillet et les lois mathématiques d'Euler montrent qu'il faut un minimum de 12 pentagones pour fermer le feuillet (soit 6 pentagones à chaque extrémité du tube). Les études montrent que la molécule de C60 contient justement douze (12) pentagones et vingt (20) hexagones : Il s'agit donc du plus petit fullerène possible. Cependant, alors qu'une distribution théorique régulière de ces pentagones donne une forme hémisphérique, on observe le plus souvent une pointe de forme conique.

30 Les nanotubes peuvent présenter une longueur extrêmement grande devant leur diamètre (rapport d'aspect >1000). Soumis à un champ électrique, ils vont donc présenter un très fort effet de pointe (cf. principe du paratonnerre). Avec des tensions relativement faibles, on peut générer à leur extrémité des champs électriques colossaux, capables d'arracher les électrons de la matière et de les

35 émettre vers l'extérieur. C'est l'émission de champ. Cette émission est extrêmement localisée (à l'extrémité du tube) et peut donc servir à envoyer des électrons sur un endroit bien précis.

40 La compréhension de cette partie est simplifiée par l'explication de la fabrication d'une électrode à base des pellets (des bâtonnets cylindriques de matériaux compactés), eux-mêmes à base de poudre de Nickel (micro nickel) de taille minuscules (1 à 4 microns) mélangés avec 10 % de nano Nickel (1 à 10 nm). Pour cette réalisation nous avons utilisé la technique de SINTERING (chauffage en dessous de la température de fusion) et compression de poudre de nickel.

45 L'électrode est reliée à la cathode utilise un écran à base de platine comme support de l'électrode et un diaphragme entre Hydrogène et Oxygène à base de "Cellophane (un film fin et transparent constitué d'hydrate de cellulose) ». Le flux des ions est à un angle de 90° à la surface des pellets et les gaz sortent de la même surface. Il faut donc un liquide électrolyte en constante rotation pour éloigner les gaz produits afin de laisser les électrodes dégagées (muré de l'eau).

50 La figure 12B montre une nette augmentation de résultat par un facteur de 2000. Les figures 12B et 12C montrent également que l'on peut atteindre facilement une efficacité énergétique de 85 % avec des courants de l'ordre de 3 à 300 mA/cm². La conversion des gge/hr/m² employée (Galon de gazoline équivalent par heure et par m² d'électrode) équivaut 125 000 BTU de H2 (soit environ 1kG

d'H₂). Notons que cette technique produit un volume d'hydrogène 100 fois plus important que le Graphite.

Un avantage majeur de la présente invention est son système de commande et contrôle de débit d'hydrogène à la demande. Un exemple de l'utilisation de cet avantage est pour une production d'hydrogène d'assistance à un moteur lors de la variation de vitesse ou du rapport du couple défini en puissance Cheval Vapeur.

Les limites de variation de production d'hydrogène sont définies généralement par sa capacité d'électrolyse. Dans le cas de notre invention nous allons considérer une capacité de production de 240 litres max par heure. Ce débit peut donc varier de zéro (0) à 250 l/h. Les éléments contrôlant ce débit sont :

- 1- L'intensité de courant (DC) appliquée aux électrodes,
- 2- La variation de la durée de cette intensité,
- 3- La température de la solution d'électrolyse.

Un moyen de commande de débit est le contrôle de courant appliqué aux électrodes. Le remplacement de courant (DC) par court courant à impulsion a donc été considéré. Le contrôle d'impulsion de courant s'effectue suivant plusieurs méthodes :

- Système de contrôle de la durée et d'amplitude de courant appliqués aux électrodes à travers l'électrolyte. Un système pulsé a été développée par NAOHIRO SHIMIZU, avec une variation des voltages piquent entre 7,9 à 140 V ayant une durée de 300 nS et une fréquence de 2-25 kHz. Il démontre que le court courant pulsé produit un champ électrique qui aide la production d'hydrogène sans diminuer l'efficacité d'électrolyseur car l'électrolyse se produit suivant la technique de taux de transfert limité d'électron alors qu'en courant continue (DC) il se produit suivant la technique de la diffusion limitée.
- Système de contrôle d'impulsion d'une tension électrique produite par des impulsions de courant continu à haut voltage (20 à 40 KV) à la fréquence de 10-15 kHz (d'autres sources Internet donnent 50 Mhz et de moins de 1mA). L'inductance, en série avec la capacité amorce des résonances à l'intérieur de la molécule. Celles-ci ont pour effet de casser les liaisons covalentes entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène, en utilisant très peu d'énergie. Les deux gaz ainsi séparés le restent jusqu'à ce qu'une énergie suffisante soit disponible pour les recombiner à nouveau sous forme d'eau. Ces principaux points sont repris pour créer une tension au niveau de la particule.

Dans le cas particulier de transport, le contrôle de débit pour l'enrichissement en Hydrogène (GEH) est essentiellement important dans un démarrage à froid.

En effet, la pollution la plus importante est produite lors des trois (3) premiers kilomètres au premier démarrage ou après un arrêt prolongé (cas de circulation en agglomération à haute densité de population). La présente invention apporte une solution par le fait que le contrôleur est capable de prendre une décision sur le débit basé sur les points suivants :

- 1- Vérification (mesure) du niveau actuel de débit en sortie du module (son débit mètre)
- 2- Vérification de l'aspiration (appel d'air)
- 3- Mesure de la température

Une décision sur l'augmentation ou la diminution de la quantité d'hydrogène est alors prise par l'unité de contrôle du module qui commande et régule la production d'hydrogène

Optimisation du débit d'hydrogène se fera à l'aide d'un paramétrage du système lors de la mise en service de l'invention. Ce paramétrage inclus la saisie du type de moteur (essence ou diesel) et de cylindré du véhicule.

Dans le cas particulier de l'habitat, le contrôle de débit pour assistance d'électricité à l'aide d'Hydrogène se fait de manière automatisée et est géré par l'électronique de commande.

Il est important de noter qu'une configuration de cette invention peut en combinaison avec un moteur à combustion interne, servir en tant que groupe électrogène autonome.

- 5 La technologie des piles à combustible et leur gestion ont fait de grands progrès récemment sur les aspects cœur de pile. Les premières démonstrations dans le domaine des transports essentiellement doivent voir le jour dans les cinq années à venir. Mais bien des verrous devaient être levés pour une commercialisation, surtout à grande échelle. Les composants de cœur de pile nécessitent la synthèse de nouvelles membranes polymères, des catalyseurs n'utilisant plus le platine, des assemblages
- 10 membranes - électrodes permettant des reproductibilités garanties. Enfin, la gestion des fluides, de la température et de l'électronique demande à être réellement optimisée. Sachant que la combustion directe de l'hydrogène est une filière à promouvoir dans un premier temps pour faire croître l'efficacité de combustion des combustibles actuels, avec leurs défauts toutefois de production de CO₂ (livre blanc CNRS).

- 15 Les nano métaux apportent une réponse à ces attentes. Comme décrit dans notre invention lors de l'explication du cas de l'électrolyse, l'augmentation de surface d'électrolyse permet une plus grande capacité d'échange des ions. En effet, le dihydrogène arrive au contact du pellet en nano métaux de l'électrode. Ce dihydrogène s'oxyde pour former des ions H⁺ et libère des électrons. La membrane ne
- 20 laisse passer que des ions H⁺. Les électrons quittent la pile et partent dans le circuit électrique. De l'autre côté de la pile, les ions H⁺ s'associent aux électrons qui ont traversé le circuit pour réagir avec le di oxygène O₂ et ainsi former de l'eau.

- Il est un avantage de la présente invention d'utiliser les gaz produits pour les piles à hydrogène directement à la sortie de l'étage tampon et de :
- Soit réguler le débit instantané de l'hydrogène,
 - Soit de produire une électricité pour satisfaire les besoins en tension ou en courant d'une application quelconque.

- 30 Notons qu'avec un rendement énergétique de plus de 95 % produit par la présente invention et muni d'une pile à hydrogène ayant un encombrement réduit de 05x04x12 cm³ (H x P x L) tel que décrit en Figure 2A-13 (FIG.2A) nous pouvons envisager une utilisation directe et multi propos en combinaison avec ce module pour une production d'électricité.

Hydrure	Pourcentage de dihydrogène contenu (en masse)
LaNi ₅ H _{6,5}	1,4 %
ZnMn ₂ H _{3,6}	1,8 %
TiFeH ₂	1,9 %
Mg ₂ NiH ₄	3,6 %
VH ₂	3,8 %
MgH ₂	7,6 %

- 35 Certaines options de cette application permettent de stocker les gaz produits dans les hydrures. Un stockage de taille réduite sous forme de particule d'hydrure (d'aluminium par exemple) hydrogéné permet de libérer les gaz rapidement qui peut être utilisé comme piles dans les équipements électriques ou appareils portable.
- 40 L'importance de la consommation énergétique dans l'habitat étant à l'ordre du jour, les rejets de CO₂ qui en sont issus conduisent à privilégier des recherches et donc à mobiliser un nombre croissant de chercheurs sur les voies de l'élaboration et de la réduction de modèles transitoires et en stationnaires à des échelles variées, sur la compréhension de l'interaction homme environnement

proche impliquant différents scénarios de confort ; enfin sur l'intégration d'idées nouvelles, en particulier pour la gestion et l'optimisation de l'habitat avec les énergies renouvelables et la géothermie. En effet ; L'habitat résidentiel et tertiaire est le plus gros consommateur d'énergie en France (46.6 % de la consommation nationale en 2002, alors que les transports en représentent 24.9 %).

Avec un rendement de 80 %, la puissance développée est de 80 % de la puissance en entrée 1800 watts /h récupéré à la sortie de l'électrolyseur et converti en électricité nous obtenons environ 1500 w/h de puissance utile.

Étant donné qu'en règle générale pour produire 1 kWh d'électricité à partir d'une pile à hydrogène, celle-ci requière un volume moyen d'hydrogène de 800 litres/heure.

Avec un seul module connecté, l'électrolyse produit 1285 litres de gaz HHO. Sachant que l'hydrogène occupe 1/3 du volume donc son volume sera de $1285 / 3 = 428$ litres/heure. En conclusion, pour produire 1 kWh d'électricité, on aura à connecter 2 modules sur la matrice comme ça on aura 856 litres/heure (2 x 428 litres) d'hydrogène pur.

Un des avantages importante de la présente invention est l'utilisation des piles à hydrogène dans une structure modulable avec une utilisation multiple et qui partage la même technologie des nano métaux dans le cycle de transformation « Eau – Gaz – Eau » avec un rendement énergétique dépassant 85 %.

Notons que pour une utilisation de cette invention avec sortie électricité, la sortie peut être équipée d'un stabilisateur de tension qui évite les voltages instables générés par le branchement des appareils (un contrôle de capacité électrique peut être utilisé pour balancer l'appel du courant provoqué par des marches/arrêts fréquents des appareils).

Le réservoir principal contient de l'eau distillée à laquelle se rajoute automatiquement un concentré ionique. La structure du réservoir répond à la contrainte de la corrosion lui-même.

Une ou plusieurs solutions de refroidissement du système peuvent être intégrées à l'ensemble. Nous utilisons dans la présente invention les deux systèmes de circulation de l'électrolyte par pompe et du système dérivé de tourbillon que nous avons appelé Muré d'Eau. ».

»

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention concerne un générateur d'énergie en assistance ou seule avec un haut rendement en gaz ou en électricité à la demande et une production simultanée en énergie aux besoins.

La compréhension de la présente invention est simplifiée par sa structure. Il s'agit d'une construction modulaire qui permet de réaliser différents produits en fonction des combinaisons utilisées selon le besoin et le domaine d'application. Nous allons donc présenter les différents aspects de cette invention dans les détails pour chaque élément important de base.

Le réservoir principal de la chambre contient l'électrolyte de l'ensemble des modules. Pour le générateur faisant l'objet de cette invention, nous considérons deux (2) électrodes nanotiques. Comme **expliqué dans l'application 08 03019 déposé le 2 Juin 2008** ; « La chambre d'électrolyse est composée d'un minimum de deux (2) électrodes en nano nickel montées en « 3D (Effet 3 dimensions ou Triple Nano Effet) », dans un électrolyte sur un lit fluidisé qui génère une augmentation exponentiel de la production des gaz avec la technique d'un lit fluidisé (Fluidized Bed Design ou

"FBD"). Cette technique consiste à l'ajout des nano particules dans l'électrolyte. Cette troisième variable (en troisième dimension Z par rapport aux axes X et Y définissant le plan de l'électrode) permet d'accroître la surface de la réaction par le fait que les particules en suspension viennent s'ajouter à la surface de l'électrode dans sa troisième dimension ». Les sondes nano nickels sont

5 réalisées en s'appuyant sur l'application 08 03019.

Génération d'électrodes virtuelles lors de l'électrolyse :

La solution novatrice proposée dans cette invention va décrire un électrolyseur SUPER EFFICACE qui augmente considérablement le rendement énergétique des électrolyseurs tout en diminuant la surface nécessaire pour cette production et de ce fait une diminution considérable de la chambre

10 d'électrolyse. En effet, nous utilisons pour ce fait deux sondes en nano nickel, montées en 3D dans un électrolyte sur un lit fluidisé. Ce montage particulier à l'aide d'un champ électromagnétique crée une électrode virtuelle en lit fluidisé avec nano particules et l'autre électrode embarquée sur une sonde située dans la chambre d'électrolyse (conductivité par phénomène/effet plasma). La réaction va créer autour de la sonde une surface équivalente de l'électrode en 3 dimensions. La réaction se

15 réalise alors sur tout le volume occupé par les nano particules ou encore les métaux angstromique dont les mouvements sont coordonnés en tout ou partie par les champs électromagnétiques les entourant).

Nous nous trouvons alors en présence d'un nuage nanotique autour des sondes constituant les électrodes dans la chambre d'électrolyse. Les mouvements des nanoparticules dans l'électrolyte à lit

20 fluidisées sont alors contrôlés par les champs électromagnétiques entourant les sondes. Notons que la sonde peut être magnétisée de façon à créer des champs verticaux et donc parallèle à la longueur des sondes.

Dans l'électrolyte fluidisé, la réaction en chaîne volumétrique est contrôlée par la ceinture

25 génératrice de champs électromagnétique perpendiculaire au plan de sonde.

Ces champs électromagnétiques contrôlent la répartition du nuage nanotique et évitent leur dissolution lors de la réaction en 3D nano effet.

Un autre aspect innovant de cette invention consiste à juxtaposer la chambre d'électrolyse aux

30 électrodes de la pile à combustible. Les gaz produits sont alors immédiatement acheminés vers les couloirs d'échange de part – et - d'autres de la membrane de la pile. Un étage de stockage tampon sous forme de lamelle d'hydrure peut être placé en sandwich entre la chambre d'électrolyse et les électrodes de la pile.

Les gaz sont séchés en traversant dans une conduite fine prévue à cet effet avant d'atteindre la zone de stockage tampon ou la pile. Cette zone assure un débit en continu de gaz à la pile. La sortie de pile est équipée d'un deuxième étage tampon pour palier à la demande en appel de courant.

35

Un panneau photovoltaïque, un système de récupération de chaleur et Une pile rechargeable et une capacité sont prévus à l'entrée de l'électrolyseur pour permettre un démarrage de l'électrolyse. Après le démarrage, les gaz et leur passage dans la pile assurent l'alimentation de l'électrolyseur ainsi que la demande en sortie de la pile. Un convertisseur DC/DC assure l'ajustement de la tension

40 désirée.

Une variante de cette invention consiste à insérer une capsule d'hydrogène en remplacement de la partie d'électrolyse. Les capsules rechargeables ou jetables pour micropiles (peut contenir de l'eau ou de l'hydrogène). De même, les capsules rechargeables ou jetables pour micro-piles munies de double seringues (système sous pression pour l'alimentation en eau par l'injection d'une fraction du

45 (des) gaz oxygène (hydrogène).

Évidemment ; Micro pile à énergie positive Capacité servant au démarrage de l'électrolyse avec possibilité de couplage à une batterie rechargeable fournissant les demandes supplémentaires en énergie.

- 5 Notons que dans le cas de fonctionnement normal de micropiles, pendant le temps de standby, l'électrolyseur produit suffisamment de gaz qui seront stockés dans les lamelles de stockage des hydrures qui serviront à une production uniforme et à la demande de l'électricité lors de fonctionnement des appareils mobiles. Cette capacité est modulable en fonction de la demande et est une fonction de l'autonomie et de puissance en sortie recherchée. La grande différence
- 10 innovante est l'autonomie et la puissance de la batterie ainsi réalisée.

Un des avantages de la présente invention est le souci d'évacuation de l'eau produite à la sortie de la pile à hydrogène qui est réinjecté dans le réservoir principal.

- 15 Dans un système avec une électrode virtuelle en lit fluidisé avec nano particules et l'autre électrode embarquée sur une sonde située dans la chambre d'électrolyse (conductivité par phénomène/effet plasma), la réaction crée alors autour de la sonde une surface équivalente de l'électrode en 3 dimensions. La réaction se réalisant sur tout le volume occupé par les nano particules ou encore les métaux angstromique dont les mouvements peuvent être coordonnés en tout ou partie par les
- 20 champs électromagnétiques les entourant.

Pour des raisons pratiques, les capsules rechargeables ou jetables pour micropiles seront munies de double seringues (système sous pression pour l'alimentation en eau par l'injection d'une fraction du (des) gaz oxygène (hydrogène)).

- 25 Étage de séchage des gaz H et O assure un flux sec des gaz à la sortie du système.

Notons que l'Électrolyse PEM peut également bénéficier des aspects innovants de cette application. En effet, les électrodes dans un Électrolyseur PEM peuvent être recouvertes des nano particules.

- 30 La problématique de congélation dans les Piles à combustibles, dans environnements à température négative au niveau de membrane est résolu par l'ajout d'un film chauffant avec thermostat/thermo contrôleur autour de la section pile à combustible.

Comme expliqué dans l'application des procédés n°08 06820 déposé le 5 Décembre 2008 ;

35 «

L'invention traite les procédés de synthèse et de dépôt de nano particules, ainsi que les procédés de réalisation de membranes adaptées à leur mise en œuvre.

- 40 Pour la mise en œuvre des procédés de synthèse et de dépôt de nano particules, on va décrire les principales étapes de ce procédé hybride qui combine les avantages des techniques de dépôt chimique en phase vapeur sur lit fluidisé (FBCVD) et la technique du composé Organométallique de dépôt en phase vapeur (OMCVD) tout en apportant une amélioration considérable aux problèmes préalablement engendrés par l'utilisation de ces dits procédés. Un des avantages important de cette invention consiste dans l'optimisation des paramètres lors de la modélisation du procédé.
- 45

Pour élaborer notre modèle, une série d'expériences en pulvérisant différents types de précurseurs sur des supports poreux ou non poreux/rigide ou non rigide et notamment le spray d'une suspension colloïdale contenant des nanoparticules préformés a été menés pour déterminer l'influence des

conditions opératoires (valeur du module d'imprégnation, conditions de calcination), les propriétés du support (nature chimique et porosité), la taille des nano particules, leurs dispersions et leur répartition. Un autre aspect (volet) de cette application était de vérifier que les résultats obtenus lors des différentes expériences étaient représentatifs et que les paramètres géométriques de l'installation n'entraînent pas de modification dans le modèle. Un autre aspect de cette application était de tester les matériaux composites obtenus dans des réactions catalytiques et comparer leurs performances à celles qui sont obtenues avec des catalyseurs préparés par des voies classiques.

Les expériences menées ont concerné la pulvérisation dans un lit fluidisé d'un sel métallique, le nitrate de fer nonahydraté, sur un support poreux, dans le but d'obtenir un dépôt d'oxyde de fer. La plupart des essais ont été réalisés en gardant constant certains paramètres opératoires, tels que :

- la concentration de la solution de nitrate de fer,
- le débit du liquide pulvérisé,
- le débit du gaz de fluidisation.

Dans un premier temps, une manipulation a été effectuée dans un lit fluidisé pour avoir les résultats sur l'influence de divers paramètres tels que :

- Le Module d'Imprégnation IM, équivalent au rapport t_{sec}/t_{cap} , paramètre lié au procédé lors de l'étape d'imprégnation,
- La vitesse de montée en température et la température atteinte lors de l'étape de calcination,
- La surface spécifique, la distribution en tailles des pores et le volume poreux du support, paramètres physiques liés à la porosité de la matrice,
- La nature du support.

Dans un deuxième temps, une expérience qui traite de l'influence des paramètres géométriques de l'installation.

Pour cela, quelques manipulations ont été effectuées à plus grande échelle afin de vérifier que l'effet du Module d'Imprégnation IM sur la localisation du dépôt reste le même quels que soient les paramètres géométriques du lit fluidisé.

1- Imprégnation dans un lit fluidisé

Cette phase permet de suivre l'évolution au cours de l'imprégnation des propriétés texturales et structurales des matériaux composites préparés par pulvérisation de nitrate de fer nonahydraté sur des particules de gel de silice 2 dans un lit fluidisé. Nous avons mené trois essais (C1, C2 et C3) dans les mêmes conditions opératoires (tableau.1), mais avec des temps d'imprégnation différents conduisant à des taux d'imprégnation finaux différents (tableau.2).

Essais : C1, C2 et C3	Étude de la cinétique d'imprégnation
Installation	n°2 mini lit fluidisé
Support	Silice 2
Masse de support (g)	30
Diamètre moyen des particules (μm)	120

<i>Soluté</i>	Sel inorganique : nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
% Massique de nitrate de fer	33
Débit d'air de fluidisation (m^3/h)	0,8
Vitesse du gaz de fluidisation U (m/s)	0,314
U/U_{mf} partie basse de la colonne (-)	90
U/U_{mf} partie haute de la colonne (-)	6
Tentrée ($^{\circ}\text{C}$)	230
Tlit ($^{\circ}\text{C}$)	64
Débit de la solution (g/h)	50
Débit du solvant (g/h)	46
Angle du jet de pulvérisation ($^{\circ}$)	40
IM ou $t_{\text{sec}}/t_{\text{cap}}$ (-)	80

Tableau.1 : Conditions opératoires communes aux trois essais C1, C2 et C3

Essais	C1	C2	C3
Temps d'imprégnation (min)	4	11	22
Taux d'imprégnation théorique $t_{théo}$ (%)	4,8	15,1	28,2
Teneur en fer théorique (%)	0,7	2	4

Tableau.2 : Conditions opératoires différentes des essais C1, C2 et C3

5

Avec cette installation de petite taille présentant une géométrie de colonne tronconique, nous avons opéré à des vitesses de fluidisation très grandes en partie basse de colonne ($U \approx 90U_{mf}$) afin d'avoir en sortie de colonne une vitesse de l'ordre de 6 fois U_{mf} , ce qui est proche d'un rapport optimal de fluidisation. L'angle de jet de pulvérisation a été fixé à 40° car cette valeur est favorable à une bonne dispersion des gouttes de la solution de précurseur. La température du lit, 64°C , a été choisie de telle sorte que la valeur de IM soit égale à 80, autrement dit largement supérieure à 10, afin de favoriser un dépôt métallique uniforme à l'intérieur des particules de support.

10

Les échantillons obtenus après l'étape d'imprégnation ont été calcinés sous air à 450°C pendant 4h avec une vitesse de montée en température de $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$, puis analysés par différentes techniques. Ce choix des conditions opératoires de calcination, permettant de transformer le nitrate de fer déposé en oxyde Fe_2O_3 .

15

1.1- Évolution des taux d'imprégnation

Les taux d'imprégnation expérimentaux ont été déterminés pour chaque essai par dosage élémentaire du fer et comparés aux taux d'imprégnation théoriques, correspondant au rapport entre la quantité de précurseur introduit dans le lit pendant le temps t et la masse du support présent dans le lit. Leur évolution en fonction du temps d'imprégnation est présentée sur la figure.1

Comme les taux d'imprégnation (expérimental et théorique) varient de façon linéaire pendant la pulvérisation et sont très proches. Les résultats obtenus dans le lit fluidisé confirment que l'efficacité du dépôt est proche de 100%, qu'il n'y a pas de perte de précurseur et à une concentration de précurseur donnée, le temps de pulvérisation détermine le taux de métal déposé.

1.2-Évolution de la granulométrie

Les analyses granulométriques ont montré que le diamètre moyen ou médian (d_{50}) des particules des échantillons calcinés présentant des teneurs en fer différentes oscille légèrement autour de la valeur du d_{50} des particules du support initial. De même, la distribution en tailles des particules, indiquant le pourcentage volumique de particules associé à une taille de particule reste inchangée figure.2.

Il n'y a donc pas d'accroissement significatif de la taille des particules, ni de phénomène d'agglomération. Ceci est en faveur d'un dépôt réalisé à l'intérieur des particules de silice.

1.3- Évolution de la porosité

La distribution en tailles des pores, la surface spécifique et le volume poreux de la silice 2 et des trois échantillons C1 à C3 résultant de l'imprégnation à différentes teneurs en métal, ont été déterminées par porosimétrie à l'azote. La comparaison des distributions en tailles des pores des quatre produits (figure.3) montre que l'allure globale est conservée.

De plus, le volume poreux et la surface spécifique des matériaux composites diminuent régulièrement avec le temps de pulvérisation et donc avec la teneur en métal, comme cela est montré sur la figure 4.

Ces résultats sont également en faveur d'un dépôt homogène ayant lieu à l'intérieur des pores du gel de silice.

2- Étude de l'influence des paramètres liés au procédé

Jusqu'à présent, nous avons décrit les résultats obtenus lors d'essais réalisés pour une valeur d'IM largement supérieure à 10, c'est-à-dire favorable à un dépôt homogène à l'intérieur des particules. Au delà, nous avons souhaité étudier l'effet que peuvent présenter les paramètres liés directement au procédé d'imprégnation en voie sèche sur la répartition en tailles et la dispersion au sein du support des nanoparticules obtenues. Parmi les paramètres du procédé, ceux qui pouvant être considérés comme les plus importants sont :

- La température du lit fluidisé,
- La vitesse du gaz de fluidisation,
- Le débit de la solution de précurseur métallique.

Cependant, il existe d'autres paramètres du procédé, comme la taille des gouttelettes pulvérisées et l'angle de pulvérisation, qui peuvent affecter les phénomènes à l'échelle locale. Une réduction de l'angle de pulvérisation pourrait conduire à une mauvaise dispersion du liquide dans le milieu granulaire et à un surmouillage localisé.

5

2.1- Influence de l'angle de pulvérisation

Avant d'aborder l'étude des paramètres clés de l'opération sur le processus d'imprégnation, nous avons optimisé les conditions de pulvérisation. Pour cela, des essais ont été réalisés en gardant des conditions opératoires qui favorisent un séchage doux et nous avons étudié l'effet de l'angle de pulvérisation en le fixant respectivement à 5 et 40° lors des manipulations A1 et A2 (tableau .3). Des essais préliminaires ont révélé que l'utilisation de buses ayant un angle de pulvérisation supérieur à 40° conduit à un phénomène de mouillage des parois qui peut nuire au bon fonctionnement du système. De telles buses n'ont donc pas été retenues. Précisons que, lors de l'utilisation d'un système de pulvérisation mono fluide, l'angle de pulvérisation est une propriété technologique de la buse. Comme nous l'avons déjà indiqué, l'augmentation de l'angle de pulvérisation ainsi que celle du débit liquide, permettent de diminuer la taille des gouttelettes pulvérisées. Étant donné que nous ne souhaitons pas modifier la valeur du débit de liquide pulvérisé, nous avons donc modifié la buse de pulvérisation lors des essais A1 et A2.

20

L'analyse des échantillons issus de ces deux essais, après calcination dans les conditions indiquées précédemment, a montré la présence d'hétérogénéités dans le produit obtenu quand l'angle de pulvérisation est de 5°, à savoir :

A l'échelle macroscopique, on peut déjà observer à l'œil nu une différence de coloration entre les deux échantillons. En effet, tous les grains du solide issu de l'essai A1 ne présentent pas la même couleur : Certains sont rouge foncé, indiquant la présence de Fe₂O₃, d'autres sont de couleur rose ou blanc, couleur témoignant d'une faible quantité ou d'une absence de dépôt. Ceci n'est pas le cas pour l'échantillon résultant de la manipulation A2 où l'ensemble des grains présente une couleur homogène rouge- foncé.

À l'échelle microscopique, l'observation par MET après microtomie de particules de ces deux échantillons confirme cette hétérogénéité. Les nanoparticules de Fe₂O₃ observées au MET pour l'échantillon A1 sont trop grosses pour correspondre à des nanoparticules individuelles. Il s'agit vraisemblablement d'amas de nanoparticules individuelles. De plus ; Ces amas présentent des tailles très disparates et sont mal dispersés dans le support et apparaissent le plus souvent en paquets (figure.5a et figure 5b).

35

En revanche, l'échantillon A2 contient des nanoparticules d'oxyde de fer moins grosses, qui est bien dispersées sur l'ensemble de la silice, et qui présentent une taille plus homogène que l'échantillon précédent comme l'illustrent les figures .6a. et 6b.

40

À la vue de ces résultats, nous avons retenu pour la suite des expériences un angle de pulvérisation de 40°.

2.2- Influence de IM (rapport t_{sec}/t_{cap})

45

Les paramètres opératoires qui peuvent affecter la valeur de IM sont ceux qui sont cités précédemment :

- La température du lit fluidisé,
- La vitesse du gaz de fluidisation,
- Le débit de la solution de précurseur métallique.

50

- 5 Le choix des débits d'air et de liquide repose sur les contraintes liées d'une part à l'hydrodynamique du réacteur (mélange intense de solide tout en évitant le phénomène d'élutriation de solide) et d'autre part à la puissance évaporation de notre appareil. Des essais préalables ont permis de fixer leurs valeurs à 0,8 m³/h et 50g/h. Le seul paramètre que l'on peut faire varier aisément sur l'installation est la température du lit T_{lit}. Elle a été modifiée entre 46 et 136°C, températures correspondant à des valeurs de IM entre 400 et 20. Il s'agit des manipulations P1 à P4 dont les conditions opératoires sont décrites dans les tableaux 4 et 5.

Essai : P1, P2, P3 et P4	Effet des paramètres du procédé
<i>Installation</i>	n°2 mini lit fluidisé
<i>Support</i>	Silice 2
Masse de support (g)	30
Diamètre moyen des particules (µm)	120
<i>Soluté</i>	Sel inorganique : nitrate de fer nonahydraté Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
% massique de nitrate de fer	33
Débit d'air de fluidisation (m ³ /h)	0,8
Débit de la solution (g/h)	50
Débit du solvant (g/h)	46
Angle de pulvérisation (°)	40
Temps d'imprégnation (min)	21,6
Teneur en fer (%)	4%

10 **Tableau.4 :** Conditions opératoires communes aux essais P1, P2, P3 et P4 ; (influence de IM)

Essais	P1	P2	P3	P4
Tentrée (°C)	218	230	270	300
T _{lit} (°C)	46	64	86	136
IM (-)	400	80	40	20

Tableau.5 : Conditions opératoires différentes des essais P1, P2, P3 et P4 ;

2.3- Évolution de la porosité

Dans un premier temps, nous avons étudié les modifications de la porosité en fonction de la valeur de IM imposée. La figure 7 illustre l'évolution de la surface spécifique du matériau obtenu en fonction de IM. On peut dégager deux tendances :

- Lorsque IM est supérieur à 150, la surface spécifique reste constante
- Pour des valeurs de IM inférieures à 150, une réduction de ce nombre étant induite par une augmentation de la température du lit, conduit à une diminution de la surface spécifique. Ce phénomène s'avère très important lorsque IM devient inférieur à 75.

L'analyse de la figure 8, indiquant l'évolution de la distribution en tailles des pores pour différentes valeurs de IM, montre que l'allure globale des courbes reste la même que celle du support initial. De plus, ces courbes présentent un tassement qui est d'autant plus grand que IM est faible. Ces résultats permettent de penser que plus IM est faible, et donc le séchage plus rapide, plus le dépôt a lieu à la surface du support en remplissant partiellement les pores.

De ce fait, il apparaît que l'angle de pulvérisation doit être réglé afin de permettre une bonne dispersion des gouttelettes de liquide pulvérisé tout en évitant de mouiller les parois du réacteur. C'est un paramètre que nous avons affiné et optimisé à une valeur de 40°.

On peut également conclure que le choix de la température du lit, et donc de IM, est un paramètre capital du procédé d'imprégnation en voie sèche. En effet, il permet, lors de l'étape d'imprégnation, de contrôler aisément la localisation du dépôt : à l'intérieur des grains de support ou bien en surface. On peut orienter le lieu du dépôt grâce à ce seul paramètre et ce, même dans le cas de l'utilisation de fines particules de silice de 100 µm.

Les conclusions issues des essais effectués avec de grosses billes d'alumine sont donc transposables au cas de fines particules. Cependant, la valeur seuil de IM de 10 fixée précédemment est plus élevée dans le cas de fines particules de silice. Elle se situerait plus aux alentours de 20-30. Ceci peut être expliqué par l'effet du diamètre des particules d_p sur la surface spécifique du lit fluidisé a_e et par les cinétiques de transfert de chaleur et de matière.

En effet, la réduction de d_p conduit à un accroissement de la surface spécifique du lit

$$\left(a_e = \left(\frac{6(1-\varepsilon)}{d_d} \right) \right).$$

Autrement dit, à une augmentation de la surface de contact entre la phase

solide et le gaz chaud. Cette augmentation de la surface d'échange permet une réduction de la masse de liquide déposé par unité de surface du lit lors de la pulvérisation et une augmentation des coefficients d'échange volumiques de chaleur et de matière (ha_e et Ka_e) lors du séchage.

Cette intensification des transferts est probablement à l'origine du déplacement de IM vers des valeurs plus élevées.

3- influence des conditions de calcination

La morphologie du dépôt métallique est étudiée après une étape de calcination effectuée sous air pour des échantillons contenant 4 % de fer. Notons que pour des teneurs en fer inférieures ou équivalentes à 2%, l'analyse des clichés de microscopie électronique est difficile du fait du faible contraste entre les éléments chimiques. Or d'après nos expériences, les conditions opératoires de calcination pourraient avoir un effet sur la dispersion et la répartition en tailles des nanoparticules obtenues. Le précurseur, déposé après l'étape d'imprégnation en voie sèche, peut être redistribué lors de la montée en température pendant l'étape de calcination.

Pour ce faire, nous avons considéré deux paramètres clés :

- le niveau de température atteint,

- la vitesse de montée en température, β

Afin de déterminer l'influence de la calcination, le solide imprégné obtenu à la fin de la manipulation, l'échantillon C3 a été calciné à deux températures différentes : 450 et 900°C. Le tableau .6 indique les différents protocoles de calcination que nous avons suivis selon la vitesse de montée en température, β .

Lorsque la température souhaitée est atteinte, une isotherme de 4 heures est réalisée. On effectue ainsi un palier.

Les calcinations quasi instantanées ont été menées en plaçant une faible quantité de produit dans un lit fluidisé préalablement porté à la température désirée. Cette installation est composée de deux lits fluidisés imbriqués l'un dans l'autre. Le lit intérieur est utilisé comme un réacteur pour réaliser la calcination, tandis que le lit extérieur sert de four et permet de maintenir une température homogène à l'intérieur du réacteur avec une grande efficacité (différence de 1°C entre les parties haute et basse du lit fluidisé porté à 900°C).

Les autres calcinations ont été réalisées dans un four à moufle dont les vitesses de montée en température, les températures atteintes et les durées de palier sont programmables.

Les solides obtenus ont été analysés par MET après une préparation par ultramicrotomie. Il est à noter que l'observation des différents clichés de microscopie a montré une dispersion très homogène des nanoparticules sur l'ensemble des particules poreuses de silice. Le tableau .6 regroupe également la taille moyenne des nanoparticules ou amas obtenus pour les différentes conditions de calcination suivies.

Température atteinte (°C)	Durée de montée en température (h)	Vitesse de montée en température, β (°C/min)	Taille moyenne des nanoparticules/amas observés (nm)
450	24	0,3	5 $\pm$ 0,5
450	1	7	13 $\pm$ 7
450	instantanée	> 5000	30 $\pm$ 15
900	24	0,6	5 $\pm$ 0,5
900	1,75	8	10 $\pm$ 5
900	instantanée	> 5000	15 $\pm$ 10

Tableau .6 : Taille moyenne des nanoparticules ou amas observés selon le protocole de calcination suivi ; (influence des conditions de calcination)

A partir de ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

- le niveau de température atteint n'a pas un effet prépondérant sur la taille des nanoparticules formées,
- quel que soit le niveau de température atteint, la vitesse de montée en température a un effet notable sur la taille des nanoparticules ou amas de nanoparticules obtenus,
- la diminution de la vitesse de montée en température conduit à une réduction de la taille des amas formés voire même à leur disparition et on n'observe alors plus que des nanoparticules individuelles, comme le montrent le tableau .6

4- Effet de la vitesse de montée en température

A faible vitesse de montée en température (β petite), les transformations subies par le cristal déposé (fusion et séchage) sont très lentes. La migration du précurseur a lieu à l'intérieur des pores et sa dispersion est homogénéisée. Le lieu privilégié de dépôt est dans ce cas le grain élémentaire. Le diamètre des pores contrôle alors la taille maximale des nanoparticules, ce qui conduit à la formation de nanoparticules individuelles de 5 nm, distribuées de façon uniforme dans la matrice poreuse comme on peut l'observer dans le tableau.6

A vitesse de montée en température élevée (β grand), deux types de morphologie sont détectés,

- des agglomérats de nanoparticules,
- des nanoparticules individuelles.

Ce phénomène peut être expliqué par l'effet de la vitesse de montée en température sur les plages de température qui correspondent aux différentes transformations du précurseur (fusion, élimination de l'eau de constitution et décomposition). En effet, ces dernières sont déplacées vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de montée en température est augmentée. Ainsi, la surpression interne, causée par l'élévation de température et la vaporisation du liquide dans le milieu confiné du pore, peut entraîner le déplacement d'une partie du soluté présent dans les grains élémentaires des particules de silice vers l'espace interstitiel et donc la formation des amas dans cet espace inter granulaire. Ces transformations deviennent très rapides et l'éventuelle redistribution du précurseur qui aurait pu homogénéiser sa dispersion n'a pas le temps d'avoir lieu.

5- Effet du niveau de température atteint

L'observation du tableau.6 permet de constater que le niveau de température atteint a un effet plus modéré sur la taille des nanoparticules obtenues que celui de la vitesse de montée en température.

Faible vitesse de montée en température ($\beta = 0,3$ et $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$) : lorsque la vitesse de montée en température est faible, le niveau de température atteint (450 et 900°C) n'a aucune influence sur la taille des nanoparticules obtenues. Elle est de 5nm .

Vitesse de montée en température modérée ($\beta = 7$ et $8^\circ\text{C}/\text{min}$) : dans ce cas, une élévation de la température atteinte ne présente qu'un faible effet et conduit à une légère diminution de la taille des particules de 13 à 10nm , comme le montre les résultats du tableau .6 .

A vitesse de montée en température élevée (β de l'ordre de $5000^\circ\text{C}/\text{min}$) : lorsque la calcination est réalisée dans le lit fluidisé, la montée en température de l'environnement direct de la particule est quasi instantanée. On constate alors que l'augmentation du niveau de température atteint entraîne une réelle diminution de la taille moyenne des nanoparticules ou amas observés qui passe de 30 à 15nm comme le montre les résultats dans le tableau .6 . Ce phénomène peut être expliqué de la façon suivante : lorsque la particule est plongée dans le lit, sa température de surface atteint rapidement la température du four, mais la température du cœur de la particule, c'est à dire des grains élémentaires, peut rester à des niveaux de température plus faibles pouvant correspondre aux températures de transformation du précurseur. Ainsi une plus forte différence de température entre le cœur du solide imprégné et sa surface, créée par l'augmentation du niveau de température du lit, conduit à une élévation de la densité de flux d'énergie apportée aux particules. Les transformations du précurseur étant des réactions endothermiques, l'augmentation du flux d'énergie apporté aux grains élémentaires se traduit par des transformations du précurseur plus rapides que son éventuelle migration hors du grain élémentaire. On privilégie alors la formation de l'oxyde de fer dans les grains élémentaires où la taille des nanoparticules est contrôlée par le diamètre des pores.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'étape de calcination est très importante et joue un rôle sur la répartition en tailles des nanoparticules formées.

La vitesse de montée en température est le paramètre clé. Elle devra être d'autant plus faible que l'on souhaite obtenir des nanoparticules individuels de faible taille. La taille maximale des nanoparticules est alors contrôlée par le diamètre des pores de la silice.

Le niveau de température présente un effet moindre, voire inexistant lorsque la vitesse de montée en température est faible. Toutefois, une augmentation du niveau de température permet d'éviter la formation d'amas de nanoparticules.

Par la suite, les échantillons seront calcinés à 450°C en gardant une vitesse de montée en température de $7^\circ\text{C}/\text{min}$ afin de favoriser la formation d'amas de nanoparticules de Fe_2O_3 qui sont plus facilement observables. Cependant, étant donné qu'il est attendu une meilleure activité

catalytique pour des échantillons comportant des nanoparticules de petite taille, les échantillons destinés à des applications en catalyse seront traités par calcination lente. Plus précisément, ces solides subiront une calcination à 450°C avec une montée en température de 0,3°C/min puisqu'il a été observé que ces conditions permettent l'obtention de nanoparticules de petite taille.

5

6- l'influence de la porosité du support

L'effet des propriétés physiques du support lors de l'étape d'imprégnation en voie sèche a été étudié en pulvérisant du nitrate de fer sur trois silices différentes dont les propriétés ont été présentées dans le chapitre II. Elles se différencient par leurs porosités.

10

Les conditions opératoires choisies correspondent à un séchage doux (IM largement supérieur à 20), afin de favoriser un dépôt à l'intérieur des grains de silice. Les conditions opératoires de ces trois essais, Po1, Po2 et Po3, sont répertoriées dans le tableau .7 , le numéro de l'essai correspondant au type de silice utilisé (Po1 correspond à l'essai avec la silice 1 comme support).

Essai : Po1, Po2 et Po3	Effet de la porosité du support
Installation	n°2 mini lit fluidisé
Support	Silice
Masse de support (g)	30
Diamètre moyen des particules (µm)	120
Soluté	Sel inorganique : nitrate de fer nonahydraté Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
% massique de nitrate de fer	33
Débit d'air de fluidisation (m ³ /h)	0,8
T _{entrée} (°C)	230
T _{lit} (°C)	64
Débit de la solution (g/h)	50
Débit du solvant (g/h)	46
Angle de pulvérisation (°)	40
Temps d'imprégnation (min)	21,6
Teneur en fer (%)	4%
IM (-)	80

15

Tableau .7 : Conditions opératoires des trois essais Po1, Po2 et Po3 ;
(Influence de la porosité du support)

L'analyse des échantillons obtenus lors des essais Po1, Po2 et Po3 par la porosimétrie à l'azote a permis d'établir le diamètre moyen des pores, la surface spécifique et le volume poreux des trois échantillons. Dans le tableau .8 , nous rappelons également les propriétés des trois silices utilisées. Les supports vierges sont indiqués par (V) et les supports imprégnés par (+Fe).

20

25

	Silice 1		Silice 2		Silice 3	
	(V)	(+ Fe)	(V)	(+ Fe)	(V)	(+ Fe)
Diamètre des pores dp (nm)	14	11	5,5	5,4	2,8	3,1
Surface spécifique SBET (m ² /g)	320	317	500	467	790	599
Volume poreux Vp (cm ³ /g)	1,08	0,90	0,81	0,77	0,15	0,10
Micropores (%)	1	0	0,2	0	29,8	3,5
Mésopores (%)	99	100	99,8	100	70,2	96,5
Macropores (%)	0	0	0	0	0	0

Tableau .8 : Propriétés physiques des solides avants et après imprégnation par le nitrate de fer ;
(influence de la porosité du support)

L'analyse de ces données montre que, quelle que soit la porosité de la silice initiale, le volume poreux et la surface spécifique sont plus faibles après l'imprégnation.

Pour les trois solides, on observe que la distribution en tailles des pores conserve globalement la même allure après l'étape d'imprégnation mais présente un tassement.

Dans le cas des silices 1 et 2 essentiellement mésoporeuses, la microporosité du support vierge a totalement disparu. On observe un léger décalage de la courbe représentant la distribution en tailles des pores vers des valeurs plus faibles, ainsi qu'une légère diminution du diamètre moyen des pores, qui peuvent s'expliquer par leur remplissage partiel. Cela indique que toutes les catégories de pores sont remplies et qu'ils ne sont pas tous bouchés. Seuls les micropores le sont.

Quant au cas de la silice 3, il est différent des autres. En effet, ce support présente initialement 30% de microporosité qui diminue fortement (jusqu'à 3%) après dépôt. Dans ce cas, le diamètre moyen des pores est augmenté et la distribution en tailles des pores après dépôt reste centrée sur celle du support vierge.

Ceci permet de conclure que le dépôt se fait dans les pores en remplissant préférentiellement les micropores.

L'analyse de ces résultats permet de conclure que quelle que soit la silice utilisée, la théorie avancée sur les conditions opératoires de calcination est vérifiée.

Le diamètre des pores contrôlant la taille maximale des amas formés dans les grains élémentaires, plus la silice choisie a des diamètres de pores petits (grande surface spécifique) et plus la taille des nanoparticules formées dans ses grains seront petite. Le choix du support peut donc permettre d'éviter la formation d'amas. Tout ceci implique cependant de choisir des conditions de calcination douces (vitesses de montée en température lentes). Le choix du support apparaît donc comme un facteur très important.

7- influence de la nature du support

Après avoir étudié l'influence de la porosité du support, nous nous sommes intéressés à sa nature.

Pour cela, nous avons analysé et comparé deux matériaux composites préparés dans les mêmes conditions opératoires, l'un avec comme support de la silice 2 (essai N1), et l'autre de l'alumine (essai N2). Les conditions opératoires retenues, détaillées dans le tableau.9, sont autant que possible les mêmes que celles qui sont choisies lors de l'étude de l'effet de la porosité.

Effet de la nature du support		
Essai :	N1	N2
Installation	n°2 mini lit fluidisé	
Support	Silice 2	Alumine
Masse de support (g)	30	60
Diamètre moyen des particules (μm)	120	90
Soluté	Sel inorganique : nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
% massique de nitrate de fer	33	
Débit d'air de fluidisation (m^3/h)	0,8	

T _{entrée} (°C)	230	235
T _{lit} (°C)	64	68
Débit de la solution (g/h)	50	
Débit du solvant (g/h)	46	
Angle de pulvérisation (°)	40	
Temps d'imprégnation (min)	21,6	43,2
Teneur en fer (%)	4%	
IM (-)	80	80

Tableau .9 : Conditions opératoires communes aux deux essais N1 et N2 ;
(Influence de la nature du support)

Étant donnée la différence de masse volumique entre la silice et l'alumine, nous avons dû augmenter la masse d'alumine utilisée afin de conserver une hauteur de lit au repos constante. De plus, l'alumine a des propriétés différentes de la silice et la valeur de t_{cap} est donc modifiée. Par conséquent, afin de conserver la même valeur de IM, nous avons dû augmenter légèrement la température du lit.

8- l'influence des paramètres géométriques de l'installation

Dans le but de vérifier la représentativité des conclusions tirées des essais réalisés dans le lit fluidisé, nous avons effectué quelques essais dans une colonne de taille plus importante à l'échelle du pilote. Le Module d'Imprégnation IM a été gardé à une valeur autour de 200, largement supérieure à 10. Le rapport U/U_{mf} a été fixé autour de 15, pour éviter le phénomène d'envol et respecter les valeurs usitées dans les études bibliographiques sur la fluidisation. La température en entrée du lit a été choisie à une valeur plus faible, elle ne peut donc plus supporter une température en entrée ($T_{entrée}$) supérieure à 250°C. Ainsi la température du lit se situera autour de 40°C. Le faible débit de gaz de fluidisation et la température assez faible du lit conduisent alors à un faible débit de liquide. Celui ci peut être envisagé car la technologie bi fluide du système de pulvérisation présente une grande souplesse et le débit d'air de pulvérisation permet, même en cas de faible débit de liquide, d'ajuster la taille des gouttes du liquide pulvérisé.

Nous avons modifié les valeurs de ces trois paramètres (U , T_{lit} et débit liquide) en les combinant afin de respecter les contraintes imposées par la nouvelle technologie d'équipement utilisée mais aussi de conserver une valeur de IM largement supérieure à 10 sans toutefois dépasser la limite de la zone de fonctionnement.

L'ensemble des résultats des mesures, relatant l'expérimentation de l'imprégnation en voie sèche de différents supports par une solution de nitrate de fer non hydraté, nous a permis de réaliser un modèle pour faire le dépôt des nano particules avec efficacité proche de 100 % sans la perte de précurseur : tout le précurseur pulvérisé est déposé. De plus à une concentration de précurseur donnée, le temps de pulvérisation détermine le taux de métal déposé.

Les résultats obtenus à l'échelle de notre expérimentation laboratoire sont représentatifs car ils sont identiques à ceux observés à l'échelle semi industrielle et ce indépendamment du support choisi.

Lors de l'étape d'imprégnation en voie sèche, les paramètres du procédé ont un effet déterminant sur la dispersion du dépôt au sein du support :

- le choix de la température du lit et donc la valeur du Module d'Imprégnation IM permet de contrôler aisément la localisation du dépôt,
- le dépôt peut être réalisé à l'intérieur du grain du support de façon homogène ou bien en surface dans le cas de l'utilisation de particules de support de taille pouvant aller de la bille (quelques mm) au grain (centaines de μm),

- la valeur seuil de IM est de 10 pour des grosses particules et autour de 20-30 pour des particules plus fines,
- l'angle de pulvérisation doit être optimisé afin de permettre un bon étalement des gouttelettes de liquide pulvérisé tout en évitant de mouiller les parois afin d'homogénéiser le dépôt.
- L'étape de calcination des produits imprégnés joue un rôle sur la répartition en taille des nanoparticules synthétisées, dans le cas de l'utilisation de silice comme support.
- la vitesse de montée en température est le paramètre clé. Plus elle est élevée, plus le précurseur déposé dans les grains élémentaires a tendance à migrer vers l'espace interstitiel et plus les nanoparticules formées sont présentes sous forme d'amas de grande taille,
- le niveau de température présente un effet moindre, voire inexistant lorsque la vitesse de montée en température est faible ($\beta < 1^\circ\text{C}/\text{min}$).
- une augmentation du niveau de température permet d'éviter la formation d'amas de nanoparticules,
- la taille maximale des nanoparticules individuelles observées dans les grains élémentaires est contrôlée par le diamètre des pores,
- la calcination douce permet d'éviter la migration du précurseur déposé hors des grains élémentaires vers l'espace interstitiel et ainsi limite l'agglomération des nanoparticules individuelles dans cet espace.
- quelle que soit la surface spécifique de la silice utilisée, les conclusions avancées sur l'effet des conditions de calcination sont valables,
- le diamètre des pores contrôle la taille maximale des amas formés dans les grains élémentaires, et que plus la surface spécifique de la silice est grande, plus le diamètre des pores est petit et donc plus la taille des nanoparticules obtenues dans ces grains est petite.
- dans le cas de la silice, le protocole de calcination joue un rôle sur la taille des nanoparticules obtenues.
- dans le cas de l'alumine, le diamètre des nanoparticules formées est toujours de 5 nm quel que soit le protocole de calcination suivi. L'explication sur l'absence de migration des nanoparticules d'oxyde de fer lors de la calcination semble s'expliquer par la structure en feuillets de l'alumine qui bloquerait les ions ferriques et les empêcherait de sortir du grain élémentaire.

Dans un autre volet de cette application, nous avons travaillé sur un procédé de réalisation de membranes séparatrice adaptée aux nanoparticules, à nano pores (1 à 5 nm de diamètre). Cette membrane séparatrice à doubles compartiments renforcés afin de supporter des pressions élevées. Cette membrane est de structure uniforme, qui peut être réalisée dans un matériau de tissu comprenant deux compartiments, les faces externes de cette membrane comportent des pores asymétrique avec des diamètres de pores compris entre 1 et 5 nm, pour se faire un substrat sous forme de gel est déposé sur les faces externes de la membrane, ensuite on procède à un dépôt de nano particules imperméables sur ce gel de façon à laisser des espacements de quelques nanomètres entre les nano particules voir figure 10. Pour assurer une porosité uniforme, cette membrane ne comporte pas de traces de couture ou de soudure comme c'est le cas pour la plupart des membranes existantes. Une innovation intéressante dans cette membrane est que cette membrane est renforcée pour résister à des pressions élevées jusqu'à 100 bars, pour se faire les inventeurs ont mis en place une structure en bâtonnets prise en sandwich entre les deux compartiments de la membrane de nano carbone renforcée voir figure 9.

Pour la réalisation de la structure de la membrane, un tissu tricoté avec des points de contacts du maillage jusqu'à 60 points de contact/cm² dans un sens et jusqu'à 90 points de contacts dans le sens perpendiculaire, un algorithme a été élaborer pour qu'il soit utiliser lors de la superposition des deux couches de maillage et ceci pour éviter au maximum les points de contact, ce décalage des points du

maillage joue un rôle déterminant dans la porosité de la membrane et permet de contourner les difficultés de réalisation des maillages fins.

Pour la réalisation de l'unité de filtrage, une couche d'imprégnation rapide est déposée sur les faces externes de la membrane, ceci pour augmenter sa capacité hydrophile (de l'ordre de quelques secondes comparativement aux membranes existantes qui sont de quelques minutes).

Matériaux hydrophiles polymères comprennent, les matières inorganiques et les combinaisons de ceux-ci. Les matériaux polymères hydrophiles comprennent Poly (pyrrolidone de vinyle) (PVP), réticulé polyvinylpyrrolidone (PVPP), poly (alcool vinylique), poly (acétate de vinyle), la cellulose de méthyle et de l'oxyde de polyéthylène.

Les matériaux hydrophiles inorganiques notamment TiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, Y_2O_3 , SiO_2 , l'oxyde de perovskite matériaux et le carbure de silicium.

Convient aprotic solvants comprennent N-méthyl-pyrrolidone (NMP), N-éthyl-pyrrolidone (NEP), N, N-diméthylformamide (DMF), formamide, diméthylsulphoxide (DMSO), N, N-diméthylacétamide (DMAC), le tétrahydrofur (THF), l'acétone, et les mélanges triéthylphosphate. Films formés par immersion d'un polysulphone-NMP. Toutefois, les différentes structures de la membrane peuvent être obtenues sur l'immersion d'un polysulphone-NMP-THF dans une solution d'eau.

»

DESCRIPTION BREVES DES FIGURES

L'ensemble des figures décrivant les différents points du système sont :

Figure 1 représente l'assemblage des différents modules du système de génération des gaz et d'électricité avec leur interconnexions pour une production à la demande d'électricité dans la présente invention.

Figures 2 représente les détails de l'étage tampon et du compartiment d'assistance.

Figures 3 représente le module « électrolyseur » avec le détail des électrodes en forme de sondes montées dans la chambre d'électrolyse ainsi que les nuages nanotiques représentant les électrodes virtuelles 3D, comme présentées dans la présente invention.

Figures 4 représente le système haute intégration de fonctionnalités et intelligentes avec emplacement de capsule.

Figures 5 représente le principe le rendement énergétique basé sur le principe des nano éléments la présente invention (courbe de polarisation).

Figures 6 représente le principe de base de l'Électrolyseur muni d'électrode en nuage nanotique de la présente invention.

Figure 7 représente le principe de base de l'Électrolyseur muni d'électrodes virtuelles lors de l'électrolyse de la présente invention.

Figure 8 représente le principe de base de l'Électrolyseur avec une réaction en chaîne volumétrique contrôlée par électrolyte fluidisé de la présente invention.

Figures 9 représente le principe de base de l'Électrolyseur muni d'une répartition du nuage nanotique contrôlée par champs électromagnétiques de la présente invention.

Figures 10 représente le principe de récupération des pertes dans une configuration cylindrique utilisant une séparation par Polyoléfine (Lamelles de polyéthylène et polypropylène).

DESCRIPTION DETAILLEES DE L'INVENTION AVEC DES FIGURES

Pour une compréhension complète de la présente invention, nous allons détailler l'ensemble des figures décrivant les différents points du système.

- 5 Comme indiqué à travers de la Figures 1, la modularité de l'ensemble est des sous-ensembles du système de génération des gaz et d'électricité avec leur interconnexions pour une production à la demande d'électricité dans la présente invention.
- 10 La structure de micro source est composée d'une Super Capacité 1-1 (Fig.1), qui est généralement suivie d'une batterie rechargeable 1-2 (Fig.1). L'étage tampon 1-3 (Fig.1) assure la fonction de régulation de pic et d'alimentation électrolyseur après le démarrage. Le système dispose également d'un sous ensemble d'électronique de commande et adaptateur de sortie 1-4 (Fig.1).
- 15 Les sorties des gaz de l'électrolyseur nanotique 1-7 (Fig.1) sont reliées à travers l'étage de séchage 1-9 (Fig.1) à une lamelle de stockage (généralement sous forme d'hydrure) 1-6 (Fig.1). La sortie de l'étage de stockage alimente en gaz l'étage tampon 1-3 (Fig.1), qui à son tour alimente la pile à hydrogène 1-5 (Fig.1). L'étage tampon régule l'alimentation en gaz de la pile ainsi que la sortie en électricité à travers l'étage d'électronique de commande et adaptateur de sortie 1-4 (Fig.1).
- 20 La (ou les) batterie (s) et la super capacité de chaque pile sont chargé lors des tests et de mise en service à l'usine de production ou avant leur mise en service sur le marché. À la mise sous tension, par Switcher On/Off 1-8 (Fig.1), le système vérifie que les batteries 1-2 (Fig.1) et super capacitor 1-1 (Fig.1). En temps masqué ou lorsque la micropile n'est pas sollicitée en courant, ce cycle permet d'avoir à tout moment la micropile apte à répondre à la demande en tension. Les couples Super
- 25 capacités et Batteries rechargeable assurent les excès et les appels en courant demandé.
- Notons que dans le cas particulier des appareils mobiles ou portables (par exemple les ordinateurs portables) la chaleur est récupérée par 10-4 (Fig.10) (directement sur le processeur) et est convertie en courant d'assistance par le convertisseur 10-5 (Fig.10).
- 30 L'électrolyseur 1-7 (Fig.1) est muni d'une entrée capsule électrolyte 1-10 (Fig.1) pour assurer son alimentation en eau. Une ceinture magnétique 1-12 (Fig.1) assure la bonne répartition des nanoparticules dans l'électrolyte.
- 35 L'eau engendrée par la pile à hydrogène 1-5 (Fig.1) est récupérée et dirigée vers le réservoir dans la chambre d'électrolyse 3-1 (Fig.3) par le canal 1-13 (Fig.1).
- La compréhension du fonctionnement de l'étage tampon est simplifiée par la figure 2. En effet ; le couple (Fig.2) Super-Capacités 2-1 (Fig.2) et Batteries rechargeables 2-2 (Fig.2) à travers l'étage
- 40 d'interface de recharge des batteries et de démarrage électrolyseur 2-3 (Fig.2) sont reliés à l'étage de régulation des courants d'appel 2-5 (Fig.2) et l'étage de gestion de la fonction de « standby » 2-6 (Fig.2). L'interface 2-7 (Fig.2) assure la compatibilité des valeurs des courants et des tensions des entrées et des sorties des éléments.
- 45 Électrolyseur à sonde nanotique à effet 3D est composée d'une Chambre d'électrolyse 3-1 (Fig.3), de l'électrolyte 3-2 (Fig.3) comprenant un Lit fluidisé 3-3 (Fig.3). La ceinture de champs magnétique 3-4 (Fig.3) assure une bonne répartition des nano éléments lors de l'électrolyse dans l'électrolyte. La membrane 3-5 (Fig.3) assure la séparation des gaz H et O et les dirige vers les sorties désignées à travers la Gasket de sortie de gaz 3-6 (Fig.3). Par l'application d'une alimentation 3-10 (Fig.3) aux
- 50 sondes 3-8 (Fig.3), le lit fluidisé 3-3 (Fig.3) rentre dans une agitation et commence la réaction chimique de l'électrolyse. Les gaz issus de la décomposition de l'eau provoquent alors un effet de

nuage nanotique 3-7 (Fig.3) autour des Sondes nanotiques 3-8 (Fig.3). Arrivée d'eau 3-9 (Fig.3) est relié à l'entrée de 1-10 (Fig.1) et le canal de récupération 1-13 (Fig.3).

Un autre aspect innovant de cette application réside dans son système haute intégration de fonctionnalités et intelligentes avec emplacement de capsule. En effet, La structure rainurée des électrodes en plaque mince 4-1 (Fig.4) peuvent se réaliser en grand nombre. Le nombre de modules désirés est alors choisi par le comptage des cellules découpées pour un module 4-2 (Fig.4). Un assemblage simple par empilage successive des Lamelles de régulation des gaz 4-3 (Fig.4), Circuit de commande et de contrôle 4-4 (Fig.4), Batterie rechargeable et super capacités 4-5 (Fig.4), Membrane, 4-7 (Fig.4) sont alors réalisées sur la lamelle de châssis de pile à combustible 4-8 (Fig.4). Une Capsule de gaz ou micro électrolyseur jetable 4-6 (Fig.4) complète l'assemblage.

La compréhension de Principe de base de l'Électrolyseur muni d'électrode en nuage nanotique est simplifié en se rappelant que Électrolyseur à sonde nanotique à effet 3D est composée d'une Chambre d'électrolyse 6-1 (Fig.6), de l'électrolyte 3-2 (Fig.3) comprenant un Lit fluidisé 3-3 (Fig.3). La ceinture de champs magnétique 3-4 (Fig.3) assure une bonne répartition des nano éléments lors de l'électrolyse dans l'électrolyte. La membrane 6-5 (Fig.6) assure la séparation des gaz H et O et les dirige vers les sorties désignées à travers la Gasket de sortie de gaz 3-6 (Fig.3). Par l'application d'une alimentation 6-4 (Fig.6) à la sonde 6-2 (Fig.6), le lit fluidisé 3-3 (Fig.3) rentre dans une agitation et commence la réaction chimique de l'électrolyse. Les gaz issus de la décomposition de l'eau provoquent alors un effet de nuage nanotique 3-7 (Fig.3) entre la Sondes nanotiques 6-2 (Fig.6) et la chambre d'électrolyse servant de l'électrode 6-1 (Fig.6).

Il est alors aisé d'envisager un électrolyseur muni d'électrodes virtuelles lors de l'électrolyse. En effet ; la chambre d'électrolyse servant de l'électrode 7-1 (Fig.7), comprenant la sonde préalablement magnétisée 7-2 (Fig.7), va structurer l'ensemble des nano particules en un ensemble électrodes, liées les uns aux autres par un lien virtuel donnant naissance à une électrode super grande mais virtuelle lors de l'électrolyse.

Un grand avantage de cette invention consiste à la réalisation d'un électrolyseur avec une réaction en chaîne volumétrique contrôlée par électrolyte fluidisé engendré par ce lien virtuel en 3D. En effet, nous constatons par exemple dans le cas où, la chambre d'électrolyse servirait en remplacement de l'électrode 8-1 (Fig.8) et où la sonde ou la deuxième électrode ou surface de contact (sous forme d'anneau ou plaque) 8-2 (Fig.8) une réaction en chaîne des gaz. L'électrode virtuelle est coordonnée par la présence de la Lamelle de polarisation de champs 8-6 (Fig.8).

Une autre variante de cette invention est l'Électrolyseur muni d'une répartition du nuage nanotique contrôlée par champs électromagnétiques (ou système de polarisation). En effet, dans un système munit de Chambre d'électrolyse 9-1 (Fig.9), et de sonde ou électrodes nanotiques déjà magnétisées 9-2 (Fig.9), le positionnement d'une lamelle de polarisation 9-6 (Fig.9) créant des champs magnétiques qui en croisement les uns des autres, et avec un électrolyte à lit fluidisé 9-4 (Fig.9), provoquent le nuage nanotique.

La mise en évidence des aspects innovante de cette application a conduit les inventeurs d'envisager une récupération des pertes dans une configuration cubique ou cylindrique utilisant une séparation par Polyoléfine (Lamelles de polyéthylène et polypropylène).

En effet, dans le cas d'une configuration cylindrique où la Chambre d'électrolyse pouvant servir de l'électrode. 10-1 (Fig.10) et de Sonde ou électrodes 10-2 (Fig.10) est munie d'un Capteur de chaleur 10-4 (Fig.10), d'un Convertisseur de chaleur / courant 10-5 (Fig.10), de Membrane 10-6 (Fig.10), de Super capacités 10-8 (Fig.10), de Pile à combustible 10-9 (Fig.10), de Circuit souple imprimé de l'électronique de commande 10-12 (Fig.10), de Gasket 10-7 (Fig.10), d'un dispositif de Récupération

de l'eau 10-10 (Fig.10), de Lamelle hydrurique de stockage de gaz 10-11 (Fig.10), séparé par des lamelles de séparation Polyoléfine 10-13 (Fig.10), de Contacts de sortie utilisation 10-14 (Fig.10), de l'emplacement de capsule 10-15 (Fig.10), Ceinture de champs électromagnétique ou de polarisation 10-16 (Fig.10), de Canaux de conduits inter chambres 10-17 (Fig.10) et d'un film chauffant avec thermostat/thermo contrôleur pour pile à combustible 10-18 (Fig.10). La batterie rechargeable 10-19 (Fig.10) est généralement près de la super capacité 10-8 (Fig.10) dans une configuration cylindrique.

Notons que : La figure 5 détaille le rendement énergétique des nano éléments (courbe de polarisation) dans différentes configurations à savoir :

- La courbe de polarisation des électrodes seules 5-1 (Fig.5)
- La courbe de polarisation des électrodes dans un lit fluidisé 5-2 (Fig.5).
- Et la courbe de polarisation des électrodes dans un lit fluidisé avec effet 3D volumétrique 5-3 (Fig.5), tel que décrit dans la présente application.

Il est important de noter que la présente invention est plus clairement mise en évidence par la description des modes de réalisation particuliers telle que décrit. Néanmoins, l'objet de l'invention ne se limite pas à ces modes de réalisation décrites car d'autres modes de réalisation de l'invention sont possibles et peuvent facilement être réalisés par extrapolation.

REVENDECATIONS

- 1- Un système de production d'énergie composé de chambre d'électrolyse, de (s) sonde (s) ou de (s) électrode (s), munie d'une membrane séparatrice des gaz, de commande, avec au moins un élément à nano échelles, de l'électrolyte, dans lequel se génère un mélange nanotique (nuageux) lors de l'électrolyse.
- 2- Un système de production d'énergie selon la revendication n° 1, où le réacteur à sonde magnétique est muni d'un électrolyte à lit fluidisé avec des nano métaux.
- 3- Un système de production d'énergie selon la revendication n° 1 ou 2, où le réacteur à sonde magnétique est muni d'un électrolyte à lit fluidisé avec des métaux à l'échelle Angstromique.
- 4- Un système de production d'énergie selon l'une des revendications n° 1 à 3, où le réacteur à sonde muni d'un électrolyte à lit fluidisé avec des particules de métaux muni d'une ceinture génératrice de champs électromagnétique perpendiculaire au plan de sonde.
- 5- Un système de production d'énergie selon l'une des revendications n° 1 à 4, où le réacteur à sonde magnétique est muni d'un électrolyte à lit fluidisé avec des particules de métaux entouré d'un moyen (ceinture) génératrice de champs électromagnétique perpendiculaire ou pas au plan de sonde.
- 6- Un système de production d'énergie selon l'une des revendications n° 1 à 5, où le réacteur est dimensionable et/ou modélisable par des outils informatisés.
- 7- Un système de production d'énergie selon l'une des revendications n° 1 à 6, où l'augmentation de la surface de l'électrolyse s'effectue par l'écartement des électrodes dans un lit fluidisé (augmentation en 3D de l'effet des nanoparticules).
- 8- Un système de production d'énergie selon l'une des revendications n° 1 à 7, où le réacteur à sonde en tout ou partie est muni d'un électrolyte à lit fluidisé par des métaux à l'échelle Angstromique.
- 9- Un système de production d'énergie composé de chambre d'électrolyse, de (s) sonde (s) ou de (s) électrode (s), de l'électrolyte, avec au moins un élément à nano échelles, munie d'une membrane séparatrice des gaz, de commande où le réacteur à sonde en tout ou partie est muni d'un électrolyte à lit fluidisé et où le système de refroidissement de micropiles est placé au niveau des couches inférieur et où il uniformise le flux de l'électrolyte dans un réacteur à sonde.
- 10- Un système de production d'énergie composé de chambre d'électrolyse, de (s) sonde (s) ou de (s) électrode (s), de l'électrolyte, de commande, munie d'une membrane séparatrice des gaz, où le réacteur à sonde en tout ou partie est muni d'un électrolyte à lit liquide fluidisé avec des métaux de 1 à 1000 Angstrom créant l'équivalent d'une surface d'électrode en trois (3) dimensions.

- 5 11- Un système de production d'énergie composé de chambre d'électrolyse, de (s) sonde (s) ou de (s) électrode (s), de l'électrolyte, munie d'une membrane séparatrice des gaz, de commande où le réacteur à sonde en tout ou partie est muni d'un électrolyte à lit liquide fluidisé avec nanoparticules et l'autre avec sonde (effet plasma).
- 10 12- Dans un système selon l'une des revendications N° 1 à 11, où les composants à l'origine de la génération d'énergie de ce dispositif utilisent au moins un élément à nano échelle à base des matériaux ou composés de carbone ou encore les tubes à nano échelle, lesdits matériaux comprenant des nano métaux de 1 à 50 nm ou nanotubes de carbone, appelés globalement les nano éléments.
- 15 13- Dans un système tel que décrit dans la revendication N° 12, où, la sonde ou électrode est magnétisé pour créer un champ électromagnétique.
- 20 14- Dans un système tel que décrit dans la revendication N° 12, ou N° 13 où, la sonde est couverte d'un film sensiblement continu de particules nanométriques.
- 25 15- Dans un système tel que décrit selon l'une des revendications N° 1 à 14, possédant une pile à combustible et où le système de refroidissement de Pile à Combustible peut être composé d'un capteur et de convertisseur de chaleur.
- 30 16- Dans un système tel que décrit selon l'une des revendications N° 1 à 15, où une des électrodes est une électrode virtuelle en lit fluidisé avec nano particules et l'autre électrode embarquée sur une sonde située dans la chambre d'électrolyse, créant une conductivité par phénomène de lien ou effet plasma.
- 35 17- Dans un système tel que décrit selon l'une des revendications N° 1 à 16, où, la réaction crée autour de la sonde une surface équivalente de l'électrode en trois (3) dimensions.
- 40 18- Dans un système tel que décrit selon l'une des revendications N° 1 à 17, où la réaction se réalise sur tout le volume occupé par les nan particules ou encore les métaux angstromique dont les mouvements peuvent être coordonnés en tout ou partie par les champs électromagnétiques les entourant.
- 45 19- Dans un système selon l'une des revendications N° 1 à 18, où le système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich ou empilé avec montage comprenant une super Capacité, et/ou une batterie, normale ou rechargeable, et/ou électrolyseur, et/ou stockage (hydrures de Mg), et/ou une pile à combustible, et/ou Convertisseur DC/DC ou DC/AC, muni de capsule d'eau (réservoir) ou emplacement ou entrée pour capsule d'hydrogène.
- 20- Système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich ou empilé selon l'une des revendications N° 1 à 19, avec montage comprenant une super Capacité, et/ou une batterie, normale ou rechargeable, et/ou électrolyseur, et/ou stockage (hydrures de Mg), et/ou une pile à combustible, et/ou Convertisseur DC/DC ou DC/AC, et/ou muni de capsule d'eau (réservoir) ou emplacement ou entrée pour capsule d'hydrogène,

avec étage tampon récupérant l'eau convertie et l'injectant dans le réservoir principal (assurant la stabilité en sortie des tensions et/ou des gaz lors des appels en courant).

- 5 21- Système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich empilé selon l'une des revendications N° 1 à 20, avec montage comprenant une super Capacité, et/ou une batterie, normale ou rechargeable, et/ou électrolyseur, et/ou stockage (hydrures de Mg), et/ou une pile à combustible, et/ou Convertisseur DC/DC ou DC/AC, avec étage de séchage des gaz le long de la chambre d'électrolyse et parois de pile à combustible.
- 10 22- Système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich empilé selon l'une des revendications N° 1 à 21, avec montage comprenant une pile à combustible, et/ou Convertisseur DC/DC ou DC/AC, et/ou une super Capacité, et/ou Capsules rechargeables ou jetables pour micropiles (contenant de l'eau ou de l'hydrogène).
- 15 23- Système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich ou empilé selon l'une des revendications N° 1 à 22, avec montage comprenant une pile à combustible, et/ou Convertisseur DC/DC ou DC/AC, et/ou une super capacité, et/ou capsules rechargeables ou jetables pour micropiles (contenant de l'eau ou de l'hydrogène) et où la capacité sert au démarrage de l'électrolyse avec et/ou un couplage à une batterie
- 20 rechargeable fournissant les demandes supplémentaires en énergie et où, la gestion de recharge des batteries de back-up et de capacité s'effectuent en temps masqué (standby) de l'appareil à alimenter.
- 25 24- Système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich empilé selon l'une des revendications N° 1 à 23, avec montage comprenant une pile à combustible, et/ou Convertisseur DC/DC ou DC/AC, et/ou une super Capacité, et/ou Capsules rechargeables et où le système de production d'énergie possède un système de capture et de récupération de pertes en chaleur ou de l'énergie thermique.
- 30 25- Système de production d'énergie et/ou d'alimentation en continu selon l'une des revendications N° 1 à 19, muni de sources intermittentes, de stockage d'électricité (batteries), d'électrolyseur, de stockage intermédiaire des gaz (Hydrures ou capsules sous pression), de pile à combustibles, de convertisseur de tension et de distribution électrique où la gestion de recharge des batteries de back-up s'effectue en temps masqué ou en standby.

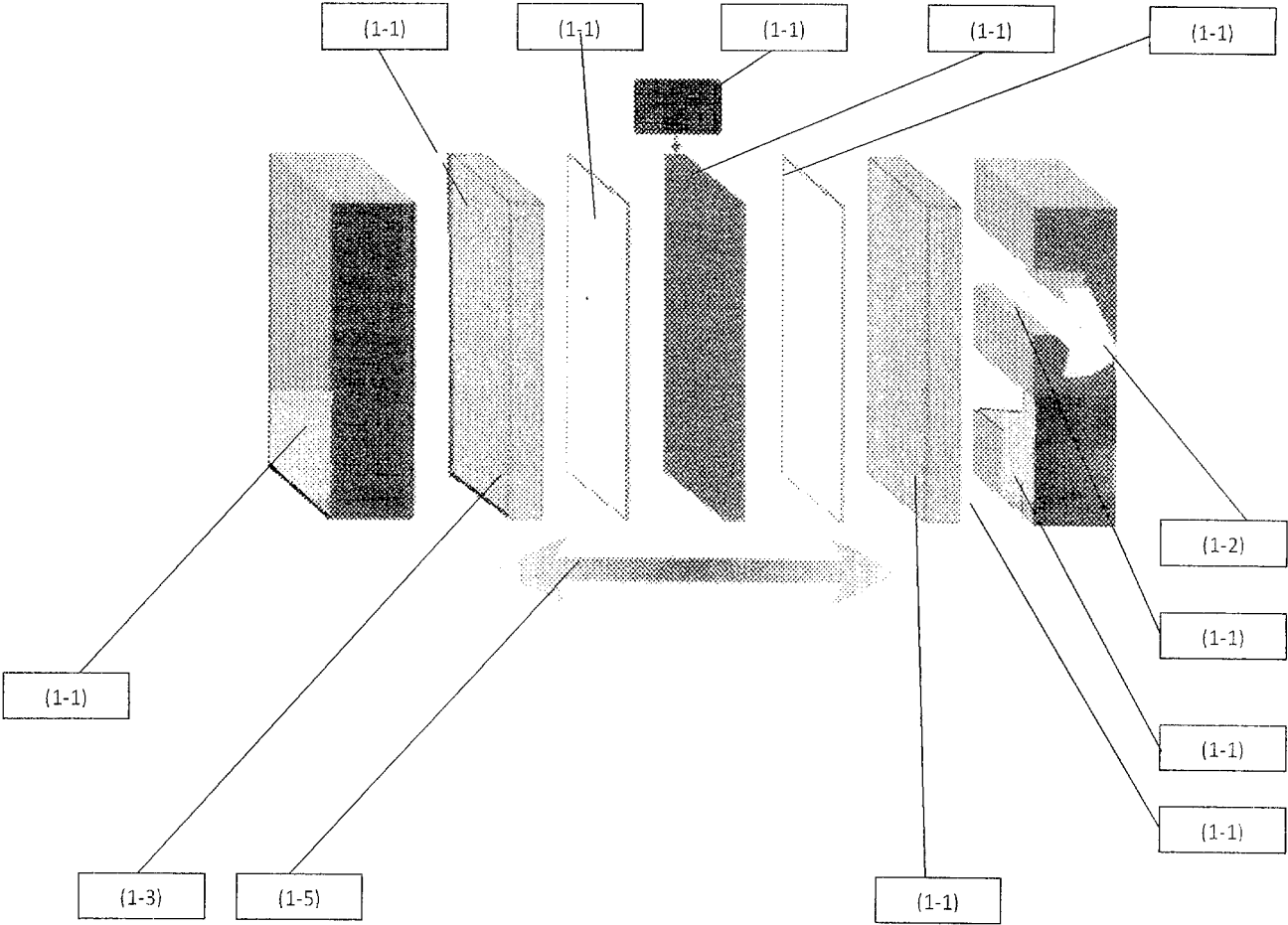


FIG. 1

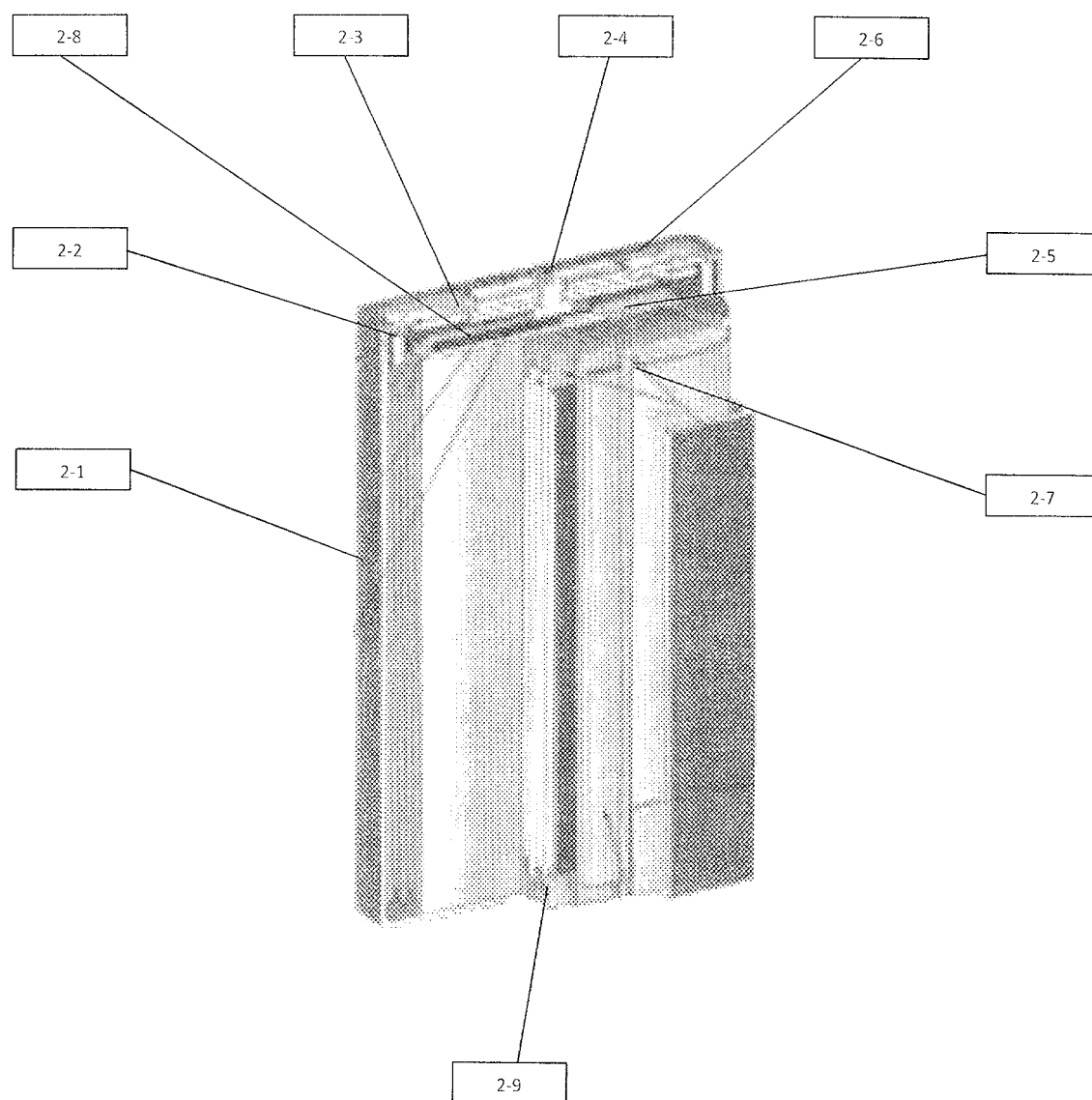


FIG. 2

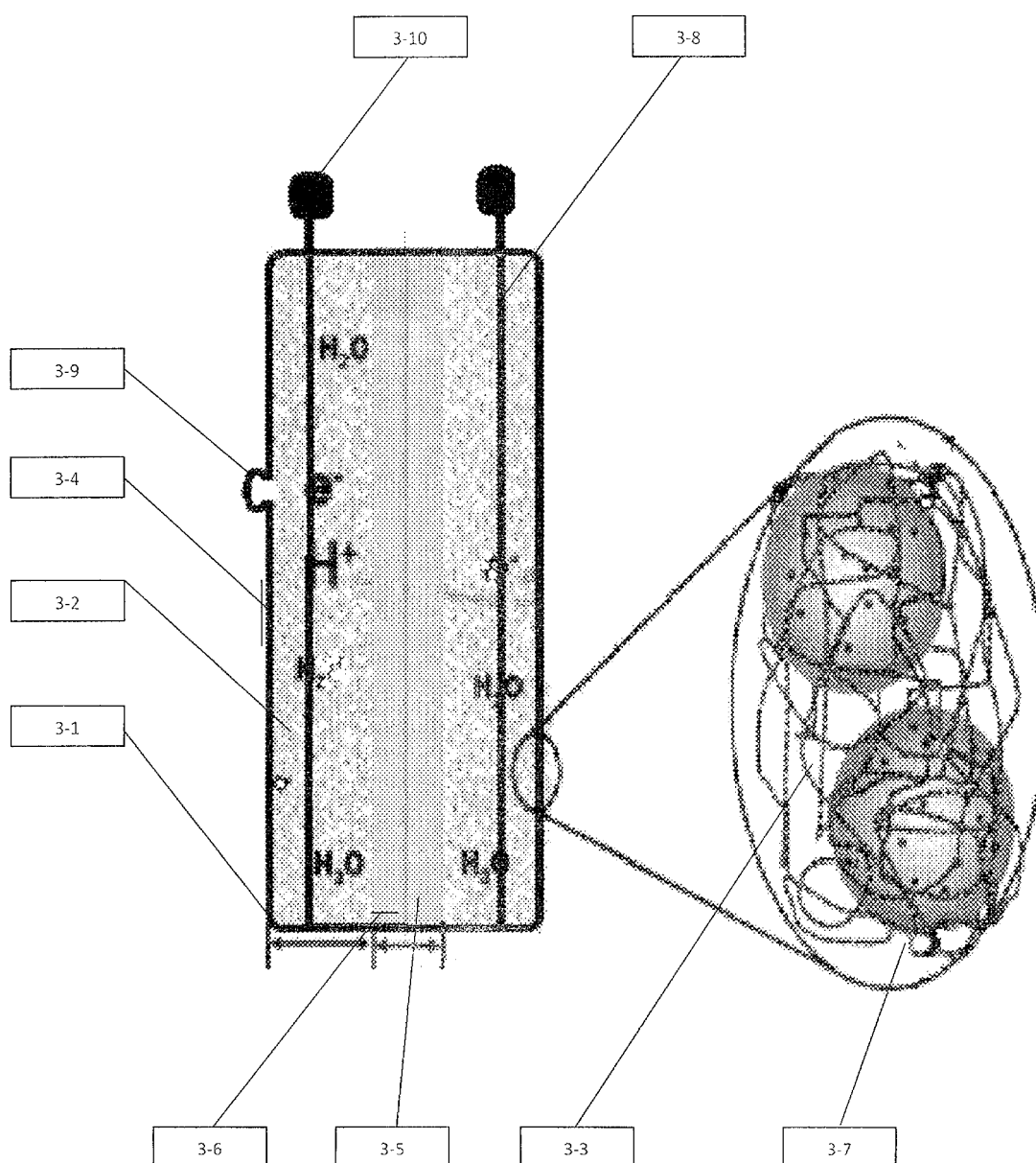


FIG. 3

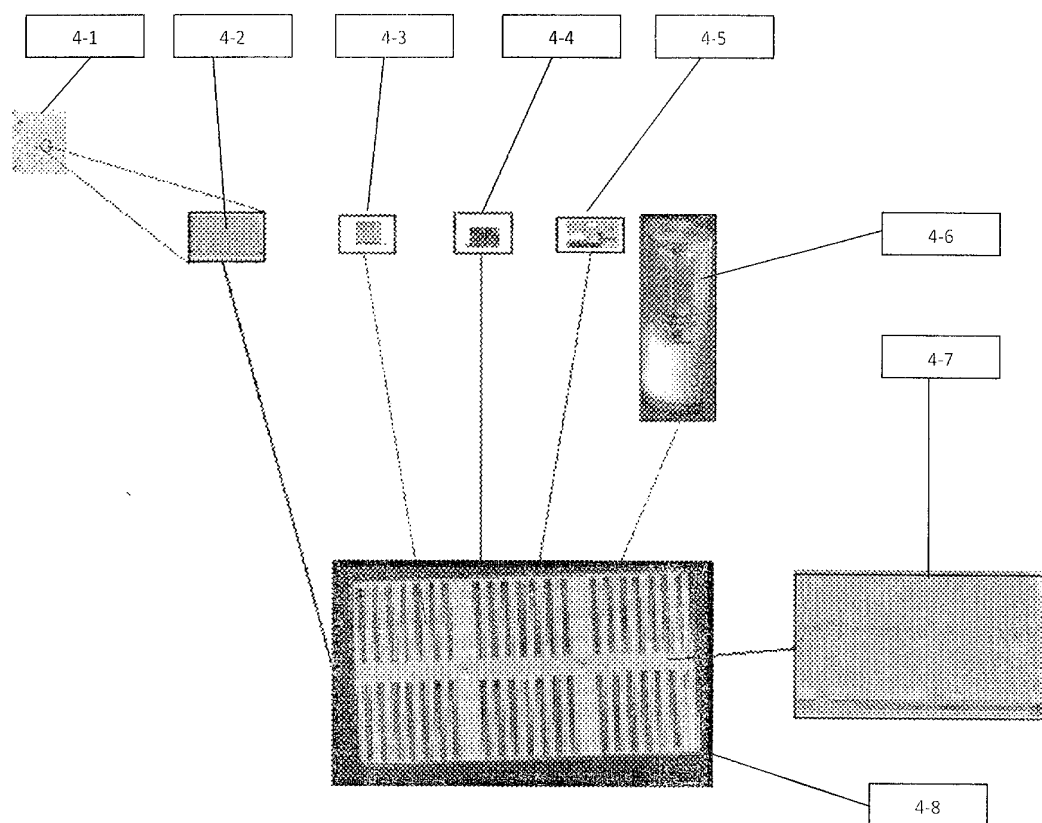


FIG. 4

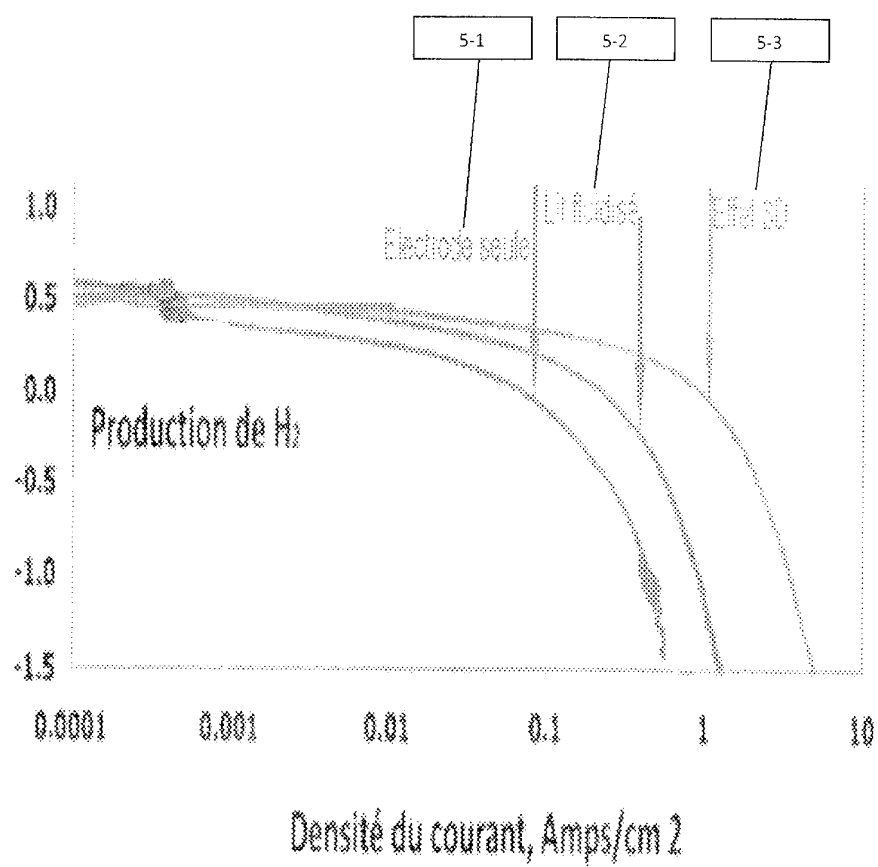


FIG. 5

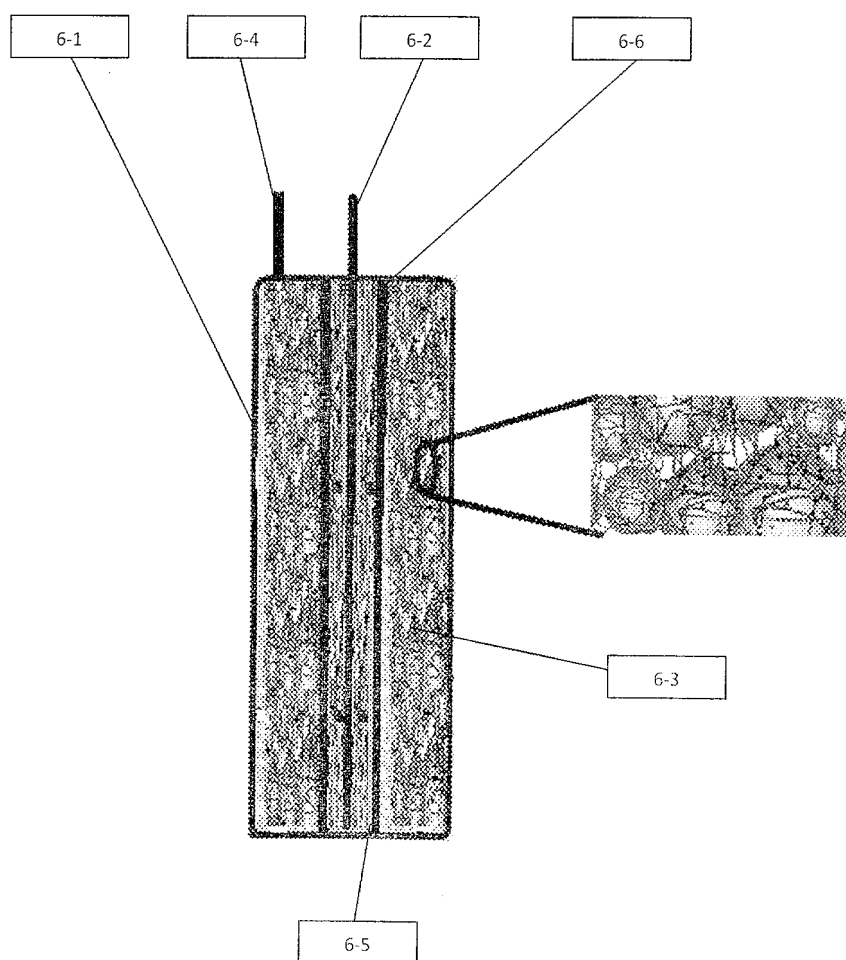


FIG. 6

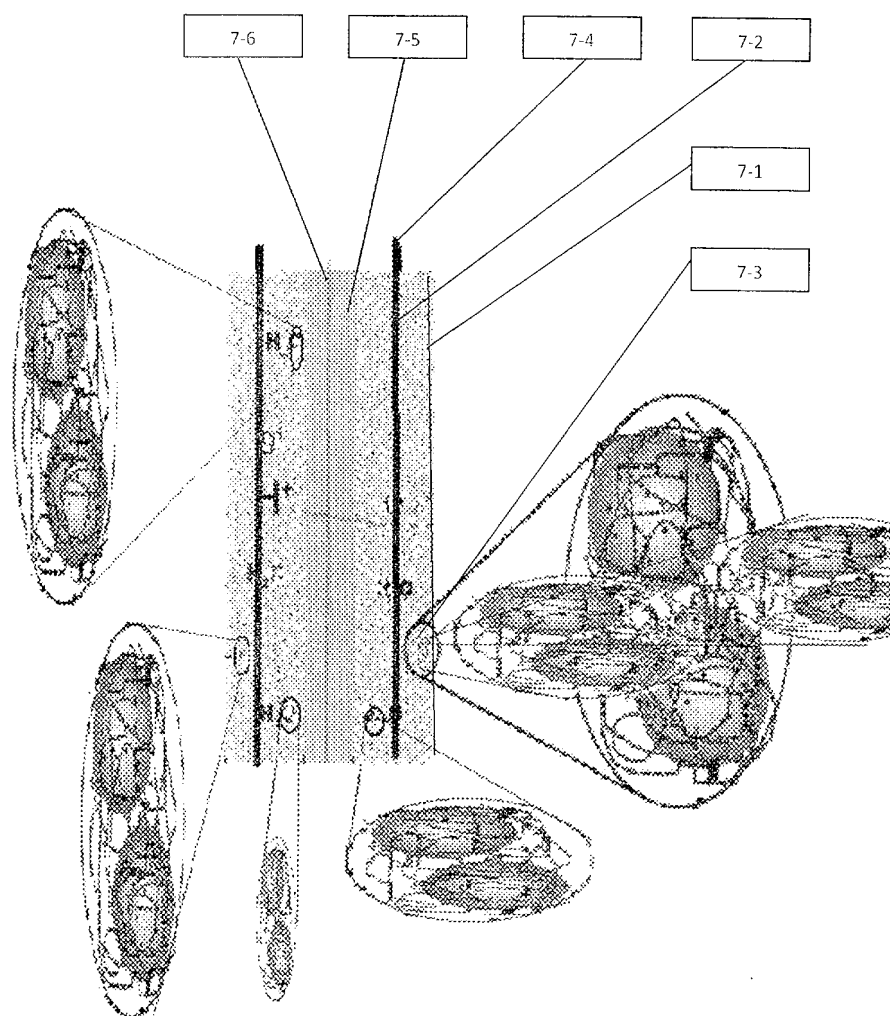


FIG. 7

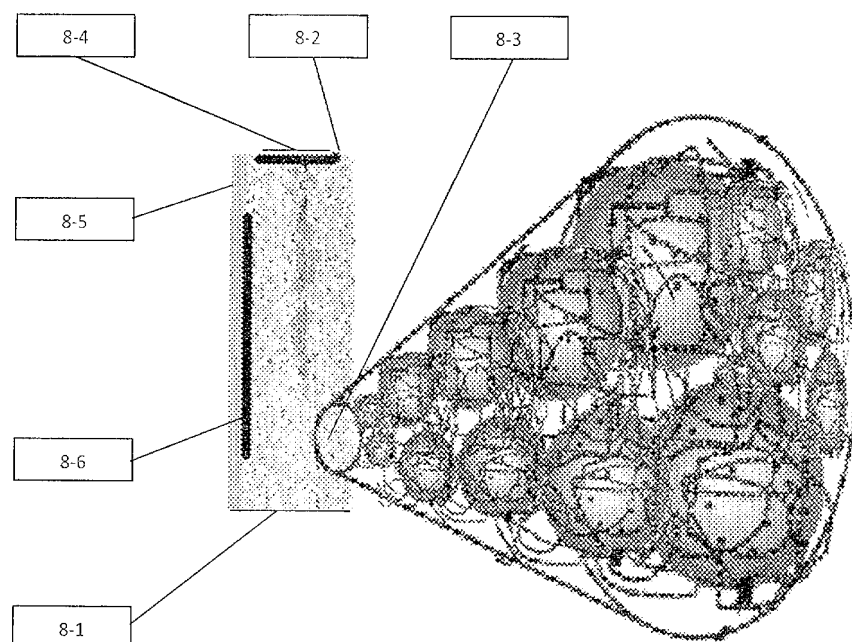


FIG. 8

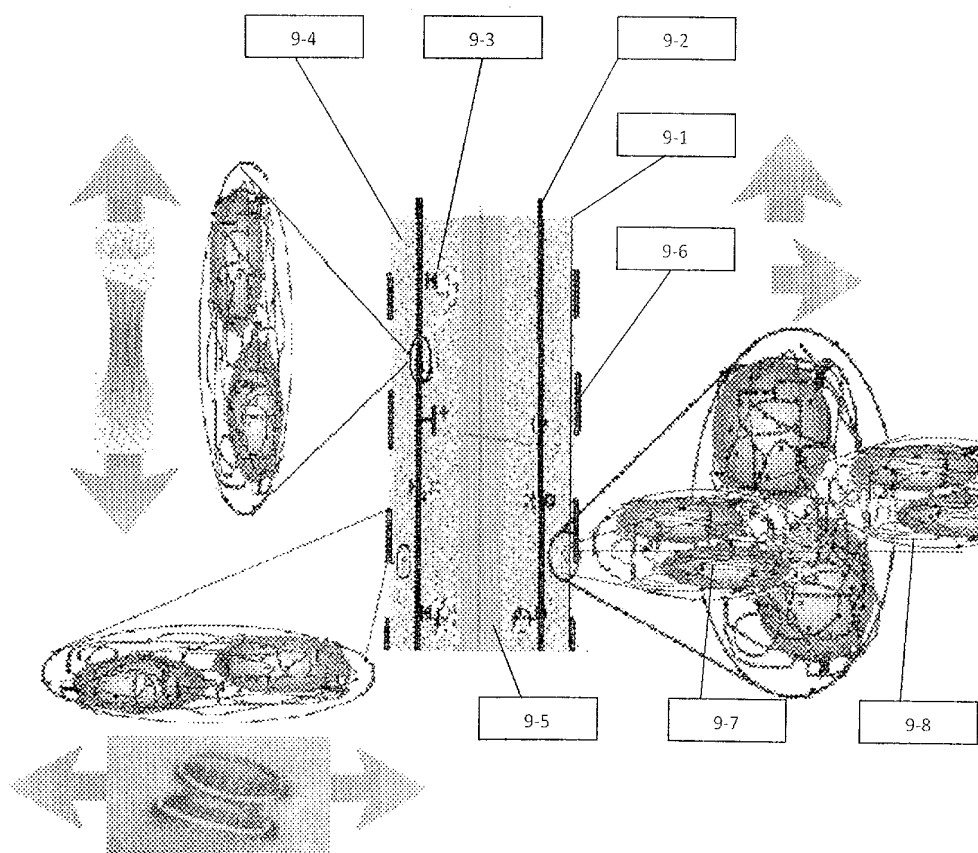


FIG. 9

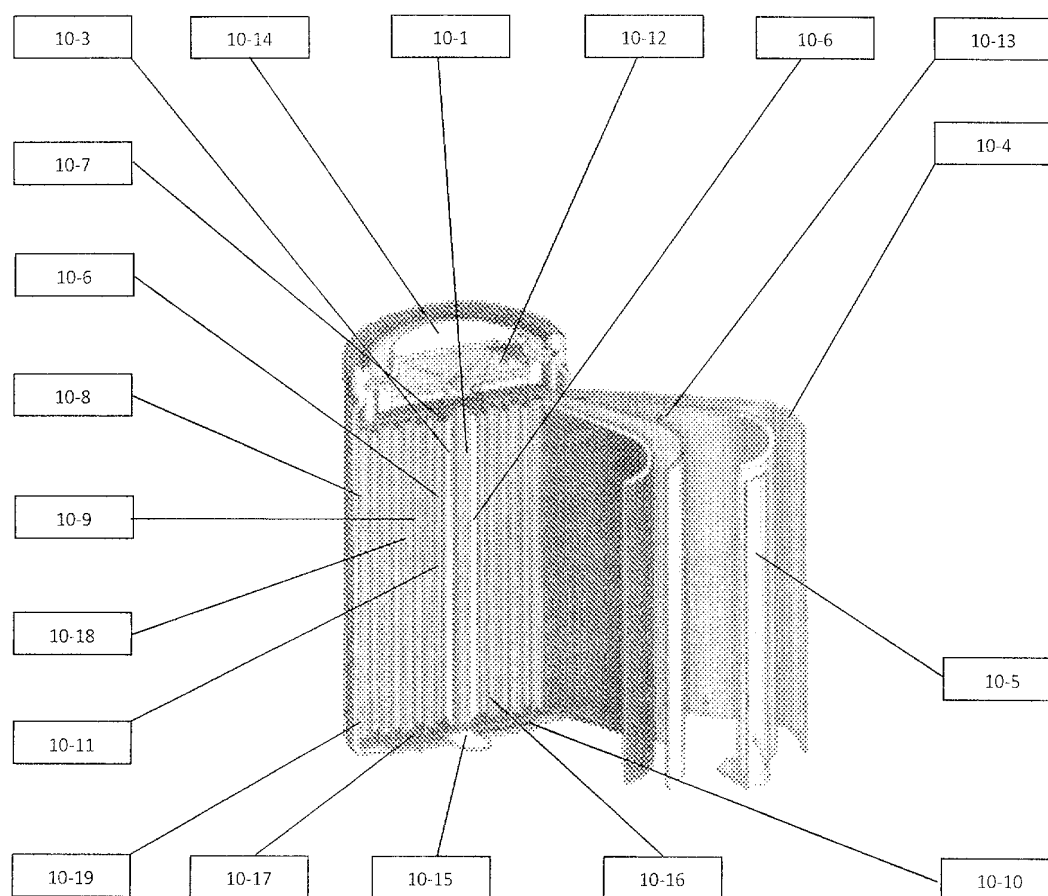


FIG. 10



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 719441
FR 0806821

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DOPP R B: "HYDROGEN GENERATION VIA WATER ELECTROLYSIS USING HIGHLY EFFICIENT NANOMETAL ELECTRODES" INTERNET CITATION, [Online] 1 avril 2007 (2007-04-01), pages 1-10, XP002515291 Extrait de l'Internet: URL: http://www.qsinano.com/news/newsletters/2007_04/hgen_electrolysis_paper.pdf [extraît le 2009-02-16] * le document en entier * -----	1-3,6-9, 11-18	H01M8/00 H01M4/00
P,X	US 2008/277287 A1 (DOPP ROBERT BRIAN [US]) 13 novembre 2008 (2008-11-13) * alinéas [0009] - [0013], [0016] * * alinéas [0040] - [0043]; figure 2 * * alinéas [0046], [0047] * * alinéas [0051] - [0053]; figure 5 * -----	1-3,6-9, 11-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C25B B01J H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 août 2009		Desbois, Valérie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 719441
FR 0806821

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-3, 6-9, 11-18

système de production d'énergie composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande et comprenant un élément à nano échelle et un élément générateur d'un champ magnétique et/ou une électrode à lit fluidisé.

2. revendications: 1, 4

système de production d'énergie composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande et comprenant un élément à nano échelle et possède une pile à combustible.

3. revendication: 5

système de production d'énergie composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande et comprenant un élément à nano échelle ainsi qu'un capteur et un convertisseur de chaleur.

4. revendication: 10

système de production d'énergie composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande tel que le réacteur est dimensionable et modélisable par des outils informatisés.

5. revendications: 19-24

système de production d'énergie du type micropiles à structure en forme de sandwich empilé avec montage comprenant une super capacité, et/ou une pile à combustible, et/ou un convertisseur DC/DC ou DC/AC.

6. revendication: 25

système d'alimentation en continu muni de sources intermittentes de stockage d'électricité et de gaz, d'électrolyseurs, de piles à combustible, de convertisseurs de tension et de distribution électrique.

La première invention a été recherchée.

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 719441
FR 0806821

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général.

1. Il est considéré que les revendications couvrent six inventions.

2.1 Le seul concept général liant entre elles les revendications 1-25 est le suivant :
Système de production d'énergie.

Ce concept général n'est pas nouveau. Ainsi la présente demande porte sur trois groupes d'inventions non liés entre eux et ne formant pas un seul concept inventif général.

2.2 Le seul concept général liant entre elles les revendications 1-18 du groupe I est le suivant :
Système de production d'énergie composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande.
En d'autres termes, ce concept est un électrolyseur. Ce concept général n'est pas nouveau. Ainsi le groupe I d'inventions de la présente demande porte sur deux sous-groupes d'inventions non liés entre eux et ne formant pas un seul concept inventif général.

2.3 Le seul concept général liant entre elles les revendications 1-9, 11-18 du sous-groupe I-I est le suivant :
Système de production d'énergie composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande et d'un élément à nano échelle.

Ce concept est connu du document D1 (p. 5-9). Ce concept général n'est pas nouveau. Ainsi le sous-groupe I-I d'inventions de la présente demande porte sur trois inventions non liées entre elles et ne formant pas un seul concept inventif général.

3.1 Les éléments suivants apparaissent donc comme les éléments techniques particuliers ayant les effets techniques suivants :
Groupe I) : Le système de production d'énergie est composé de chambres d'électrolyse, d'électrodes, d'un électrolyte, de commande et ainsi permet de produire de l'énergie par électrolyse.
Groupe II) : Le système de production d'énergie est du type micropiles à structure en forme de sandwich et ainsi est de petite taille.
Groupe III) : Le système de production d'énergie constitue une alimentation en continu.

Le problème résolu par ces éléments techniques particuliers peut donc être considéré comme étant

Groupe I) Un système permettant de convertir l'énergie électrique en énergie chimique.

Groupe II) Un système de production d'énergie pour des usages mobiles.

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 719441
FR 0806821

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

Groupe III) Un système fournissant de l'énergie en continue.

Remarque : pour l'invention constituant le groupe III, l'élément technique particulier est défini par le problème à résoudre. Ainsi, élément technique particulier, effet technique et problème à résoudre sont confondus.

3.2 Les éléments suivants apparaissent donc comme les éléments techniques particuliers ayant les effets techniques suivants :

Sous-groupe I-I) L'électrolyseur comprend un élément à nano-échelle qui améliore le rendement du procédé d'électrolyse.

Sous-groupe I-II) L'électrolyseur est dimensionable et modélisable par des outils informatisés.

Le problème résolu par ces éléments techniques particuliers peut donc être considéré comme étant

Sous-groupe I-I) L'adaptation de l'électrolyseur afin d'augmenter le rendement du procédé d'électrolyse.

Sous-groupe I-II) L'adaptation de l'électrolyseur afin de le rendre dimensionable et modélisable par des outils informatisés.

Remarque : pour l'invention constituant le sous-groupe I-II, l'élément technique particulier est défini par le problème à résoudre. Ainsi, élément technique particulier, effet technique et problème à résoudre sont confondus.

3.3 Les éléments suivants apparaissent donc comme les éléments techniques particuliers ayant les effets techniques suivants :

Invention I-I-I) L'électrolyseur comprend aussi un élément générateur d'un champ magnétique et/ou une électrode à lit fluidisé augmentant la surface d'électrode.

Invention I-I-II) L'électrolyseur est associé à une pile à combustible permettant le recyclage des produits des réactions électrochimiques.

Invention I-I-III) Certains éléments de l'électrolyseur sont munis de capteurs et de convertisseurs de chaleur permettant la gestion de la chaleur nécessaire à la réaction d'électrolyse.

Le problème résolu par ces éléments techniques particuliers peut donc être considéré comme étant

Invention I-I-I) L'adaptation de l'électrolyseur afin d'augmenter le rendement de la réaction d'électrolyse.

Invention I-I-II) L'adaptation de l'électrolyseur afin d'améliorer la gestion des réactifs et des produits de la réaction.

Invention I-I-III) L'adaptation de l'électrolyseur afin d'améliorer la gestion de la chaleur nécessaire à la réaction d'électrolyse.

En comparant ces effets techniques, il apparaît qu'il n'y a pas entre les groupes d'inventions, sous-groupes d'inventions ou inventions d'effet technique correspondant qui lierait ces groupes ou inventions de manière qu'ils ne forment qu'un seul concept inventif général.

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 719441
FR 0806821

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

4. L'analyse ci-dessus montre que ni les éléments techniques particuliers des groupes d'inventions, sous-groupes d'inventions ou inventions ni les problèmes objectifs à résoudre par ces inventions ne sont identiques ou correspondants, et qu'aucun concept inventif général ne lie entre eux les groupes d'inventions, sous-groupes d'inventions ou inventions. La présente demande ne remplit donc pas les conditions d'unité d'invention.