

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.07.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.02.23 Bulletin 23/05.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : TotalEnergies SE Société euro-
péenne — FR, INSTITUT PHOTOVOLTAÏQUE D'ILE
DE FRANCE (IPVF) Société par actions simplifiée à
associé unique — FR, ELECTRICITE DE FRANCE
Société anonyme — FR et Centre national de la
recherche scientifique Etablissement public à caractère
scientifique et technique — FR.

72 Inventeur(s) : MENDEZ MEDRANO Maria, GUILLE-
MOLES Jean-François et Ayme-Perrot David.

73 Titulaire(s) : TotalEnergies SE Société européenne, INSTI-
TUT PHOTOVOLTAÏQUE D'ILE DE FRANCE (IPVF) Société
par actions simplifiée à associé unique, ELECTRICITE DE
FRANCE Société anonyme, Centre national de la recherche
scientifique Etablissement public à caractère scientifique et
technique.

74 Mandataire(s) : Lavoix.

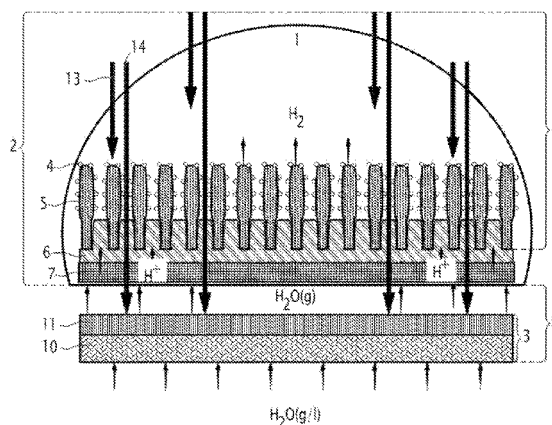
54 Dispositif monolithique autonome de production d'hydrogène.

57 Dispositif monolithique auto nome de production d'hydrogène

L'invention concerne un dispositif de production d'hydrogène à partir d'eau lequel comprend au moins une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau superposée avec au moins un système d'évaporation d'eau.

L'invention concerne aussi un procédé de production d'hydrogène par une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau comprenant un assemblage monolithique (ou module) multicouches de matériaux photovoltaïques (cellules multi-jonctions ou tandem) superposé avec au moins un système d'évaporation d'eau.

Figure pour l'abrégé : 1



Description

Titre de l'invention : Dispositif monolithique autonome de production d'hydrogène

- [0001] La présente invention concerne un dispositif et procédé de production d'hydrogène (H_2) à partir de d'eau.
- [0002] Plus particulièrement, l'invention concerne un dispositif et procédé de production d'hydrogène à partir d'eau mettant en œuvre un dispositif monolithique de cellules photovoltaïques intégrées dans une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau et au moins un système d'évaporation d'eau.

Etat de l'art

- [0003] L'électrolyse de l'eau conventionnelle consiste à décomposer celle-ci en hydrogène et oxygène (gaz) sous l'influence d'un potentiel électrique appliqué. Typiquement deux moles d'hydrogène et une mole d'oxygène sont générées pour 2 moles d'eau consommée. Au sein de l'électrolyseur, l'hydrogène est produit à la cathode (électrode négative) tandis que l'oxygène est généré simultanément à l'anode (électrode positive). On parle respectivement de la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) et de la réaction d'évolution d'oxygène (OER).
- [0004] L'hydrogène produit par électrolyse de l'eau et alimentée par des sources d'énergie renouvelables, est dit hydrogène vert. Les perspectives de production dans les décennies à venir s'annoncent colossales et nécessiteront par exemple de coupler de larges fermes solaires avec des électrolyseurs. Cependant, l'électrolyse aqueuse pose plusieurs problèmes technologiques, industriels et commerciaux, tels que l'efficacité énergétique limitée, l'installation de conteneurs d'eau ou de flux d'eau, l'installation coûteuse pour purifier l'eau, et une limitation en termes d'implantation pour les endroits où l'eau n'est pas disponible.
- [0005] La décomposition de l'eau par l'énergie solaire est donc possible en couplant des cellules photovoltaïques avec des électrolyseurs d'eau : on parle de systèmes PV-EC. L'association spécifique des cellules PV et l'électronique de puissance associée permet de délivrer le potentiel et le courant nécessaires au fonctionnement des électrolyseurs. Ceux-ci diffèrent principalement par le type d'électrolyte et la membrane polymérique de séparation des électrodes (qui impactent notamment la dynamique de réponse des systèmes) : il s'agit d'électrolyseurs dits alcalins (AWE pour « *Alkaline water Electrolyzer* »), à membrane échangeuse de protons (PEM pour « *Proton Exchange Membrane* »)), fonctionnant un peu au-delà de la température ambiante jusqu'à 90°C.
- [0006] Les cellules photovoltaïques au silicium dans une configuration PV-EC peuvent fournir par exemple 10 % d'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en

carburant (H_2) sur des systèmes intégrés avec des éléments non précieux et rares, comme rapporté par Cox et al. (C. Cox, J. Lee, D. Nocera, T. Buonassisi, PNAS, 2014, 11, 14057-14061), où une jonction de 3 ou 4 mini-modules PV c-Si offre un potentiel de circuit ouvert de $V_{oc} = 1,79$ V et $V_{oc} = 2,46$ V respectivement, et la cellule d'électrolyse avec NiBi comme anode et NiMoZn comme cathode affiche un photocourant de $8,13 \text{ mA.cm}^{-2}$.

- [0007] L'électrolyse de l'eau par voie solaire est également très largement décrite dans la littérature dans le cadre de cellules dites photoélectrochimiques (PEC) qui sont des systèmes (PV-EC) intégrés permettant la photoélectrolyse de l'eau. Parmi les différentes architectures envisageables de PEC, on citera les cellules dites complètement intégrées où des cellules photovoltaïques peuvent être utilisées comme photoélectrode. Ces types de dispositifs monolithiques (sans connections externes) ont atteint des efficacités allant jusqu'à 19% via l'utilisation d'une cellule solaire tandem de type III-V comme photoélectrode. Ladite photoélectrode est en fait constituée de sous-cellules de GaInP et de GaInAs sur un substrat de GaAs, d'une couche protectrice de TiO_2 anatase, et d'une dispersion de nanoparticules de catalyseur de Rh (HEC pour « *hydrogen evolution catalyst* »), couplée à une contre-électrode de RuO_2 pulvérisée (OER), elle présente cependant une faible stabilité de quelques heures.
- [0008] Une des problématiques essentielles qui ressort des cellules PEC monolithiques complètement intégrées ayant des électrodes sur les 2 faces opposées de la cellule photoactive multi-jonctions demeure la résistance ionique de tels dispositifs. En effet, si une telle architecture minimise les distances entre couches et favorise les échanges électroniques entre celles-ci, elle augmente en revanche énormément les chemins ioniques d'une électrode à l'autre puisque les ions ne doivent pas simplement traverser une membrane comme dans une cellule d'électrolyse classique mais doivent en définitive contourner le système. La contribution résistive ionique affecte alors nécessairement l'efficacité du système.
- [0009] Dans ce contexte, C. Trompoukis et al. (Solar Energy Materials and Solar Cells 182 (2018) 196–203) ont proposé un nouveau design de système basé sur des cellules solaires silicium multi-jonctions poreuses (ayant un réseau de trous d'un diamètre de 20 à 100 microns). Dans ce dispositif, les cellules solaires multi-jonctions fournissent le potentiel électrique nécessaire pour décomposer l'eau tandis que la porosité à l'échelle du micron joue en définitive un rôle de court-circuit ionique, réduisant drastiquement les distances de transport des ions et donc les pertes ohmiques associées. Finalement, malgré une légère dégradation des cellules solaires du fait de l'intégration des trous, le bénéfice sur la chute ohmique est tel que l'approche apparaît très pertinente pour l'efficacité de l'intégralité du processus de conversion du photon à l'hydrogène (STHE).

- [0010] Quel que soit les approches de décomposition de l'eau par l'énergie solaire, notons que l'ensemble des configurations PV-EC ou (PV)PEC restent des systèmes classiquement alimentés mécaniquement par un flux d'eau liquide.
- [0011] Il existe encore peu de documentation dans l'état de la technique sur l'utilisation d'une source externe d'eau, par exemple l'humidité de l'air, dans de tels systèmes.
- [0012] Néanmoins, il est nécessaire de résoudre le problème technique consistant en la fourniture d'une nouvelle architecture permettant d'améliorer l'efficacité, la stabilité, la capture de la vapeur d'eau à partir d'une source d'eau, et d'augmenter l'efficacité totale du dispositif.

Buts de l'invention

- [0013] La présente invention a pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un dispositif photoélectrochimique générant de l'hydrogène (H_2).
- [0014] La présente invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un tel dispositif photoélectrochimique nécessitant moins d'énergie pour l'électrolyse des molécules d'eau (H_2O).
- [0015] La présente invention a également pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un dispositif photoélectrochimique autonome dans son fonctionnement.
- [0016] La présente invention a également pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un dispositif photoélectrochimique à faible coût.
- [0017] La présente invention a également pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un dispositif photoélectrochimique présentant un bon rendement, typiquement supérieur à 10%.

Description de l'invention

- [0018] L'invention consiste en un dispositif photoélectrochimique fonctionnant à l'énergie solaire et générant de l'hydrogène (H_2).
- [0019] L'invention concerne en particulier un dispositif de production d'hydrogène (H_2) à partir d'eau lequel comprend :
- [0020] au moins une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau (PEC) superposée avec au moins un système d'évaporation d'eau (SE),
- [0021] la cellule photoélectrochimique comprenant un assemblage monolithique, appelé aussi module, multicouches de matériaux photovoltaïques (cellules multi-jonctions ou tandem), ledit assemblage présentant une partie inférieure et une partie supérieure, ledit assemblage présentant une porosité transverse entre la partie inférieure et la partie supérieure, une électrode formant cathode de réaction d'évolution d'hydrogène (HER) produisant de l'hydrogène au contact de l'assemblage (module) PV multicouches, et une électrode formant anode de réaction d'évolution d'oxygène (OER) produisant de

- l'oxygène, les pores dudit assemblage étant rempli d'un polymère échangeur d'ions autorisant le passage d'ions (protons H^+ ou an
- [0022] ions hydroxyles) d'une électrode à l'autre, l'une des électrode étant positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage et l'autre électrode étant positionnée en contact avec la partie supérieure de l'assemblage,
- [0023] ledit système d'évaporation (SE) comprenant un substrat destiné à être en contact avec une source d'eau, ledit substrat absorbant de l'eau sous forme liquide ou vapeur, ledit substrat étant superposé et en contact avec un matériau photothermique et alimentant en vapeur d'eau l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage.
- [0024] L'invention concerne en particulier aussi un procédé de production d'hydrogène (H_2) par une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau (PEC) comprenant un assemblage monolithique (ou module) multicouches de matériaux photovoltaïques (cellules multi-jonctions ou tandem) superposé avec au moins un système d'évaporation d'eau (SE), ledit assemblage présentant une partie inférieure et une partie supérieure, ledit assemblage présentant une porosité transverse entre la partie inférieure et la partie supérieure, la cellule photoélectrochimique comprenant une électrode formant cathode HER produisant de l'hydrogène, et une électrode formant anode OER produisant de l'oxygène, l'une des électrode étant positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage et l'autre électrode étant positionnée en contact avec la partie supérieure de l'assemblage, et de préférence ledit procédé met en œuvre un dispositif tel que défini selon l'invention,
- [0025] ledit système d'évaporation (SE) comprenant un substrat destiné à être en contact avec une source d'eau, ledit substrat absorbant de l'eau sous forme liquide ou vapeur, ledit substrat étant superposé et en contact avec un matériau photothermique et alimentant en vapeur d'eau l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage,
- [0026] ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :
- [0027] à partir d'une source d'eau, l'absorption d'eau sous forme liquide ou vapeur par ledit substrat,
- [0028] l'évaporation de l'eau absorbée par ledit substrat au contact dudit matériau photothermique pour générer de la vapeur d'eau,
- [0029] l'alimentation en vapeur d'eau générée par ledit matériau photothermique de ladite électrode positionnée en contact avec la partie inférieure,
- [0030] l'électrolyse de l'eau avec la production de gaz et d'ions par électrode positionnée en contact avec la partie inférieure,
- [0031] le passage des ions de la partie inférieure vers la partie supérieure de l'assemblage au travers des pores transverses,

- [0032] la transformation électrochimique des ions en gaz par l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure de l'assemblage.
- [0033] Avantageusement, la source d'eau n'a pas de limite particulière outre qu'elle est en mesure d'apporter des molécules d'eau au substrat. Il peut s'agir d'une source de vapeur d'eau ou d'eau liquide ou d'un gaz comprenant de l'eau ou des gouttelettes d'eau. Il s'agit typiquement d'air humide.
- [0034] Avantageusement, l'utilisation de la vapeur d'eau, notamment provenant d'eau de mer, à une humidité relative élevée vise à résoudre le problème des ressources en eau dans les technologies solaires d'électrolyse de l'eau.
- [0035] Avantageusement, la présente invention permet par la chaleur générée par le matériau photothermique d'évaporer l'eau issue du substrat absorbant.
- [0036] Avantageusement, selon une autre variante, la présente invention permet d'absorber l'eau d'une surface liquide ou d'un gaz contenant de l'eau.
- [0037] Selon un mode de réalisation, le système d'évaporation (SE) est positionnée verticalement en dessous de ladite cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau (PEC) pour une circulation verticale de la vapeur d'eau du système d'évaporation (SE) vers ladite cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau (PEC).
- [0038] Selon un mode de réalisation, la source d'eau est l'humidité de l'air, de l'eau usée ou de l'eau saline (eau de mer).
- [0039] Selon un mode de réalisation, la vapeur d'eau est générée par le matériau photothermique chauffé par les radiations solaires.
- [0040] L'évaporation solaire est une technologie d'intérêt important qui combine les deux ressources les plus abondantes sur Terre : l'énergie solaire et l'eau. Elle offre la mise en place d'une série d'applications, dont notamment la purification des eaux contaminées, le dessalement de l'eau de mer, la production d'électricité, la stérilisation à la vapeur et la production de carburant.
- [0041] Avantageusement, selon une variante, le substrat absorbe l'humidité de l'air.
- [0042] Avantageusement, selon une variante, le substrat absorbe l'eau d'une source liquide, par exemple d'eau de mer ou d'eaux usées, en particulier d'eau industrielle usée.
- [0043] Avantageusement, le substrat transporte les molécules d'eau de sa partie en contact avec la source d'eau vers sa partie en contact avec le matériau photothermique.
- [0044] De tels substrats sont connus de l'homme du métier.
- [0045] Typiquement, l'eau est absorbée par un substrat et transportée par capillarité jusqu'à la surface d'évaporation.
- [0046] Avantageusement, pour un transport efficace de l'eau, les substrats présentent une bonne isolation thermique, une faible conductivité et des structures poreuses avec une bonne hydrophilie et les matériaux photoabsorbants peuvent absorber la lumière incidente et la convertir en chaleur partiellement ou totalement par photoexcitation

(effet photothermique).

- [0047] Selon une variante, le pompage de l'eau, et en particulier de l'eau de mer, est réalisé avec un substrat ayant une bonne isolation thermique et un transport d'eau efficace comme par exemple, une mousse de cellulose, un bois naturel, une mousse de carbone, une mousse de polyuréthane (PU) et/ou de polystyrène (PS).
- [0048] Avantageusement, la combinaison du substrat absorbant et du matériau photothermique permet de fonctionner comme un évaporateur solaire et de générer de la vapeur et de l'eau propre directement à partir d'eaux usées ou d'eau de mer. On peut citer à ce titre comme exemple la publication de M. Zhu, et al. (M. Zhu, Y. Li, G. Chen, F. Jiang, Z. Yang, X. Luo, Y. Wang, S.D. Lacey, J. Dai, C. Wang, Adv. Mater. 2017, 29, 1704107).
- [0049] Avantageusement, ledit matériau photothermique est poreux à la vapeur d'eau.
- [0050] Selon une variante, le matériau photothermique chauffe l'eau absorbée par le substrat pour permettre l'évaporation de l'eau. L'eau chauffée est ainsi transférée au travers du matériau photothermique pour être mise à disposition d'une des électrodes (OER ou HER). Typiquement, l'eau est mise à disposition de l'électrode positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage.
- [0051] Avantageusement, le système réceptionne des radiations IR (700 nm-2,5 μ m, typiquement ~52% de l'énergie totale) du spectre solaire pour les convertir en chaleur capable de vaporiser la vapeur d'eau.
- [0052] De tels matériaux photothermiques sont connus de l'homme du métier.
- [0053] Typiquement, le matériau photothermique comprend ou est constitué d'une couche absorbant l'énergie lumineuse non utilisée par la cellule solaire pour la transformer en chaleur (de fait au moins la partie infra-rouge), permettant l'évaporation par chauffage solaire de l'eau issue de la source d'eau et apportée au contact du matériau photothermique. Le chauffage par le matériau photothermique permet l'évaporation de l'eau pour approvisionner en eau l'électrode positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage.
- [0054] Par exemple, le matériau choisi parmi des éléments métalliques traités en surface pour permettre l'absorption comme par exemple cuivre, aluminium, fer, un alliage d'un ou plusieurs de ces éléments, ou encore un silicium noir. Par exemple, le matériau photothermique peut être choisi parmi des polymères absorbant les radiations et dont la température augmente par cette absorption.
- [0055] En général, on choisit un matériau photothermique avec une absorption élevée de la lumière dans toute la gamme du spectre solaire de 0,3 à 2,5 μ m et une conversion élevée de la lumière en chaleur. Trois catégories principales sont intéressantes : les matériaux plasmoniques comme les nanoparticules d'Au, les semi-conducteurs à bande interdite étroite (Cu_xO , Ti_2O_3 , Fe_3O_4), les matériaux carbonés comme le noir de

carbone et les polymères comme le polypyrrole.

- [0056] La cellule photoélectrochimique est typiquement une cellule solaire qui absorbe les radiations visibles (400-700 nm, typiquement ~45% de l'énergie totale) du spectre solaire pour générer un courant et une tension électrique, et qui peut absorber la vapeur d'eau et utiliser l'énergie solaire pour décomposer ensuite cette vapeur en hydrogène et oxygène.
- [0057] Les architectures de cellules PEC sont très diverses (T. Jesper Jacobsson, Energy Environ. Sci. 2014, 7, 2056). On peut les regrouper en 3 grandes catégories, à savoir les cellules complètement intégrées (sans fils/connections externes), semi intégrées (1 photoélectrode connecté à une électrode par un circuit externe) ou non intégrées (cellules PV distinctes de la cellule d'électrolyse et connectées par un circuit électrique externe).
- [0058] L'invention nécessite l'utilisation de cellules photoélectrochimiques monolithiques complètement intégrées consistant en un module PV (qui apporte la fonction de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique) couplé à des catalyseurs de l'HER et de l'OER déposés sur les faces opposées dudit module PV.
- [0059] L'invention est particulièrement avantageuse en ce qu'elle met en œuvre des cellules photovoltaïques multicouches (multi-jonctions ou tandem) comme source d'énergie électrique pour alimenter électriquement la cellule photoélectrochimique et créer un potentiel entre les électrodes HER et OER.
- [0060] Avantageusement, la vapeur d'eau générée par le matériau photothermique est électrolysée par la cellule photoélectrochimique (PEC).
- [0061] Avantageusement, l'électrode positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage est poreuse aux ions, c'est à dire que les ions (protons ou hydroxyles) passent au travers de l'électrode positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage.
- [0062] Typiquement, de tels matériaux sont choisis parmi les substrats métalliques poreux stables dans l'électrolyte choisis et supports de catalyseurs.
- [0063] Avantageusement, le polymère échangeur d'ions autorisant le passage d'ions (protons H^+ ou anions hydroxyles) d'une électrode à l'autre est sous forme d'une membrane polymérique. On parle aussi de membrane polymérique conductrice ionique (ou de matériau polymérique conducteur ionique). Typiquement il s'agit d'une membrane échangeuse de protons (PEM) pour l'électrolyse dite acide et d'une membrane échangeuse d'ions hydroxyles pour l'électrolyse dite alcaline. Avantageusement, la membrane est mise en œuvre pour séparer les deux demi-réactions d'électrolyse de l'eau et promouvoir lesdites réactions et la pureté du carburant (hydrogène) produit et éviter un croisement des gaz régénérés.
- [0064] Pour les polymères échangeurs (conducteurs) de protons, il peut s'agir par exemple

d'un fluoropolymère copolymère comprenant un monomère tétrafluoroéthylène sulfonaté, et typiquement être du nafion®.

- [0065] Pour les polymères échangeurs (conducteurs) d'ions hydroxyles, il peut s'agir par exemple d'un copolymère de styrène et de styrène fonctionnalisé avec des imidazoliums, et typiquement être une membrane Sustainion®.
- [0066] Selon une variante, la membrane polymérique est en contact direct et superposée avec l'électrode poreuse (OER ou HER). Typiquement, la membrane polymérique est située au-dessus de l'électrode poreuse (OER ou HER).
- [0067] Selon une variante, la membrane polymérique est en contact direct et superposée avec le module PV.
- [0068] Selon une variante avantageuse, la membrane polymérique conductrice ionique (ou le matériau polymérique conducteur ionique) est intégrée au sein du module PV.
- [0069] Typiquement, le module photovoltaïque est formé d'un assemblage monolithique (ou module) multicouches de matériaux photovoltaïques (cellules multi-jonctions ou tandem).
- [0070] Le module photovoltaïque présente deux caractéristiques fondamentales :
- [0071] – Il est composé de cellules mutli-jonctions ou tandem permettant l'obtention d'un seuil de tension nécessaire et suffisant pour décomposer l'eau ;
- Il présente une perméabilité aux ions (via une porosité intrinsèque) pour que les ions puissent réagir avec le matériau sur l'électrode de la partie supérieure.
- [0072] Selon une variante, les cellules solaires multi-jonctions ou tandem (empilées) présente un réseau de trous/pores transverses.
- [0073] Selon une variante, les cellules multi-jonctions ou tandem sont formées de nanofils semiconducteurs où les jonctions sont disposées radialement par rapport à l'axe des nanofils (dites cellules radiales).
- [0074] Selon une variante, les cellules multi-jonctions ou tandem sont formées de nanofils semiconducteurs où les jonctions sont disposées selon l'axe des nanofils (dites cellules axiales).
- [0075] Selon une variante, les cellules multi-jonctions constitue un système mixte : composé de cellules solaires à trous et de cellules radiales ou axiales à base de nanofils.
- [0076] Avantageusement, les nanofils de semiconducteurs sont disposés parallèlement les uns aux autres au sein du module photovoltaïque.
- [0077] Avantageusement, le module photovoltaïque est poreux aux ions (protons ou hydroxyles) et comprend une membrane conductrice d'ions. Ainsi, selon une telle variante avantageuse, la membrane conductrice ionique est intégrée au module PV.
- [0078] Selon une variante, le module photovoltaïque comprend une pluralité de canaux autorisant le passage des ions (protons ou hydroxyles) lesquels sont remplis d'une membrane échangeuse d'ions/d'un polymère conducteur ionique (protons ou hy-

droxyles).

- [0079] Avantageusement, la couche supérieure des cellules multicouches de matériaux photovoltaïques (cellules multi-jonctions ou tandem) est fonctionnalisée en surface par un catalyseur, typiquement des nanoparticules. Avantageusement cette configuration permet d'augmenter la surface exposée, la collecte de lumière et les sites actifs de la photo électrode.
- [0080] Selon une variante, le module photovoltaïque comprend une couche de jonctions poreuse aux ions sur laquelle est disposée une pluralité de nanofils, de préférence positionnés parallèlement les uns aux autres pour générer la porosité de cette couche, formée espace inter-nanofils.
- [0081] Selon une variante, les cellules PV sont fonctionnalisées avec des catalyseurs à base de métaux précieux ou non pour former une photoélectrode PV-PEC-V efficace pour électrolyser l'eau à partir de vapeur d'eau. On peut citer notamment les nanoparticules suivantes : Pt, $\text{MoO}_{3-x}/\text{MoNi}_4$, NiMo, MoO_2 , NiMoFe, NiFe, NiMoN, NiFeN et NiNS comme catalyseurs pour la cathode HER. Ces catalyseurs présentent un comportement et une stabilité satisfaisante aux faibles surtensions ($< 0.3 \text{ V}$). On peut citer notamment les nanoparticules suivantes : IrO_2 , RuO_2 , Co, NiMoFe, NiFe, NiFeCoCe, NiMoN, et NiCo comme catalyseurs pour l'anode OER. Ces catalyseurs présentent un comportement et une stabilité satisfaisantes aux faibles surtensions ($< 0.4 \text{ V}$ pour un courant de 10 mA cm^{-2}).
- [0082] Selon une variante, le module PV est un système photovoltaïque micro-concentré (CPV) basé sur des microcellules solaires, par exemple fabriquées à partir d'une technologie de film mince, par exemple $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Un tel système est par exemple décrit par S. Jutteau et al. (S. Jutteau, M Paire, JF Guillemoles, Applied Optics 2016, 55, 6656-6661).
- [0083] Selon une variante, les cellules photovoltaïques sont des cellules solaires à jonction radiale à base de nanofils de Silicium avec une technologie couche mince.
- [0084] Par exemple, il s'agit de cellules solaires tandem à base de nanofils.
- [0085] Par exemple, il s'agit de structures à jonctions radiales (JRs) à base de nanofils de silicium (NFsSi). Par exemple, il s'agit de nanofils coeur-coquille (par exemple GaAs/GaAlAs), par exemple auto-catalysés, par exemple avec un taux de nanofils verticaux élevé (85-90%), et comprenant une jonction p-i-n radiale dans la coquille, par exemple d' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, sur des substrats de Silicium, par exemple Si(111).
- [0086] Selon un mode de réalisation, le module photovoltaïque multicouches comprend des trous autorisant le passage des ions (protons ou hydroxyles) au travers de son épaisseur pour que les ions soient en contact des électrodes.
- [0087] De tels trous peuvent être formés dans des cellules solaires multi-jonctions à base de silicium amorphe et cristallin.

- [0088] De tels trous peuvent par exemple être formés dans le substrat de silicium cristallin supportant des nanofils semiconducteurs.
- [0089] Selon une variante, un réseau de micro-trous est structuré. On peut par exemple former un tel réseau à l'aide d'une résine photosensible via le processus de photolithographie.
- [0090] Selon une variante, un réseau de micro-trous est formé par photogravure, par exemple telle qu'utilisée pour produire du silicium poreux.
- [0091] Selon une variante, un réseau de trous peut comprendre des canaux avec un espacement régulier.
- [0092] Selon une variante, des micro-trous, par exemple d'environ 100 μm de diamètre, sont formés dans une tranche de silicium cristallin et sont dissimulés par un espacement inférieur à la résolution angulaire minimale de l'œil humain. Avantageusement, le résultat est une cellule solaire en silicium semi-transparente de couleur neutre.
- [0093] Avantageusement, les trous sont comblés par un polymère conducteurs (échangeurs) d'ions (ou dite poreuse aux ions ou conductrice d'ions). Il peut s'agir par exemple d'un fluoropolymère copolymère comprenant un monomère tétrafluoroéthylène sulfonaté, et typiquement être du nafion®. Typiquement l'intégration du matériau polymérique conducteur ionique au sein des trous de la cellule PV ou dans les espaces interfils se fait par enduction « tape casting » puis séchage d'une solution contenant ledit matériau polymérique.
- [0094] Avantageusement, le module photovoltaïque est semi-transparent, par exemple forme un module semi-transparent de silicium de cellules photovoltaïques et autorise avantageusement le passage de radiation irradiant le matériau photothermique qui va chauffer l'eau.
- [0095] Avantageusement, l'assemblage multicouches de matériaux photovoltaïques (PV) alimente en énergie électrique que ladite cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau (PEC)
- [0096] Selon une variante, l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure forme une couche continue ou discontinue sur lesdites cellules photovoltaïques.
- [0097] Selon une variante, l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure est constituée de nanoparticules en surface desdites cellules photovoltaïques
- [0098] Selon un mode de réalisation, l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure est une photocathode HER. Lorsque l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure est une cathode HER, l'électrode positionnée en contact avec la partie inférieure est une anode OER.
- [0099] Selon un mode de réalisation, l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure est une photoanode OER. Lorsque l'électrode positionnée en contact avec la partie inférieure est une cathode HER, l'électrode positionnée en contact avec la partie

supérieure est une anode OER.

- [0100] Avantageusement, les matériaux et l'architecture du dispositif sont choisis de manière à ce que des rayons solaires atteignent au moins l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure.
- [0101] Avantageusement, l'architecture du dispositif selon l'invention présente une structure monolithique, c'est-à-dire d'un seul bloc dans lequel la membrane conductrice d'ions est placée entre la (photo)anode OER et la (photo)cathode HER et facilite le transfert des ions de la (photo)anode OER vers la (photo)cathode HER, ou inversement de la (photo)cathode HER vers la (photo)anode OER.
- [0102] L'utilisation d'une configuration monolithique réduit la distance entre l'anode et la cathode au minimum ce qui est particulièrement avantageux, en particulier pour augmenter la conductivité ionique et diminuer les pertes par chutes ohmiques. La configuration monolithique du dispositif selon l'invention offre une architecture compacte sans espace limitant la résistance ohmique (électrique comme ionique).
- [0103] Avantageusement, la présente invention augmente le transfert d'ions entre les compartiments d'électrodes.
- [0104] Selon une variante, le dispositif selon la présente invention comprend un conduit d'évacuation de l'oxygène formé.
- [0105] Selon une variante, le dispositif selon la présente invention comprend un conduit d'évacuation de l'hydrogène formé.
- [0106] Selon une variante, le dispositif selon la présente invention comprend un ou plusieurs réservoirs de stockage de l'oxygène formé et/ou de l'hydrogène formé.
- [0107] De préférence, les conduits d'oxygène et d'hydrogène sont indépendants de manière à ce que les gaz ne soient pas en contact.
- [0108] Avantageusement, l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage est une anode OER et l'électrode en contact avec la partie supérieure de l'assemblage est une cathode HER, et le procédé selon l'invention comprend la production d'oxygène et de protons H^+ par oxydation de l'eau à l'anode OER, le passage des protons au travers des pores transverses, et la réduction des protons en H_2 par la cathode HER.
- [0109] Avantageusement, l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage est une cathode HER et l'électrode en contact avec la partie supérieure de l'assemblage est une anode OER, et le procédé selon l'invention comprend la production d'hydrogène et d'ions hydroxydes OH^- par réduction de l'eau à la cathode HER, le passage des ions au travers des pores transverses, et l'oxydation des ions hydroxydes en O_2 par l'anode OER.
- [0110] Avantageusement, le dispositif ou procédé selon l'invention est autonome en électricité et produit de l'hydrogène par électrolyse de l'eau de ladite source d'eau.
- [0111] Avantageusement le dispositif et procédé selon la présente invention permettent

d'améliorer l'efficacité et la stabilité des photoélectrodes, des électrodes et de la membrane par le captage d'eau liquide ou de la vapeur d'eau provenant d'une source d'eau, typiquement d'un flux d'air humidifié, de l'eau de mer ou d'eau usée ou industrielle. Le fait de ne pas être en contact avec des électrolytes acides ou basiques (concentrés) réduit directement l'agression chimique, cela permet également d'utiliser une plus grande variété de sources d'eau.

[0112] Avantageusement le dispositif selon la présente invention présente une plus grande surface et améliore la conduction des ions grâce à la nouvelle architecture des photoélectrodes, qui augmentent les sites actifs des catalyseurs et le transport de masse.

[0113] Avantageusement le dispositif selon la présente invention évite l'utilisation de conteneurs d'eau ou de flux d'eau, ou de purificateurs d'eau qui représentent des installations coûteuses et générant des limitations techniques d'utilisation.

[0114] Ainsi, la présente invention fournit un dispositif autonome de cellules photoélectrochimiques monolithiques fonctionnant à l'énergie électrique, produite par des cellules photovoltaïques, et utilisant la vapeur d'eau (PV-PEC-V) de l'air extérieur ou générée à partir d'eau de mer ou d'eaux usées fonctionnant avec une alimentation en vapeur au lieu d'une alimentation en liquide minimisant ou résolvant plusieurs problèmes pratiques mentionnés ci-dessus. Notamment la présente invention augmente la stabilité des électrodes et des membranes, nécessite moins d'énergie pour électrolyser la molécule d'eau du fait de sa forme vapeur. En effet, les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la décomposition de l'eau sont principalement fonction de la température. La température a un impact significatif sur la performance de l'électrolyseur à vapeur ; non seulement elle diminue la tension électrique requise mais augmente aussi la cinétique et les propriétés de transport de la membrane liées au % d'humidité relative (RH). La présente invention est donc particulièrement avantageuse et efficace avec un bon rendement, typiquement supérieur à 10%.

[0115] La présente invention permet d'améliorer les performances et la stabilité des systèmes PV-PEC-V en augmentant la surface et en améliorant les canaux de conduction des ions à travers les électrodes pour augmenter les sites actifs des catalyseurs et le transport de masse, ainsi que la capture de la vapeur d'eau à partir d'un flux d'air humidifié ou par évaporation solaire de la source d'eau, et cela pour générer un carburant (hydrogène) à partir de vapeur d'eau en utilisant uniquement l'énergie solaire sans appliquer de polarisation externe autre que celle fournit par le dispositif de l'invention. La présente invention consiste donc en une nouvelle génération de cellules photoélectrochimiques monolithiques autonomes écologiques alimentées par la vapeur.

[0116] Avantageusement, le dispositif selon la présente invention et son architecture spécifique permet une augmentation des surfaces pour améliorer le rendement du dispositif par rapport au dispositif antérieur.

- [0117] Avantageusement, le dispositif selon la présente invention améliore le transport des ions, et par exemple ainsi sa mise à disposition des sites actifs, en particulier le transport des protons de l'anode OER vers la cathode HER dans le cas d'une membrane PEM ou des ions hydroxydes de la cathode HER vers l'anode OER dans le cas d'une membrane échangeuse d'ions hydroxydes.
- [0118] Avantageusement, le dispositif selon la présente invention améliore le transport de la vapeur au travers du dispositif.
- [0119] Avantageusement, le dispositif selon la présente invention par la récupération de la vapeur d'eau permet de produire du carburant à partir de la vapeur d'eau en utilisant uniquement l'énergie solaire sans mettre en œuvre une autre énergie extérieure.
- [0120] Travailler avec de la vapeur d'eau plutôt qu'avec de l'eau liquide présente plusieurs avantages. Premièrement, une alimentation en vapeur d'eau doit augmenter la stabilité d'un tel dispositif de manière significative, en raison de l'environnement plus doux pour les (photo)électrodes. Deuxièmement en évitant les solutions d'électrolyte qui forment des bulles indésirables. Les bulles peuvent réduire la résistance de l'électrode, bloquer des sites de catalyseur, et le croisement des gaz en raison de l'augmentation de la solubilité du gaz avec l'augmentation de la pression, peut empêcher de bonnes réactions aux électrodes et encore empêcher d'obtenir de l'hydrogène gazeux de grande pureté. Les bulles qui se forment devant le module PV peuvent atténuer l'intensité de la lumière incidente, ce qui diminue le photocourant du module PV, tandis que les bulles qui se forment entre l'eau et les électrocatalyseurs réduisent la surface de contact entre le réactif et le catalyseur, ce qui diminue les performances électrochimiques. L'utilisation de l'humidité ambiante résout plusieurs problèmes pratiques, tels que l'augmentation de la stabilité des électrodes, l'empoisonnement des membranes ou des électrodes, causé par les impuretés qui peuvent se trouver dans l'eau liquide, la réduction de l'énergie nécessaire à l'électrolyse de la vapeur d'eau, ou encore agir comme une étape de purification de l'eau et supprimer le besoin d'un récipient d'eau.
- [0121] Avantageusement, l'hydrogène produit peut être collecté par une ou plusieurs conduites.
- [0122] Avantageusement, l'oxygène produit peut être collecté par une ou plusieurs conduites.
- [0123] Selon une variante, la ou les conduites de collecte de l'hydrogène sont positionnées au-dessus de la cathode HER et/ou tangentiellement à la cathode HER.
- [0124] Selon une variante, la ou les conduites de collecte de l'oxygène sont positionnées au-dessus de l'anode OER et/ou tangentiellement à l'anode OER.
- [0125] Avantageusement, le dispositif comprend une délimitation physique du ciel gazeux de manière à collecter l'hydrogène et/ou l'oxygène produit(s). La délimitation physique du ciel gazeux laisse traverser les rayons lumineux aptes au fonctionnement

du dispositif. Par exemple, une telle délimitation physique peut être réalisée en verre ou un matériau équivalent dans sa fonctionnalité technique.

- [0126] [Fig.1] La [Fig.1] présente une vue schématique d'un dispositif selon la présente invention selon un mode de réalisation particulier.
- [0127] [Fig.2] La [Fig.2] présente une vue schématique d'une vue éclatée d'un dispositif selon la présente invention selon un mode de réalisation particulier.
- [0128] [Fig.3] La [Fig.3] présente une vue schématique d'un dispositif selon la présente invention selon un mode de réalisation particulier.
- [0129] Sur la [Fig.1], on visualise un dispositif 1 de production d'hydrogène (H_2) à partir d'eau (gazeuse ou liquide – $H_2O(g/l)$), ledit dispositif comprenant une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau 2 (PEC) superposée avec au moins un système d'évaporation d'eau 3 (SE), la cellule photoélectrochimique 2 comprenant un assemblage monolithique (ou module) multicouches de matériaux photovoltaïques 5 (cellules multi-jonctions ou tandem), ledit assemblage présentant une partie inférieure 9 et une partie supérieure 8, ledit assemblage présentant une porosité transverse 6 (remplie d'une polymère conducteur ionique) entre la partie inférieure 9 et la partie supérieure 8, une électrode 4 formant cathode de réaction d'évolution d'hydrogène (HER) produisant de l'hydrogène au contact de l'assemblage (module) PV multicouches 5, et une électrode 7 formant anode de réaction d'évolution d'oxygène (OER) produisant de l'oxygène, les porosités dudit assemblage étant remplies d'un polymère échangeur d'ions autorisant le passage d'ions (protons H^+ ou anions hydroxydes) d'une électrode à l'autre, l'une des électrode étant positionnée en contact avec la partie inférieure 9 de l'assemblage et l'autre électrode étant positionnée en contact avec la partie supérieure 8 de l'assemblage, ici l'HER 4 étant dans la partie supérieure 8 et l'OER dans la partie inférieure 9. Le système d'évaporation 3 (SE) comprend un substrat 10 destiné à être en contact avec une source d'eau (gazeuse ou liquide – $H_2O(g/l)$), ledit substrat absorbant de l'eau sous forme liquide ou vapeur, ledit substrat étant superposé et en contact avec un matériau photothermique 11 alimentant en vapeur d'eau l'électrode en contact avec la partie inférieure 9 de l'assemblage, ici l'OER 7.
- [0130] Sur les figures 2 et 3, on visualise un dispositif 21 de production d'hydrogène (H_2) et différentes couches de ce dispositif. On visualise en particulier en partant du bas vers le haut la couche de substrat poreux 30, une couche de matériau photothermique poreux 31, une anode OER poreuse 27, un module PV 25 comprenant des porosités remplies de la membrane échangeuse d'ions poreuse 26. Le module PV 25 comprend une pluralité de cellules solaires radiales tandem 25b (nanofils semiconducteurs) dont une section est illustrée de manière plus détaillée et grossie en haut de [Fig.2] afin de visualiser les multicouches comprenant une cellule inférieure 251 et une cellule su-

périeure 252. La cathode HER 24 est située en surface de la cellule solaire radiale tandem 25b. Dans cet exemple la cathode HER est formée par une pluralité de particules (nanoparticules par exemple) disposées en surface de la cellule solaire radiale tandem 25b. La connexion électrique entre les deux électrodes est réalisée par les cellules solaires radiales tandem 25b ce qui engendre une différence de potentiel entre l'électrode OER et l'électrode HER. Par exemple, comme illustré sur la [Fig.3], les cellules solaires radiales tandem 25b présente des dimensions suffisantes pour séparer physiquement les deux électrodes 25 et 27. La membrane 26 et les cellules solaires radiales tandem 25b peuvent former une couche monobloc. Cet agencement permet d'apporter efficacement à la cathode HER 24 les ions générés par l'anode OER 27.

- [0131] Avantageusement, la partie supérieure 8 comprend une délimitation physique du ciel gazeux de manière à collecter l'hydrogène produit. La délimitation physique du ciel gazeux laisse traverser les rayons lumineux aptes au fonctionnement des différentes couches 25, 26, 27, 30 et 31.

Revendications

- [Revendication 1] Dispositif de production d'hydrogène à partir d'eau lequel comprend : au moins une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau superposée avec au moins un système d'évaporation d'eau, la cellule photoélectrochimique comprenant un assemblage monolithique, appelé aussi module, multicouches de matériaux photovoltaïques, ledit assemblage présentant une partie inférieure et une partie supérieure, ledit assemblage présentant une porosité transverse entre la partie inférieure et la partie supérieure, une électrode formant cathode de réaction d'évolution d'hydrogène produisant de l'hydrogène au contact de l'assemblage PV multicouches, et une électrode formant anode de réaction d'évolution d'oxygène produisant de l'oxygène, les pores dudit assemblage étant rempli d'un polymère échangeur d'ions autorisant le passage d'ions d'une électrode à l'autre, l'une des électrode étant positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage et l'autre électrode étant positionnée en contact avec la partie supérieure de l'assemblage, ledit système d'évaporation comprenant un substrat destiné à être en contact avec une source d'eau, ledit substrat absorbant de l'eau sous forme liquide ou vapeur, ledit substrat étant superposé et en contact avec un matériau photothermique et alimentant en vapeur d'eau l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage.
- [Revendication 2] Dispositif, selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure forme une couche continue ou discontinue sur lesdites cellules photovoltaïques.
- [Revendication 3] Dispositif, selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure est constituée de nanoparticules en surface desdites cellules photovoltaïques.
- [Revendication 4] Dispositif, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le système d'évaporation est positionnée verticalement en dessous de ladite cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau pour une circulation verticale de la vapeur d'eau du système d'évaporation vers ladite cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau.
- [Revendication 5] Dispositif, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit matériau photothermique est poreux à la vapeur d'eau.
- [Revendication 6] Dispositif, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé

en ce que l'assemblage multicouches de matériaux photovoltaïques alimente en énergie électrique que ladite cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau.

[Revendication 7]

Procédé de production d'hydrogène par une cellule photoélectrochimique d'électrolyse de l'eau comprenant un assemblage monolithique (ou module) multicouches de matériaux photovoltaïques (cellules multi-jonctions ou tandem) superposé avec au moins un système d'évaporation d'eau, ledit assemblage présentant une partie inférieure et une partie supérieure, ledit assemblage présentant une porosité transverse entre la partie inférieure et la partie supérieure, la cellule photoélectrochimique comprenant une électrode formant cathode HER produisant de l'hydrogène, et une électrode formant anode OER produisant de l'oxygène, l'une des électrode étant positionnée en contact avec la partie inférieure de l'assemblage et l'autre électrode étant positionnée en contact avec la partie supérieure de l'assemblage, et de préférence ledit procédé met en œuvre un dispositif tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,

ledit système d'évaporation comprenant un substrat destiné à être en contact avec une source d'eau, ledit substrat absorbant de l'eau sous forme liquide ou vapeur, ledit substrat étant superposé et en contact avec un matériau photothermique et alimentant en vapeur d'eau l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

à partir d'une source d'eau, l'absorption d'eau sous forme liquide ou vapeur par ledit substrat,

l'évaporation de l'eau absorbée par ledit substrat au contact dudit matériau photothermique pour générer de la vapeur d'eau,

l'alimentation en vapeur d'eau générée par ledit matériau photothermique de ladite électrode positionnée en contact avec la partie inférieure,

l'électrolyse de l'eau avec la production de gaz et d'ions par électrode positionnée en contact avec la partie inférieure,

le passage des ions de la partie inférieure vers la partie supérieure de l'assemblage au travers des pores transverses,

la transformation électrochimique des ions en gaz par l'électrode positionnée en contact avec la partie supérieure de l'assemblage.

[Revendication 8]

Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage est une anode OER et

l'électrode en contact avec la partie supérieure de l'assemblage est une cathode HER, et le procédé comprend la production d'oxygène et de protons H^+ par oxydation de l'eau à l'anode OER, le passage des protons au travers des pores transverses, et la réduction des protons en H_2 par la cathode HER.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'électrode en contact avec la partie inférieure de l'assemblage est une cathode HER et l'électrode en contact avec la partie supérieure de l'assemblage est une anode OER, et le procédé comprend la production d'hydrogène et d'ions hydroxyles OH^- par réduction de l'eau à la cathode HER, le passage des ions au travers des pores transverses, et l'oxydation des ions hydroxyles en O_2 par l'anode OER.

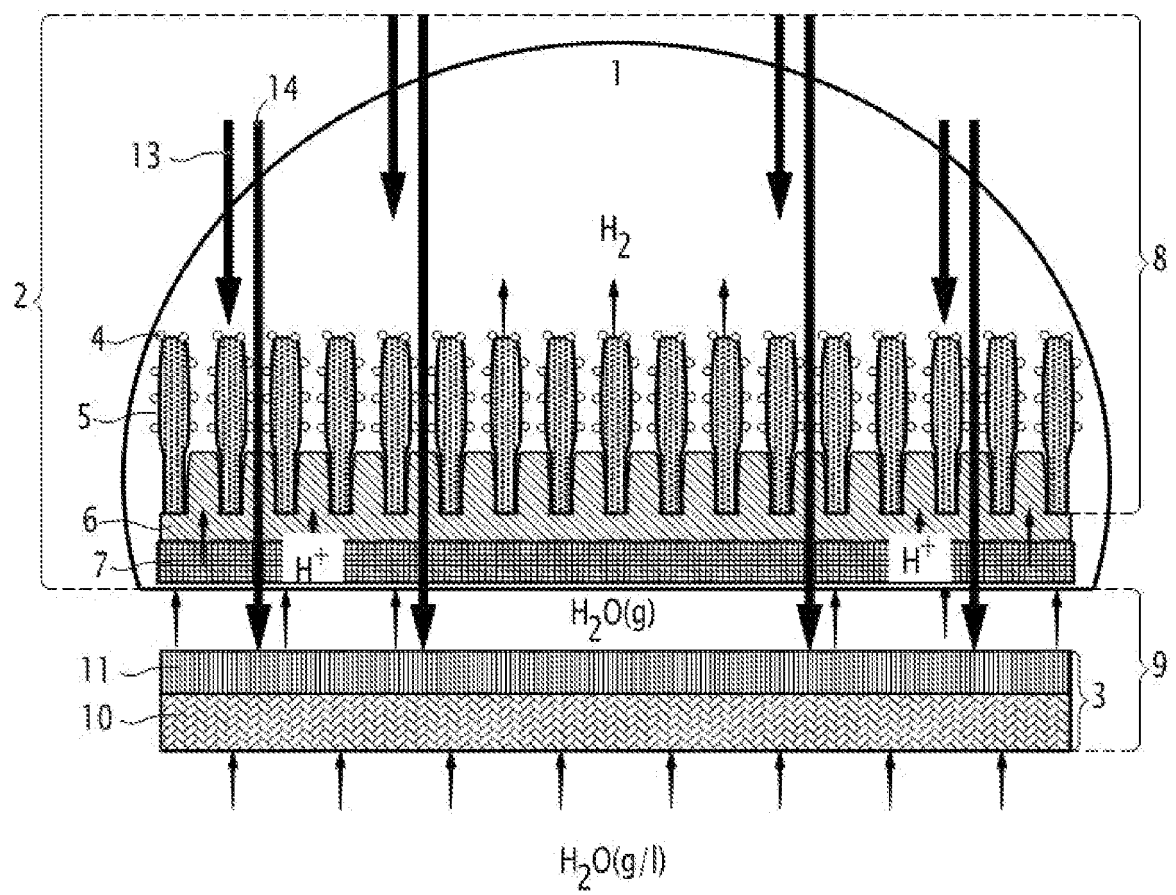
[Revendication 10] Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la source d'eau est l'humidité de l'air, de l'eau usée ou de l'eau saline (eau de mer).

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la vapeur d'eau est générée par le matériau photothermique chauffé par les radiations solaires.

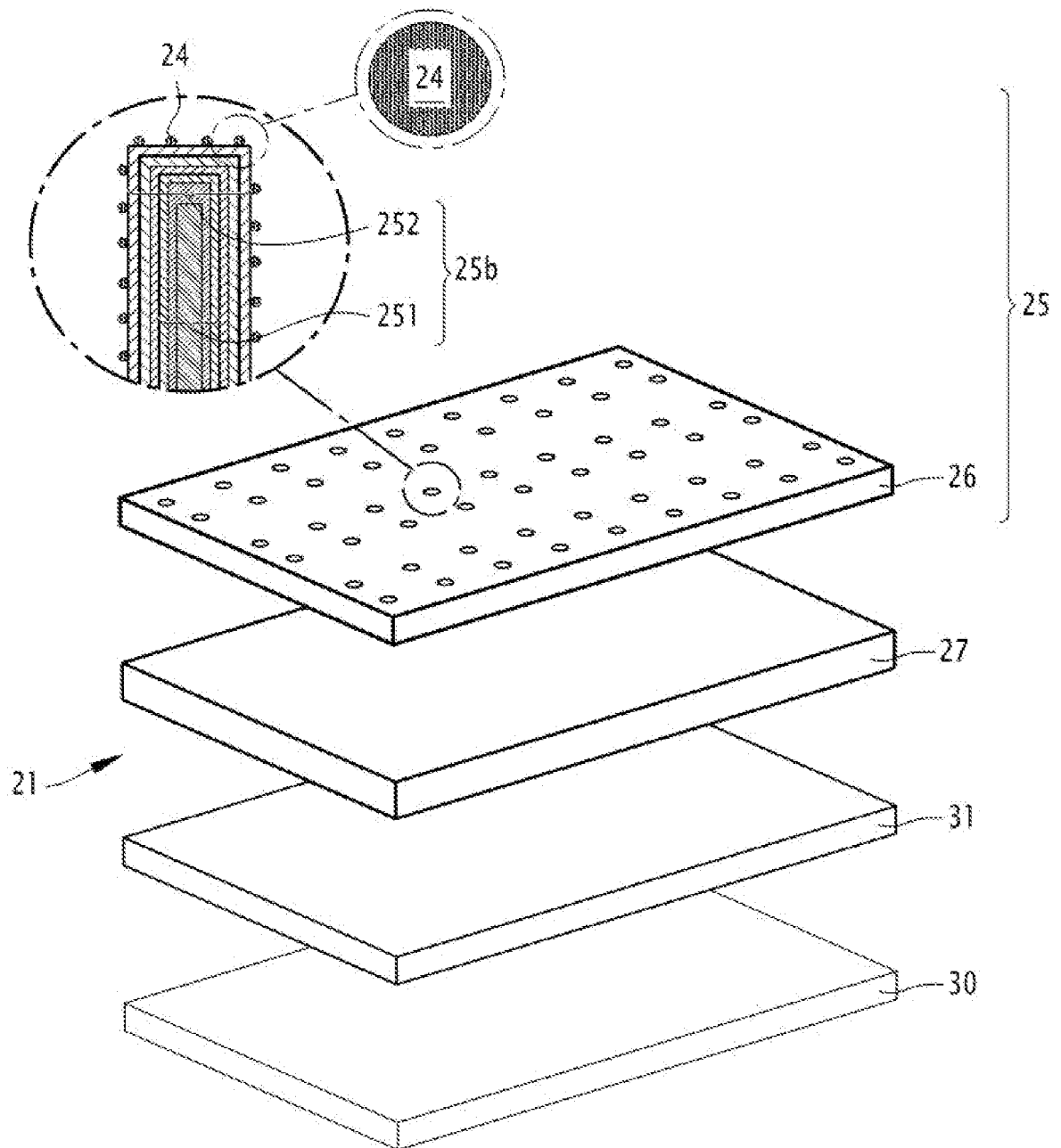
[Revendication 12] Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la vapeur d'eau générée par le matériau photothermique est électrolysée par la cellule photoélectrochimique.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il est autonome en électricité et produit de l'hydrogène par électrolyse de l'eau de ladite source d'eau.

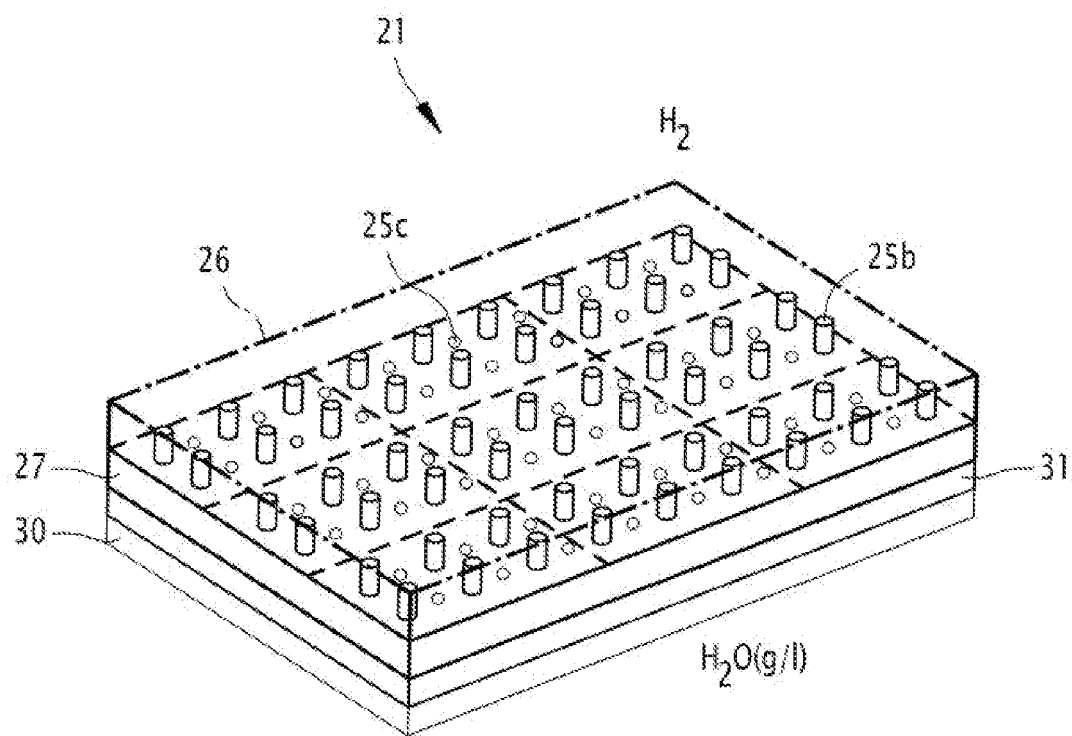
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 897181
FR 2108357

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2013/256147 A1 (LEWIS NATHAN S [US] ET AL) 3 octobre 2013 (2013-10-03) * alinéas [0018] - [0025], [0029] - [0034]; figure 1 * -----	1-13	C25B1/04 C01B3/06 C01B3/02
A	EP 3 147 385 A1 (TOSHIBA KK [JP]) 29 mars 2017 (2017-03-29) * alinéas [0010] - [0013], [0019] - [0029], [0053], [0064]; figures 1-3 * -----	1-13	
A	EP 0 670 915 B1 (LASICH JOHN BEAVIS [AU]) 28 juillet 1999 (1999-07-28) * alinéas [0027], [0028]; figure 1 * -----	1-13	
A, D	ZHU MINGWEI ET AL: "Tree-Inspired Design for High-Efficiency Water Extraction", ADVANCED MATERIALS, vol. 29, no. 44, 10 octobre 2017 (2017-10-10), page 1704107, XP055915898, DE ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.201704107 Extrait de l'Internet: URL:https://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1002%2Fadma.201704107> * abrégé; figure 1 * * Experimental Section * ----- -/--	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C25B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 avril 2022		Dunn, Halina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 897181
FR 2108357

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	LI ZHAODONG ET AL: "Highly Efficient Capillary Photoelectrochemical Water Splitting Using Cellulose Nanofiber-Templated TiO ₂ Photoanodes", ADVANCED MATERIALS , vol. 26, no. 14, 24 février 2014 (2014-02-24), pages 2262-2267, XP055915897, DE ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.201303369 * le document en entier * * figure 2a * -----	1-13	
A	ZHOU YI ET AL: "Controlled heterogeneous water distribution and evaporation towards enhanced photothermal water-electricity-hydrogen production", NANO ENERGY , vol. 77, 15 juillet 2020 (2020-07-15), page 105102, XP055915894, NL ISSN: 2211-2855, DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105102 Extrait de l'Internet: URL: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S2211285520306790/pdfft?md5=d0 9a8c42f6ed0403396864d4e74aedc1&pid=1-s2.0- S2211285520306790-main.pdf > * pages 1, 2; figure 1 * ----- -/--	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 avril 2022		Dunn, Halina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2108357 FA 897181**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-04-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013256147 A1		03-10-2013	US 2013256147 A1	03-10-2013
			US 2017037523 A1	09-02-2017
			WO 2013152043 A1	10-10-2013

EP 3147385 A1		29-03-2017	CN 106170586 A	30-11-2016
			EP 3147385 A1	29-03-2017
			US 2016376713 A1	29-12-2016
			WO 2015178019 A1	26-11-2015

EP 0670915 B1		28-07-1999	AT 182635 T	15-08-1999
			AT 249019 T	15-09-2003
			AU 691792 B2	28-05-1998
			DE 69325817 T2	17-02-2000
			DE 69333191 T2	03-06-2004
			EP 0670915 A1	13-09-1995
			EP 0927857 A2	07-07-1999
			ES 2137349 T3	16-12-1999
			ES 2206832 T3	16-05-2004
			GR 3031665 T3	29-02-2000
			JP H08503738 A	23-04-1996
			KR 100312023 B1	24-04-2002
			US 5658448 A	19-08-1997
			US 5973825 A	26-10-1999
			WO 9412690 A1	09-06-1994
