

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 916 653**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 55418**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 D 69/02** (2006.01), C 25 B 1/12, 13/04, H 01 M 2/  
16, 8/12, C 01 B 3/56

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.06.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 05.12.08 Bulletin 08/49.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : AREVA NP Société par actions simpli-  
fiée — FR, SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNI-  
QUES — FR, ARMINES — FR et CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SALA BEATRICE, LACROIX OLIVIER,  
WILLEMIN STEPHANIE, RAHMOUNI KAMAL, TAKE-  
NOUTI HISASI, VAN DER LEE ARIE, COLOMBAN  
PHILIPPE, GOEURIOT PATRICE et BENJERIOU SED-  
JERARI BAROUDI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET CAMUS LEBKIRI.

⑤4 PROCÉDE D'OPTIMISATION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE D'UNE MEMBRANE CONDUCTRICE IONIQUE.

⑤7 La présente invention concerne un procédé d'opti-  
misation de la conductivité ionique d'une membrane conduc-  
trice ionique réalisée dans un matériau permettant  
l'insertion de vapeur d'eau dans la membrane. Ce procédé  
comporte les étapes suivantes :

- insertion sous pression d'un courant gazeux contenant  
de la vapeur d'eau dans la membrane,
- optimisation de ladite conductivité ionique, à une tem-  
pérature donnée, en fonction de la pression partielle de la-  
dite vapeur d'eau, ladite pression partielle étant supérieure  
ou égale à 1 bar.

L'invention trouve des applications particulièrement inté-  
ressantes dans les domaines de l'électrolyse de l'eau à hau-  
te température pour la production d'hydrogène, de  
l'obtention de piles à combustible hydrogène ou de la sépa-  
ration et purification de l'hydrogène.

FR 2 916 653 - A1



La présente invention concerne un procédé d'optimisation de la conductivité ionique d'une membrane conductrice ionique.

Les membranes céramiques conductrices ioniques font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches pour augmenter leurs performances ; elles trouvent des applications particulièrement intéressantes dans les domaines :

- de l'électrolyse de l'eau à haute température pour la production d'hydrogène,
- 10 - de l'obtention de piles à combustible hydrogène,
- de la séparation et purification de l'hydrogène et de ses isotopes par rapport à des produits carbonés.

L'hydrogène ( $H_2$ ) apparaît aujourd'hui comme un vecteur énergétique très intéressant, qui est appelé à prendre de plus en plus d'importance pour traiter entre autre les produits pétroliers, et qui pourrait, à terme, se substituer avantageusement au pétrole et aux énergies fossiles, dont les réserves vont fortement décroître dans les décennies à venir. Dans cette perspective, il est toutefois nécessaire de développer des procédés efficaces de préparation d'hydrogène.

20 Il a certes été décrit de nombreux procédés de synthèse d'hydrogène, à partir de différentes sources, mais nombre de ces procédés s'avèrent en fait mal adaptés à une production industrielle massive d'hydrogène.

Dans ce cadre, on peut par exemple citer la synthèse d'hydrogène à partir d'hydrocarbures. Un des problèmes majeurs de cette voie de synthèse est qu'elle engendre, à titre de sous-produit, des quantités importantes de gaz à effet de serre de type  $CO_2$ . En effet, actuellement pour produire 1 tonne d'hydrogène, 8 à 10 tonnes de  $CO_2$  sont libérées.

Il peut également être fait mention de procédés de conversions thermochimiques de l'eau en hydrogène, qui, pour la plupart, ne sont pas transposables à l'échelle industrielle. En particulier, la décomposition thermique directe de l'eau, qui nécessiterait des températures irréalistes de l'ordre de 3000 à 4000°K qui peuvent cependant être abaissée en présence de catalyseurs.

D'autres modes de décomposition thermo-chimique de l'eau à partir de catalyseurs soufrés, iodurés ou bromés nécessitent des températures plus faibles 850°C mais induisent des problèmes de corrosion sévères ce qui empêche leur industrialisation.

5 Une voie plus prometteuse pour la production industrielle d'hydrogène est la technique dite d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (dite EHT).

A l'heure actuelle, deux modes de réalisation sont présentés :

- 10 - l'électrolyse utilisant un électrolyte capable de conduire les ions  $O^{2-}$  et fonctionnant à des températures généralement comprises entre 750°C et 1000°C illustrée sur la figure 1,
- l'électrolyse utilisant un électrolyte capable de conduire les protons et fonctionnant à des températures généralement comprises entre 400°C et 800°C illustrée sur la figure 2. Un électrolyte donné peut-être un conducteur protonique ou ionique  $O^{2-}$  en fonction de la température.

15 La figure 1 représente de manière schématique un électrolyseur 1 comportant une membrane céramique 2 conductrice d'ions  $O^{2-}$  assurant la fonction d'électrolyte séparant une anode 3 et une cathode 4. On applique  
20 une différence de potentiel entre l'anode 3 et la cathode 4. La vapeur d'eau  $H_2O$  est réduite du côté de la cathode 4. La vapeur rentre à la cathode 4 et est dissociée pour former de l'hydrogène  $H_2$  à la surface de la cathode 4 et des ions  $O^{2-}$ . Les ions  $O^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte 2 pour former de l'oxygène  $O_2$  à la surface de l'anode 3, des électrons  $e^-$  étant libérés. On  
25 récupère en sortie de l'électrolyseur 1 d'un côté l'oxygène et de l'autre de l'hydrogène mélangé avec le reste de la vapeur d'eau.

La figure 2 représente de manière schématique un électrolyseur 10  
comportant une membrane céramique 11 conductrice de proton assurant la  
fonction d'électrolyte séparant une anode 12 et une cathode 13. On applique  
30 une différence de potentiel entre l'anode 12 et la cathode 13. La vapeur d'eau  $H_2O$  est électrolysée le long de l'électrolyte 11 du côté de l'anode 12. La vapeur rentre à l'anode 12 et est oxydée pour former de l'oxygène  $O_2$  et des ions  $H^+$ , cette réaction libérant des électrons  $e^-$ . Les ions  $H^+$  traversent

l'électrolyte 11 pour former de l'hydrogène  $H_2$  à la surface de la cathode 13. On récupère donc en sortie de l'électrolyseur 10 d'un côté de l'hydrogène et de l'autre de l'oxygène mélangé avec le reste de la vapeur d'eau.

5 L'électrolyse à conduction protonique telle que schématisée en figure 2 présente deux avantages incontestables par rapport à l'électrolyse à conduction  $O^{2-}$  :

- une température de fonctionnement plus basse permettant l'utilisation de matériaux de structure commerciaux sans problème de corrosion.
  - une production d'hydrogène de haute pureté, puisqu'on obtient
- 10 l'hydrogène à la cathode sans avoir besoin de le séparer de l'eau contrairement à l'électrolyse à conduction  $O^{2-}$

Ces deux avantages permettent de réduire le coût de production de l'hydrogène, grâce à une réduction du coût de l'installation.

15 Toutefois, ce type d'électrolyse est encore en cours d'étude au niveau laboratoire.

L'objectif des études mises en œuvre est d'obtenir le maximum de rendement pour la production d'hydrogène. Pour ce faire, il faut que la majorité du courant utilisé intervienne dans le processus faradique, c'est-à-dire soit utilisé pour la réduction de l'eau et en conséquence la production d'

20 l'hydrogène. C'est ainsi que la tension utilisée pour la polarisation doit être affectée au minimum par

- les surtensions aux électrodes
  - les résistances de contact au niveau des interfaces électrodes/électrolytes,
- 25 - la chute ohmique au sein des matériaux et en particulier à l'intérieur de l'électrolyte.

Dans ce contexte, la présente invention vise à fournir un procédé d'optimisation de la conductivité d'une membrane conductrice ionique permettant de limiter la chute ohmique au sein de ladite membrane qui peut

30 être utilisée en particulier en tant qu'électrolyte pour l'électrolyse de l'eau à haute température pour la production d'hydrogène mais également dans le cadre de l'obtention de piles à combustible à hydrogène ou de dispositifs de purification de l'hydrogène.

A cette fin, l'invention propose un procédé d'optimisation de la conductivité ionique d'une membrane conductrice ionique réalisée dans un matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

- 5
- insertion sous pression d'un courant gazeux contenant de la vapeur d'eau dans ladite membrane,
  - optimisation de ladite conductivité ionique, à une température donnée, en fonction de la pression partielle de ladite vapeur d'eau, ladite pression partielle étant supérieure ou égale à 1 bar.

10 De façon générale, on entend par conductivité ionique (à différencier de la conductivité électronique ou thermique), la conductivité assurée par le déplacement d'ions au sens large ; en d'autres termes, la conductivité ionique inclut la conductivité protonique (assurée par les protons  $H^+$  dits indifféremment par la suite « ions hydrogène  $H^+$  ») et/ou la conductivité assurée  
15 par les ions  $OH^-$  et/ou la conductivité assurée par les ions  $O^{2-}$ . Suivant la température, la conductivité est assurée par des types d'ions différents.

On entend par matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane, un matériau apte à assurer l'adsorption et/ou l'absorption de la vapeur d'eau dans la membrane.

20 On entend par courant gazeux contenant de la vapeur d'eau, un milieu comprenant de l'eau sous forme vapeur, éventuellement mélangé avec d'autres gaz. Ainsi, selon les cas, le terme « pression partielle » désignera soit la pression totale du courant gazeux dans le cas où ce dernier est constitué uniquement de vapeur d'eau ou la pression partielle de vapeur d'eau  
25 dans le cas où le courant gazeux comprend d'autres gaz que la vapeur d'eau.

Grâce à l'invention, on force la vapeur d'eau sous pression à rentrer dans la membrane et on utilise avantageusement cette pression pour obtenir la conductivité recherchée à une température donnée. Comme nous le verons dans la suite de la description en référence aux figures, la demande-  
30 resse a observé que l'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau entraîne une augmentation de la conductivité ionique de la membrane. Cette corrélation entre l'augmentation de pression partielle et l'augmentation de

conductivité permet de travailler avec des matériaux fonctionnant à plus basse température, la baisse de conductivité entraînée par un fonctionnement à plus basse température étant compensée par l'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau.

5 Le procédé selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles.

Préférentiellement, la pression partielle de vapeur d'eau est comprise entre 1 bar et 100 bars ; la pression partielle est de préférence supérieure  
10 ou égale à 15 bars.

Avantageusement, la température est supérieure à 400°C.

Avantageusement, la conductivité ionique est supérieure ou égale à  $10^{-3}$  S/cm.

Avantageusement, le matériau utilisé dans le cadre de l'invention est  
15 imperméable aux gaz O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

Avantageusement, le matériau utilisé dans le cadre de l'invention est un matériau ayant un taux de densification supérieur à 88% et de préférence supérieur ou égal à 98%. Il convient de trouver un bon compromis entre le  
20 taux de densification qui doit être le plus élevé possible (notamment pour la tenue mécanique des électrolytes et la perméation des gaz) et la capacité du matériau à permettre l'insertion d'eau. L'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau qui force la vapeur d'eau dans la membrane permet de compenser l'augmentation du taux de densification.

Selon un premier mode de réalisation particulièrement avantageux, le  
25 matériau permettant l'insertion d'eau est un oxyde lacunaire en atomes d'oxygène tel qu'une perovskite lacunaire en oxygène agissant comme conducteur protonique.

Avantageusement, l'oxyde lacunaire en atomes d'oxygène présente des écarts stœchiométriques et/ou est dopé.

30 En effet, la non-stœchiométrie et/ou le dopage permettent la création de lacunes en atomes d'oxygène. Ainsi, dans le cas de la conduction protonique, l'exposition sous pression d'une perovskite présentant des écarts stœchiométriques et/ou dopée (et donc déficiente en oxygène), à la vapeur

d'eau induit l'absorption de molécules d'eau dans la structure. Les molécules d'eau remplissent les lacunes en oxygène et se dissocient en 2 groupes hydroxyles selon la réaction :  $O_o^x + V_o^{\cdot} + H_2O \Leftrightarrow 2OH_o$

Les matériaux désignés sous le terme perovskite couvrent :

- 5 - les perovskites simples qui peuvent être représentées par une structure cubique telle qu'illustrée en figure 3; la formule chimique est  $ABO_3$ . Les degrés d'oxydation des éléments contenus dans les perovskites varient de +1 à +3 pour A, de +2 à +5 pour B comme le montre le tableau 1 ci-dessous.

Site Docaédrique A		Site Octaédrique B	
Na <sup>+</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Zr <sup>+4</sup>
K <sup>+</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Co <sup>+3</sup>	Ti <sup>+4</sup>
Rb <sup>+</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+3</sup>	Ce <sup>+4</sup>
Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ti <sup>+3</sup>	Th <sup>+4</sup>
Ca <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	V <sup>+3</sup>	Mn <sup>+4</sup>
Sr <sup>+2</sup>	La <sup>+3</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Ta <sup>+5</sup>
	Pr <sup>+3</sup>	Mn <sup>+3</sup>	W <sup>+5</sup>

10 **Tableau 1:** Eléments constitutifs d'une structure  $ABO_3$  en absence de dopant

Il est généralement admis que les degrés d'oxydation sont +2 pour A, +4 pour B et -2 pour O. Une autre forme commune des perovskites est orthorhombique. Cette structure dérive de la structure cubique par des effets de température. On retiendra 3 grandes familles ou l'élément B est tétravalent ;

15

- les perovskites de type cérates (où B=Ce) répondant à la formule générale  $ACeO_3$  ;
- les perovskites de type zirconates (où B=Zr) répondant à la formule générale  $AZrO_3$  ;
- les perovskites de type titanates (où B= Ti) répondant à la

20

formule générale  $ATiO_3$  ;

- on peut également citer les tantalates et les niobates.
- Hormis  $ABO_3$ , on peut trouver d'autres structures de perovskites. On peut citer notamment, des doubles perovskites  $A_2BB'O_6$  (avec B ayant un degré d'oxydation +3 et B' un degré d'oxydation +5) et des triples perovskites  $A_3BB'_2O_9$  (avec B ayant un degré d'oxydation +2 et B' un degré d'oxydation +5), dont la caractéristique est de contenir au niveau des sites B, des éléments de stœchiométrie différentes. Ces structures présentent des déviations par rapport aux perovskites simples du fait des écarts stœchiométriques. Ainsi, on pourra observer une modification de la géométrie des octaèdres  $BO_6$  ou encore voir apparaître la formation de lacunes en oxygène à cause de l'encombrement stérique. Ces modifications structurales pourront influencer la conduction protonique, notamment, si l'on regarde la faculté des ions hydrogènes sous forme  $H^+(H_2O)$  et  $OH^-$  à pouvoir migrer d'un réseau octaédrique à un autre.

Des perovskites peuvent être dopées soit en site A soit en site B par un élément désigné par D, avantageusement choisi parmi, les lanthanides Ln, ou certains métaux, les éléments alcalins ou alcalino-terreux.

Le dopant D est de préférence l'ytterbium (Yb) à son degré d'oxydation +III. En effet  $Yb^{3+}$  a la particularité de présenter un rayon ionique proche de celui de  $Zr^{4+}$ . L'ytterbium III se substitue de ce fait très efficacement au zirconium IV dans la structure de la perovskite, conduisant ainsi à la formation efficace de lacunes en oxygène.

Des perovskites non stœchiométriques adaptées à la mise en œuvre de l'invention répondent par exemple à la formule suivante :  $A_xB_yO_3$ , x et y étant deux nombres réels positifs et différents de 1

Avantageusement :

- A désigne un atome métallique à un état d'oxydation compris entre +I et +III, généralement à un état d'oxydation égal à +II, par exemple  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ou  $Sr^{2+}$ ,
- B désigne un atome métallique à un état d'oxydation compris entre +III à +V, généralement à un état d'oxydation égal à +IV, comme par exemple  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$

Par exemple, une perovskite adaptée à la mise en œuvre de l'invention répond à la formule  $\text{SrZr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  ou  $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ .

A titre d'exemple, d'autres perovskites bien adaptées dans le cadre de la présente invention, pourraient être citées, de façon non limitative :

- 5 - Les perovskites  $\text{SrZrO}_3$  dopées par une ou plusieurs terres rares, notamment par  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et/ou  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- Les perovskites de type  $\text{BaZrO}_3$  dopées au moins par une terre rare, notamment par  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- Les perovskites de type  $\text{CaZrO}_3$  dopées au moins par une terre rare, notamment par  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- 10 - Les perovskites  $\text{SrTiO}_3$  dopées par un ou plusieurs des éléments suivants, notamment par  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ;
- Les perovskites de type  $\text{BaTiO}_3$  dopées un ou plusieurs des éléments suivants, notamment par  $\text{Al}^{3+}$ ;
- 15 - Les perovskites de type  $\text{CaTiO}_3$  dopées un ou plusieurs des éléments suivants, notamment par  $\text{Al}^{3+}$ ;
- Les perovskites mixtes  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$  dopées par une ou plusieurs terres rares, notamment par  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- Les perovskites mixtes de type  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$  dopées au moins par une terre rare, notamment par  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- 20 - Les perovskites mixtes de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$  dopées au moins par une terre rare, notamment par  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- Les perovskites mixtes de type  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  dopées notamment par  $\text{Al}^{3+}$ ;
- 25 - Les perovskites mixtes de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  dopées notamment par  $\text{Al}^{3+}$ ;
- Les perovskites mixtes de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  dopées notamment par  $\text{Al}^{3+}$ .

On notera que d'autres matériaux que les perovskites non stœchiométriques et/ou dopés peuvent être utilisés en tant que matériau favorisant l'insertion d'eau et sa dissociation sous forme de protons et/ou d'hydroxydes; on peut citer par exemple des structures cristallographiques

telles que les structures fluorine, les structures pyrochlore  $A_2B_2X_7$ , les structure apatite  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , les structures oxyapatite  $Me_{10}(XO_4)_6O_2$  et les structures hydroxyapatite  $Me_{10}(XO_4)_6(OH)_2$ .

5 Ainsi, la structure pyrochlore formée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres ( $B_2X_6$ ) comporte des tunnels, des cages et des sites vacants en oxygène permettant la migration des ions issus de l'eau.

De même la structure hexagonale compacte formée de tétraèdres ( $XO_4$ ) des apatites induit la formation de tunnels qui permettent la mobilité des ions et des substitutions aisées. L'eau pénètre dans ces tunnels, et les  
10 protons peuvent y circuler. On notera que les apatites peuvent être des silicates.

D'autres familles de silicates sont également à prendre en considération :

- les aluminosilicates soit sous forme de phyllosilicates (clays) ou de  
15 zéolites. L'insertion d'éléments comme  $Al^{3+}$  dans le réseau de la silice  $Si^{4+}$ , fait que ce réseau est chargé négativement. Les cations s'insèrent dans ce réseau pour compenser la charge négative. Parmi ces cations, le proton est un très bon candidat. Les conductivités varient avec la teneur en eau et l'espacement entre les feuillets. Des ions  
20 comme l'ion ammonium  $NH_4^+$  stabilisent cette teneur en eau à haute température. D'ailleurs, les aluminosilicates gardent une forte teneur en eau à température élevée ( $300^\circ$  et  $400^\circ C$ ).
- les silicates greffés avec des oxoacides peuvent aussi donner de bons résultats.
- 25 - Les silicates greffés avec des phosphates donnent aussi des résultats intéressants même en milieu presque anhydre (20%  $H_2O$ ).

L'ensemble des composés utilisés comme conducteurs ioniques à haute température ou température intermédiaire sont de par leur structure en tunnel ou en feuillet et/ou par la présence de lacunes capables d'insérer  
30 de l'eau dont la taille moléculaire est faible.

La présente invention a également pour objet un premier dispositif d'électrolyse de production d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'il comporte :

- un électrolyte sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- une anode,
- 5 - une cathode,
- un générateur permettant d'appliquer une différence de potentiel entre ladite anode et ladite cathode,
- des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte via ladite anode.

10 La présente invention a également pour objet un second dispositif d'électrolyse de production d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'il comporte :

- un électrolyte sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- 15 - une anode,
- une cathode,
- un générateur permettant d'appliquer une différence de potentiel entre ladite anode et ladite cathode,
- 20 - des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte via ladite cathode.

La présente invention a également pour objet un premier dispositif de purification d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'il comporte :

- 25 - une membrane de filtration protonique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ladite membrane via l'alimentation, ladite pression de vapeur d'eau étant choisie de sorte que le potentiel de la sortie de perméat soit supérieur au potentiel du côté de l'alimentation.
- 30

La présente invention a également pour objet un second dispositif de purification (ou de pompage) d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'il comporte :

- une membrane de filtration protonique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- une anode,
- une cathode,
- 5 - un générateur permettant de polariser positivement ladite anode et négativement ladite cathode,
- des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ladite membrane via ladite cathode.

La présente invention a également pour objet une première pile à  
10 combustible hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'elle comporte :

- un électrolyte sous forme de membrane conductrice protonique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- 15 - une anode,
- une cathode,
- des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte via ladite anode, ladite pression de vapeur d'eau étant choisie de sorte que le potentiel de ladite cathode soit supérieur au  
20 potentiel de ladite anode.

La présente invention a également pour objet une seconde pile à combustible hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention caractérisé en ce qu'il comporte :

- un électrolyte sous forme de membrane conductrice ionique réalisée  
25 dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- une anode,
- une cathode,
- des moyens pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte via ladite cathode.  
30

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- les figures 1 et 2 sont des représentations schématiques simplifiées d'un électrolyseur,
- la figure 3 est une représentation d'une structure de perovskite simple  $ABO_3$ ,
- 5 - la figure 4 représente des résultats d'analyse thermogravimétrique réalisée sur différents échantillons de perovskite ;
- la figure 5 représente des résultats d'analyse thermogravimétrique en pression sur un échantillon présentant un taux de densification proche de 100 % ;
- 10 - les figures 6, 7 et 8 représentent une pluralité de diagrammes de Nyquist illustrant le rôle de la pression dans le procédé selon l'invention.
- la figure 9 représente une pluralité de courbes de conductivité en fonction de la température illustrant le rôle de la pression dans le procédé selon l'invention,
- 15 - les figures 10 et 11 représentent chacune de manière schématique et simplifiée un mode de réalisation d'un dispositif d'électrolyse mettant en œuvre le procédé selon l'invention,
- les figures 12 et 13 représentent chacune de manière schématique et simplifiée un mode de réalisation d'un dispositif de purification
- 20 d'hydrogène mettant en œuvre le procédé selon l'invention,
- les figures 14 et 15 représentent chacune de manière schématique et simplifiée un mode de réalisation d'une pile à combustible hydrogène mettant en œuvre le procédé selon l'invention.

25 Dans toutes les figures, les éléments communs portent les mêmes numéros de référence.

Les figures 1 à 3 ont été décrites précédemment en référence à l'état de la technique.

30 La figure 4 représente quatre analyses ATG-ATD (Analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermo-différentielle) a, b, c et d réalisées respectivement sur :

- a. une perovskite du type  $ABO_3$  hydratée avec une pression de vapeur d'eau de 15 bars à 200°C,
- b. une perovskite du type  $AB_{0,9}Ln_{0,1}O_{2,95}$  non hydratée à 200°C,

c. une perovskite du type  $AB_{0.9}Ln_{0.1}O_{2.95}$  hydratée avec une pression de vapeur d'eau de 15 bars sous atmosphère de  $N_2$  à  $200^\circ C$ ,

d. une perovskite du type  $AB_{0.9}Ln_{0.1}O_{2.95}$  hydratée avec une pression de vapeur de 15 bars sous atmosphère d' $O_2$  à  $200^\circ C$ ,

5 Une analyse ATG-ATD est une analyse qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

D'après les courbes a et b, on n'observe pas de perte de masse sur les perovskites qui sont :

- soit non dopées (cas a),
- 10 - soit non hydratées sous pression de vapeur d'eau (cas b).

D'après les courbes c et d, on observe quatre pertes de masses bien marquées en fonction de l'augmentation de la température. Les températures correspondant à ces quatre pertes de masse sont déterminées par les points d'inflexion des courbes c et d et valent respectivement environ 150, 350, 700 et  $800^\circ C$ . Les deux premières pertes de masse correspondent à la perte de molécules d'eau adsorbées à la surface des perovskites. Les troisième et quatrième pertes de masse d'environ 0.33% correspondent à la perte d'entités ioniques insérées et mobiles dans les perovskites telles que des ions  $H^+$  ou  $OH^-$ . Il est intéressant de constater qu'au-delà de  $800^\circ C$  on observe une reprise de masse sur la courbe d correspondant à l'échantillon sous  $O_2$ . Ce phénomène s'explique par le fait que les lacunes de la perovskite (déshydratée à  $800^\circ C$ ) sont à nouveau remplies par des ions oxyde  $O^{2-}$  ; on passe donc à une conduction assurée par les ions  $O^{2-}$ . Il convient de noter que les points d'inflexion dépendent bien entendu du matériau choisi et que la température de transition d'une conduction  $H^+$  ou  $OH^-$  à une conduction  $O^{2-}$  dépend de ce matériau.

On notera en outre que les perovskites analysées ici sont des perovskites présentant un taux de densification de 88%. Le taux de remplissage en eau pour les perovskites c et d est de 100%. Des analyses analogues effectuées sur des perovskites présentant un taux de densification de 98% indiquent un taux de remplissage en eau de 75%. On constate donc qu'une densification plus élevée (qui peut s'avérer intéressante pour la réalisation d'électrolyte) ralentit l'insertion d'eau dans la perovskite

(l'augmentation de la densification ne constitue cependant pas un obstacle à l'insertion d'eau).

En résumé, la figure 4 montre que :

- la conduction dans les perovskites :
  - 5 • est due à l'insertion d'eau et à la mobilité des ions ( $H^+$  et  $OH^-$  puis  $O^{2-}$  à plus haute température),
  - se réalise préférentiellement avec des perovskites dopées (ou éventuellement non stœchiométriques) de manière à former des lacunes dans la structure cristallographique.
- 10 - Une pression supérieure ou égale à 15 bars est nécessaire pour obtenir un taux de remplissage en eau de 100% dans une perovskite densifiée à 88% et un taux de remplissage en eau de 75% pour une perovskite densifiée à 98%.

La figure 5 représente une analyse ATD-ATG sur un échantillon présentant une densification proche de 100 %. Cette analyse montre qu'il faut 15 50 bars (pendant 36 heures) de pression pour atteindre 40% de remplissage des lacunes.

Le procédé selon l'invention vise à optimiser la conductivité de la membrane en utilisant avantageusement les conclusions précédentes et en 20 forçant la vapeur d'eau dans la membrane sous une certaine pression de manière à obtenir la conductivité recherchée à une température donnée.

La figure 6 représente différents diagrammes de Nyquist obtenus avec une pastille de perovskite  $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{2.95}$  densifiée à 88%, placée dans un four à 400°C sous balayage continu d'argon humidifié à une pression inférieure à 1 atm. Les différents diagrammes correspondent chacun à 25 une condition spécifique de durée pendant laquelle a eu lieu le balayage en argon : on passe ainsi d'un diagramme réalisée avec une pastille non hydratée (« dry » en anglais), i.e. avec une durée nulle de balayage en argon humidifiée à un diagramme réalisée sur une pastille avec une durée  $t=16h$  de balayage continu en argon humidifié. 30

Les différents diagrammes de Nyquist sont obtenus par une technique électrochimique de spectroscopie d'impédance de plus en plus utilisée dans l'étude des matériaux. Le principe de la spectroscopie d'impédance

repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse. Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance  $|Z|$  et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ . Lors des mesures, on balaye une gamme assez large de fréquences. Les résultats sont représentés sur un diagramme de Nyquist  $\text{Im}(Z)$  en fonction de  $\text{Re}(Z)$ . Les résultats expérimentaux sont corrélés à une modélisation de manière à vérifier leur validité.

10 On trouve également sur la figure 6 un agrandissement des diagrammes de Nyquist pour la partie réelle  $\text{Re}(Z)$  variant de 0 à 0.4 M $\Omega$ .

Chaque diagramme a sensiblement la forme d'un arc de cercle ; en première approximation (correspondant à une modélisation de la pastille selon un filtre RC parallèle), la résistance des pastilles est donnée par le diamètre du cercle correspondant. Dès lors, on observe une diminution de la résistance (et donc une augmentation de la conductivité) à mesure que le temps de balayage sous argon humidifié augmente.

La figure 7 représente différents diagrammes de Nyquist obtenus avec une pastille de perovskite  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  densifiée à 88%, donc identique à la pastille testée en figure 6, mais qui a été auparavant saturée d'eau dans un autoclave (pré-pressurisation sous 15 bars d'eau à 200°C). A nouveau, cette pastille est placée dans un four à 400°C sous balayage continu d'argon humidifié. Les différents diagrammes correspondent chacun à une condition spécifique de durée pendant laquelle a eu lieu le balayage en argon. On observe alors une diminution de la conductivité à mesure que le temps de balayage augmente. Ainsi, en dépit du balayage en argon humidifié, la conductivité diminue.

L'analyse des figures 6 et 7 tend à montrer que la perovskite se comporte comme une « éponge » : dans le cas de la figure 6, l'eau pénètre dans la pastille et la conductivité augmente avec le temps; dans le cas de la figure 7, l'eau quitte la pastille qui est déjà pré-pressurisée et la conductivité diminue avec le temps.

En résumé, les figures 6 et 7 montrent que :

- la conductivité augmente à mesure que l'insertion d'eau est réalisée (sous balayage d'argon à partir d'une pastille « sèche »),
- la réversibilité de l'insertion et de la désorption d'eau avec une pastille qui fonctionne comme une « éponge » entre un processus d'hydratation progressif (et d'augmentation de la conductivité) et un état de déshydratation progressif (et une diminution de la conductivité),
- pour avoir une bonne conductivité, il est nécessaire de forcer sous pression l'insertion d'eau dans la pastille.

5 La figure 8 représente différents diagrammes de Nyquist obtenus avec une pastille de perovskite de  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  sous différentes pressions (correspondant à des pressions de vapeur d'eau de 2, 5 et 10 bars). Les mesures sont faites à 400°C. On observe que la conductivité augmente avec la pression.

15 Ce comportement est confirmé par la figure 9 qui représente trois courbes de conductivité en fonction de la température obtenues sur une pastille de perovskite de  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  soumises à trois pressions différentes de vapeur d'eau, respectivement 2, 5 et 10 bars. La figure 9 illustre clairement l'augmentation de la conductivité avec la pression. On obtient  
 20 une conductivité de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm pour une pression de 10 bars à une température de 600°C. Pour obtenir une même conductivité à 5 bars, il faut une température d'environ 650°C ; à 2 bars, la température monte à 675 °C. Une nouvelle augmentation de la pression permet d'obtenir des conductivités supérieures ou égales à  $10^{-2}$  S/cm. Le même comportement a été ob-  
 25 servé avec d'autres perovskites comme  $\text{Ba Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$

En d'autres termes, pour obtenir une conductivité donnée, il est possible de travailler à plus basse température en augmentant la pression de vapeur d'eau dans la perovskite. Ce résultat présente un avantage considérable puisqu'il permet de s'affranchir de l'utilisation de matériaux fonctionnant à plus haute température.

30 L'augmentation de température entraîne une augmentation de la mobilité de l'espèce ionique assurant la conductivité mais a également pour

effet de déshydrater la perovskite. La déshydratation de la perovskite est compensée par le maintien sous pression d'eau de la perovskite.

Les figures 10 et 11 représentent chacune de manière schématique et simplifiée un mode de réalisation d'un dispositif d'électrolyse pour la production d'hydrogène, respectivement 20 et 30, mettant en œuvre le procédé selon l'invention.

Le dispositif d'électrolyse 20 de la figure 10 est sensiblement identique au dispositif 10 de la figure 2. Ainsi, ce dispositif 20 comporte :

- une membrane céramique 21 conductrice de proton réalisée dans un matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane et assurant la fonction d'électrolyte séparant,
- une anode 22,
- une cathode 23,
- un générateur 24 imposant une différence de potentiel entre l'anode 22 et la cathode 23.

La membrane à conduction protonique est réalisée dans un matériau favorisant l'insertion d'eau tel qu'un matériau perovskite dopé de formule générale  $AB_{1-x}D_xO_{3-x/2}$ . Les matériaux utilisés pour l'anode et la cathode sont des cermets (mélange de métal avec le matériau perovskite utilisé pour l'électrolyte). La membrane est de préférence imperméable aux gaz  $O_2$  et  $H_2$ .

Le dispositif 20 comporte en outre des moyens 25 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans la membrane 21 via l'anode 22, la pression de vapeur d'eau étant préférentiellement au moins supérieure à 15 bars, voire supérieure ou égale à 50 bars. Précisons que la pression totale imposée dans un compartiment devra être compensée dans l'autre compartiment de manière à avoir une différence de pression entre les deux compartiments de l'ordre de 10 bars pour éviter la rupture de la membrane. On peut ainsi sur la figure 10, augmenter la pression d' $H_2$

La température T1 de fonctionnement du dispositif 20 dépend du type de matériau utilisé pour la membrane 21 ; en tout état de cause, cette température est supérieure à 400°C et généralement inférieure à 650°C, voire

inférieure à 600°C. Cette température de fonctionnement correspond à une conduction assurée par des protons  $H^+$ .

La vapeur d'eau  $H_2O$  sous pression est oxydée à l'anode 22. La vapeur est dissociée pour former de l'oxygène  $O_2$  et des ions  $H^+$ , cette réaction libérant des électrons  $e^-$ . Les ions  $H^+$  traversent l'électrolyte 21 pour former de l'hydrogène  $H_2$  à la surface de la cathode 23.

La mise en œuvre du procédé selon l'invention permet d'augmenter notablement la conductivité des ions  $H^+$ .

Le dispositif d'électrolyse 30 de la figure 11 est de structure semblable à celle du dispositif 20 de la figure 8. Il comporte :

- une anode 32,
- une cathode 33,
- un électrolyte 31 sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans un matériau permettant l'insertion la vapeur d'eau dans la dite membrane,
- un générateur 34 assurant une différence de potentiel entre l'anode 32 et la cathode 33,
- des moyens 35 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans la membrane 31 via la cathode 33.

La température  $T_2$  de fonctionnement du dispositif 30 est supérieure à la température  $T_1$  de fonctionnement du dispositif 20 de la figure 10 ;  $T_2$  est généralement supérieure à 600°C et inférieure à 850°C et correspond à une conductivité assurée par les ions  $OH^-$ . A nouveau, l'injection de vapeur d'eau sous pression permet d'augmenter notablement la conductivité. L'injection se fait via les moyens 35 au niveau de la cathode 33. A la cathode 33, l'eau est réduite en captant des électrons pour former de l'hydrogène. Les ions  $OH^-$  traversent l'électrolyte 31 et sont oxydés à l'anode 32 pour former de l' $O_2$ , de l' $H_2O$  et des électrons. De la même manière que pour le dispositif 20 de la figure 10, il peut s'avérer nécessaire d'équilibrer les pressions.

Les figures 12 et 13 représentent chacune de manière schématique et simplifiée un mode de réalisation d'un dispositif de purification

d'hydrogène, respectivement 40 et 50, mettant en œuvre le procédé selon l'invention.

Le dispositif de purification 40 de la figure 12 comporte:

- 5 - une membrane de filtration protonique 41 réalisée dans un matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans la membrane,
- des moyens 45 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans la membrane 41 via une alimentation 42.

La membrane de filtration protonique 41 est réalisée dans un matériau constituant un mélange de métal et de perovskite.

10 On injecte du côté de l'alimentation 42 un mélange d'hydrogène  $H_2$  et d'impuretés (telles que des produits carbonés  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ) sous pression, la fonction du dispositif 40 étant de séparer l' $H_2$  des impuretés de manière à fournir du côté du perméat de l'hydrogène  $H_2$  pur. Seuls les protons  $H^+$  diffusent par gradient de concentration dans la membrane protonique 41 vers la

15 sortie de perméat 43. Le métal de la membrane permet de faire percoler des électrons vers la sortie de perméat 43 ; on observe alors une réduction des protons par les électrons au niveau de la sortie de perméat 43 de façon à récupérer de l'hydrogène pur.

Les moyens 45 permettent d'augmenter la conductivité protonique.

20 En revanche, la pression d'eau du côté anodique va avoir tendance à augmenter le potentiel  $E_1$  du côté de l'alimentation 42. Pour que le dispositif 40 fonctionne, il convient que le potentiel  $E_2$  coté perméat soit toujours supérieur au potentiel  $E_1$ . Dès lors, il convient de choisir la pression d'eau de sorte que le potentiel  $E_2$  soit toujours supérieur à  $E_1$ .

25 En figure 13, le dispositif de purification 50 comporte :

- une anode 52,
- une membrane de filtration protonique 51 réalisée dans un matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans la membrane,
- une cathode 53,
- 30 - des moyens 55 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans la membrane 51 via la cathode 53,
- un générateur 54 qui polarise positivement l'anode 52 et négativement la cathode 53.

On injecte du coté de l'anode 52 un mélange d'hydrogène  $H_2$  et d'impuretés non oxydées (telles que du méthane par exemple) sous pression, la fonction du dispositif étant de séparer l' $H_2$  des impuretés de manière à fournir du coté de la cathode 53 de l'hydrogène  $H_2$  pur. A nouveau, la pression d'eau permet d'augmenter la conductivité protonique. Il convient de noter que ce dispositif fonctionnera d'autant mieux que la pression d' $H_2$  du coté anodique est élevée. Par ailleurs, ce dispositif 50 peut également être utilisé en tant que pompe à hydrogène ; en d'autres termes, il peut servir à extraire de l'hydrogène d'un système (dans ce cas, l'hydrogène n'est pas nécessairement mélangé à des impuretés du coté anodique).

Les figures 14 et 15 représentent chacune de manière schématique et simplifiée un mode de réalisation d'une pile à combustible hydrogène, respectivement 60 et 70, mettant en œuvre le procédé selon l'invention.

En figure 14, la pile à combustible hydrogène 60 comporte :

- une anode 62,
- une cathode 63,
- un électrolyte 61 à conduction protonique réalisée dans un matériau permettant l'insertion la vapeur d'eau dans la membrane,
- des moyens 65 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans l'électrolyte 61 via l'anode 62.

Les électrodes 62 et 63 mettent en jeu des catalyseurs pour activer d'un coté, la réaction d'oxydation de l'hydrogène, et de l'autre coté, la réaction de réduction de l'oxygène. L'hydrogène introduit à l'anode 62 est dissocié en protons et en électrons. L'amélioration de l'insertion de protons dans la membrane 61 (et donc de la conductivité) est à nouveau assurée par les moyens 65 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans l'électrolyte 61 via l'anode 62. A la cathode 63, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau.

La pression d'eau du coté anodique va avoir tendance à augmenter le potentiel  $E_1$  du coté anodique. Pour que la pile 60 fonctionne, il convient que le potentiel  $E_2$  coté cathodique soit toujours supérieur au potentiel  $E_1$ . Dès lors, il convient de choisir la pression d'eau de sorte que le potentiel  $E_2$  soit

toujours supérieur à  $E_1$ . Les deux pressions d'eau peuvent être équivalentes.

La température  $T_1$  de fonctionnement de la pile 60 dépend du type de matériau utilisé pour la membrane 61 ; en tout état de cause, cette température est toujours supérieure à  $400^\circ\text{C}$  et généralement inférieure à  $650^\circ\text{C}$ , voire inférieure à  $600^\circ\text{C}$ . Cette température de fonctionnement correspond à une conduction assurée par des protons  $\text{H}^+$ .

En figure 15, la pile à combustible hydrogène 70 comporte :

- une anode 72,
- une cathode 73,
- un électrolyte 71 sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans un matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans la dite membrane,
- des moyens 75 permettant d'insérer sous pression de la vapeur d'eau dans l'électrolyte 71 via la cathode 73.

La température de fonctionnement  $T_2$  de la pile 70 est supérieure à la température  $T_1$  de la pile 60 de la figure 12 de sorte que la conductivité est assurée par la mobilité des ions  $\text{OH}^-$ : la conductivité est augmentée par l'injection sous pression de vapeur d'eau par les moyens 75. Les électrodes 72 et 73 mettent en jeu des catalyseurs pour activer du côté cathodique, la réaction :  $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$  et du côté anodique, la réaction :  $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ .

Contrairement à la pile 60, l'augmentation de la pression de vapeur d'eau n'est pas limitée par la différence de potentiel entre les deux électrodes et il est donc possible d'augmenter la pression sans limitation pour augmenter la conductivité.

Dans chacun des dispositifs décrits précédemment, il peut s'avérer nécessaire de contrebalancer la pression de vapeur d'eau pour éviter une rupture de la céramique. Cette contre-pression sera fonction de l'épaisseur de la membrane.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation qui vient d'être décrit.

Notamment, nous avons à plusieurs reprises parlé de pression de vapeur d'eau mais il convient de noter que lorsque la vapeur d'eau fait partie d'un mélange gazeux, il convient de parler de pression partielle de vapeur d'eau : c'est bien l'augmentation de pression partielle de vapeur d'eau qui permet d'augmenter la conductivité à une température donnée.

Par ailleurs, les applications décrites plus haut mettent en œuvre des températures supérieures ou égales à 400°C ; on notera cependant que la température de fonctionnement dépend du matériau utilisé. Ainsi, dans le cas des alumino silicates par exemple, la température de fonctionnement peut être inférieure à 400 °C (de l'ordre de 300 °C par exemple).

En outre, les exemples d'applications décrits plus haut mettent en œuvre une conduction du type  $H^+$  ou  $OH^-$ . Il convient toutefois de noter que le procédé selon l'invention peut également s'appliquer pour améliorer la conductivité assurée par des ions  $O^{2-}$  à plus haute température. Comme nous l'avons noté, la température de transition entre une conductivité de type  $H^+$  ou  $OH^-$  et une conductivité de type dépend du matériau choisi.

Enfin, on pourra remplacer tout moyen par un moyen équivalent.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé d'optimisation de la conductivité ionique d'une membrane conductrice ionique réalisée dans un matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane, ledit procédé comportant les étapes suivantes :
- 5
- insertion sous pression d'un courant gazeux contenant de la vapeur d'eau dans ladite membrane,
  - optimisation de ladite conductivité ionique, à une température donnée, en fonction de la pression partielle de ladite vapeur d'eau, ladite
- 10 pression partielle étant supérieure ou égale à 1 bar.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite pression partielle de vapeur d'eau est supérieure ou égale à 10 bars et inférieure ou égale à 100 bars.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
- 15 ce que ladite pression partielle de vapeur d'eau est supérieure ou égale à 15 bars.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite température est supérieure à 400°C.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en
- 20 ce que la conductivité ionique est supérieure ou égale à  $10^{-3}$  S/cm.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit matériau est imperméable aux gaz O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit matériau est un matériau ayant un taux de densification supérieur à 88%.
- 25
8. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit matériau a un taux de densification supérieur ou égal à 98%.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit matériau permettant l'insertion d'eau est un oxyde lacunaire en
- 30 atomes d'oxygène.
10. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit oxyde lacunaire en atomes d'oxygène présente des écarts stœchiomé-

triques et/ou est dopé de façon à permettre la création de lacunes d'oxygène.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 caractérisé en ce que ledit oxyde lacunaire en atomes d'oxygène est une perovskite

5 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ladite perovskite répond à la formule suivante :  $AB_{1-x}D_xO_{3-x/2}$  dans laquelle D désigne un élément dopant.

10 13. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'élément dopant D est choisi parmi, les lanthanides, les éléments alcalins ou alcalino-terreux.

14. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'élément dopant D est de préférence l'ytterbium Yb à son degré d'oxydation +III.

15 15. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que ladite perovskite est une perovskite non stœchiométrique répondant à la formule suivante :  $A_xB_yO_3$ , x et y étant deux nombres réels différents de 1.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que A désigne un atome métallique à un état d'oxydation compris entre +I et +III et B désigne un atome métallique à un état d'oxydation compris entre +II I à +V.

17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que A désigne un atome métallique à un état d'oxydation égal à +II tel que  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ou  $Sr^{2+}$  et B désigne un atome métallique à un état d'oxydation égal à +IV tel que  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$ .

25 18. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ladite perovskite répond à la formule  $SrZr_{0,9}Yb_{0,1}O_{2,95}$  ou  $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$

30 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que ledit matériau utilisé en tant que matériau permettant l'insertion d'eau possède une structure cristallographique choisie parmi les structures suivantes : fluorine, pyrochlore ou apatite.

20. Dispositif d'électrolyse (20) de production d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte :

- un électrolyte (21) sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane
  - une anode (22),
  - 5 - une cathode (23),
  - un générateur (24) permettant d'appliquer une différence de potentiel entre ladite anode (22) et ladite cathode (23),
  - des moyens (25) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte (21) via ladite anode (22).
- 10 21. Dispositif d'électrolyse (30) de production d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte :
- un électrolyte (31) sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau
  - 15 dans ladite membrane,
  - une anode (32),
  - une cathode (33),
  - un générateur (34) permettant d'appliquer une différence de potentiel entre ladite anode (32) et ladite cathode (33),
  - 20 - des moyens (35) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte (31) via ladite cathode (32).
22. Dispositif (40) de purification d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte :
- 25 - une membrane de filtration protonique (41) réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
  - des moyens (45) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ladite membrane (41) via l'alimentation (42), ladite pression de vapeur d'eau étant choisie de sorte que le potentiel (E2) de la sortie de perméat (43) soit supérieur au potentiel (E1) du côté de l'alimentation
  - 30 (42).

23. Dispositif (50) de purification ou de pompage d'hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte :

- 5 - une membrane de filtration protonique (51) réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- une anode (52),
- une cathode (53),
- un générateur (54) permettant de polariser positivement ladite anode (52) et négativement ladite cathode (53),
- 10 - des moyens (55) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ladite membrane (51) via ladite cathode (53).

24. Pile à combustible (60) hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'elle comporte :

- 15 - un électrolyte (61) sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- une anode (62),
- une cathode (63),
- 20 - des moyens (65) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte (61) via ladite anode (62), ladite pression de vapeur d'eau étant choisie de sorte que le potentiel (E2) de ladite cathode (63) soit supérieur au potentiel (E1) de ladite anode (62).

25. Pile à combustible (70) hydrogène pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte :

- un électrolyte (71) sous forme de membrane conductrice ionique réalisée dans ledit matériau permettant l'insertion de vapeur d'eau dans ladite membrane,
- 30 - une anode (72),
- une cathode (73),
- des moyens (75) pour l'insertion sous pression de vapeur d'eau dans ledit électrolyte (71) via ladite cathode (73).

1/6

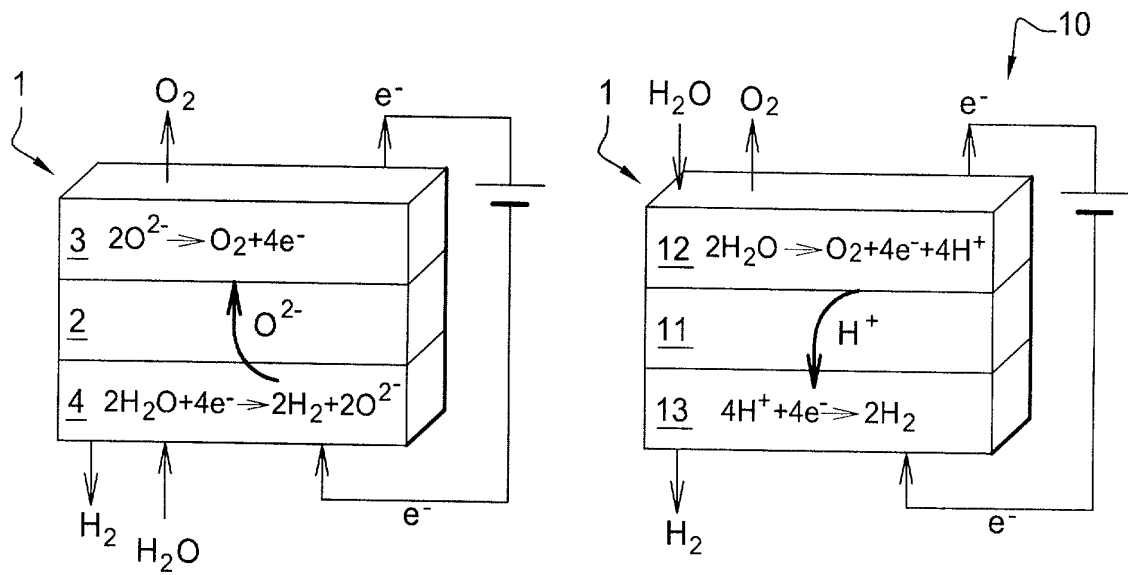


Fig. 1

Fig. 2

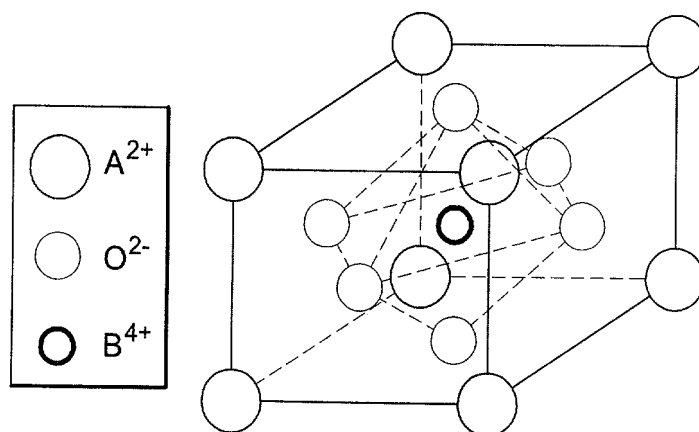


Fig. 3

2 / 6

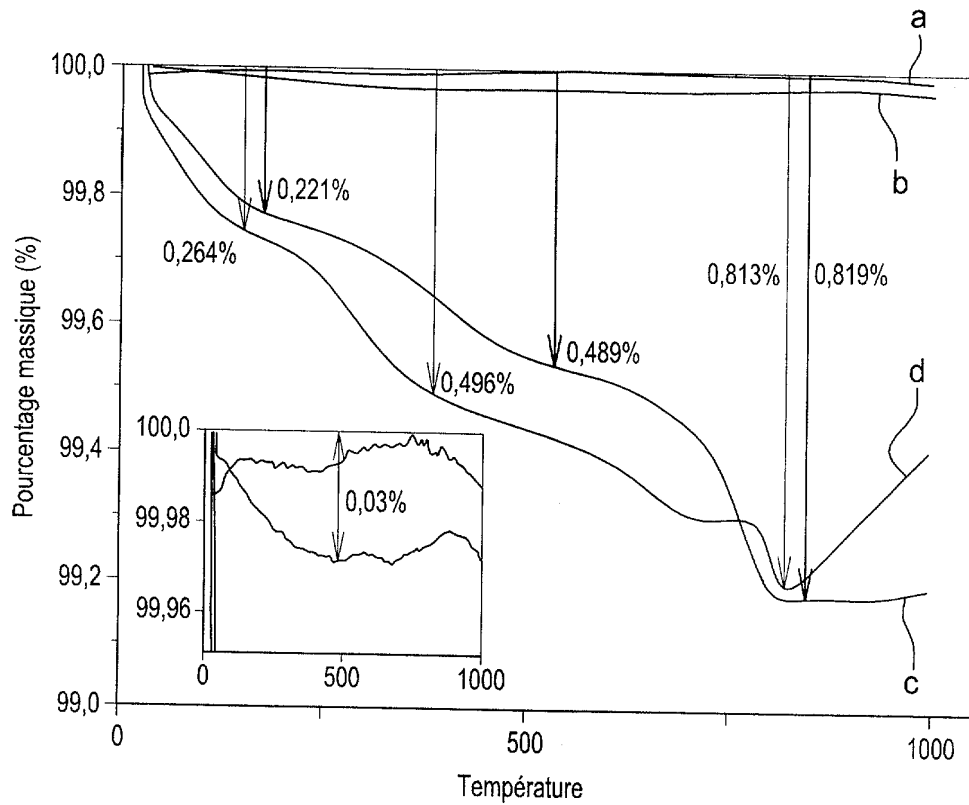


Fig. 4

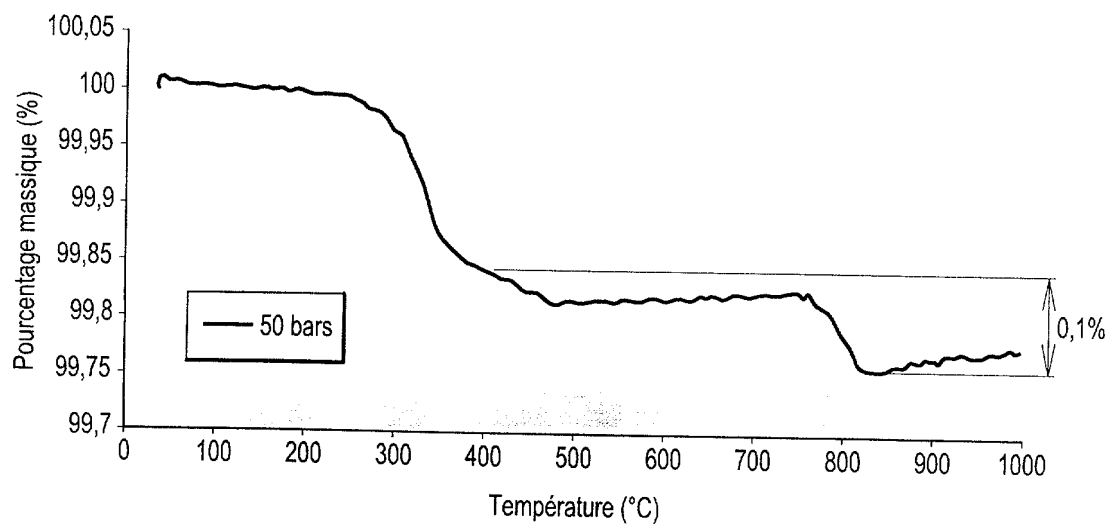
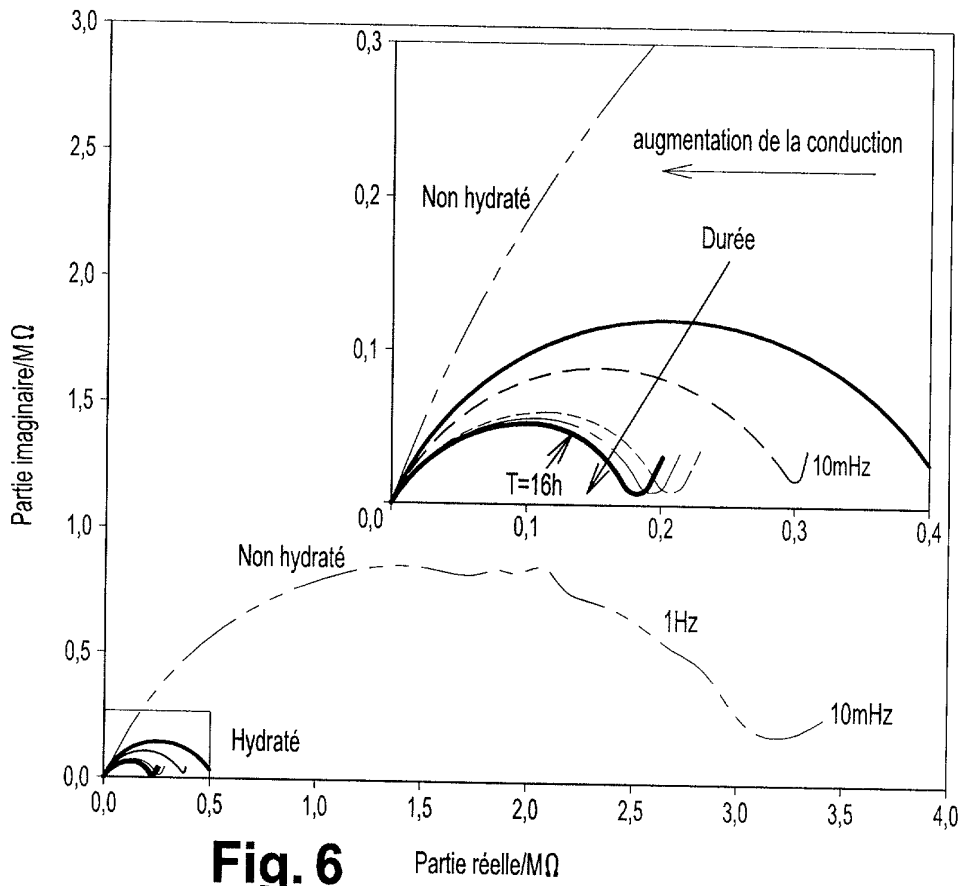
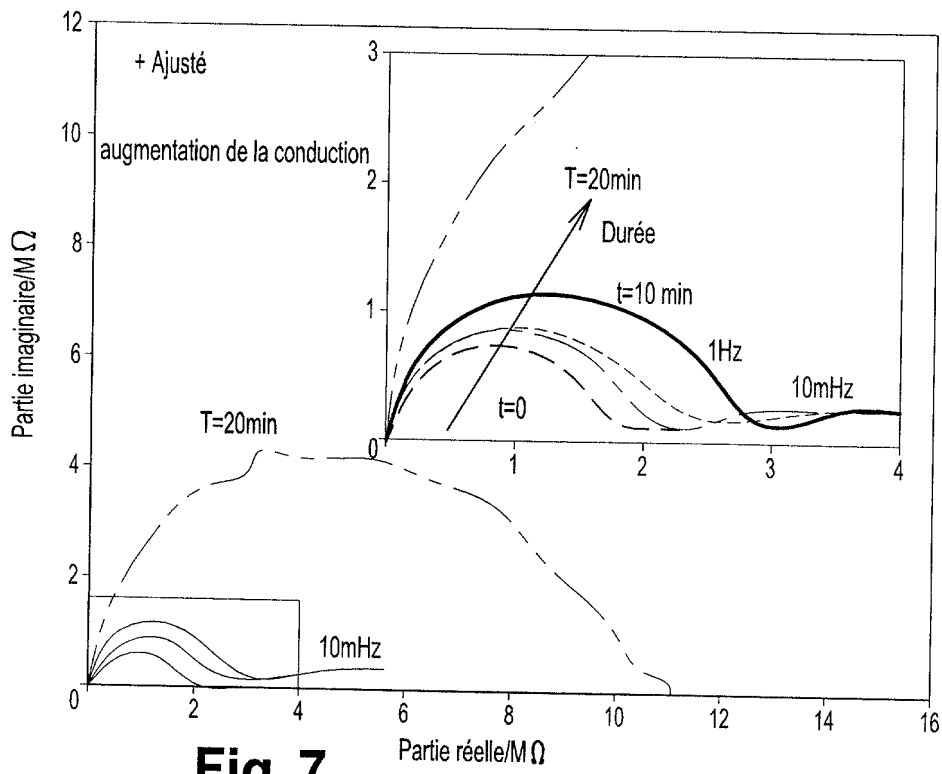


Fig. 5



**Fig. 6**



**Fig. 7**

4 / 6

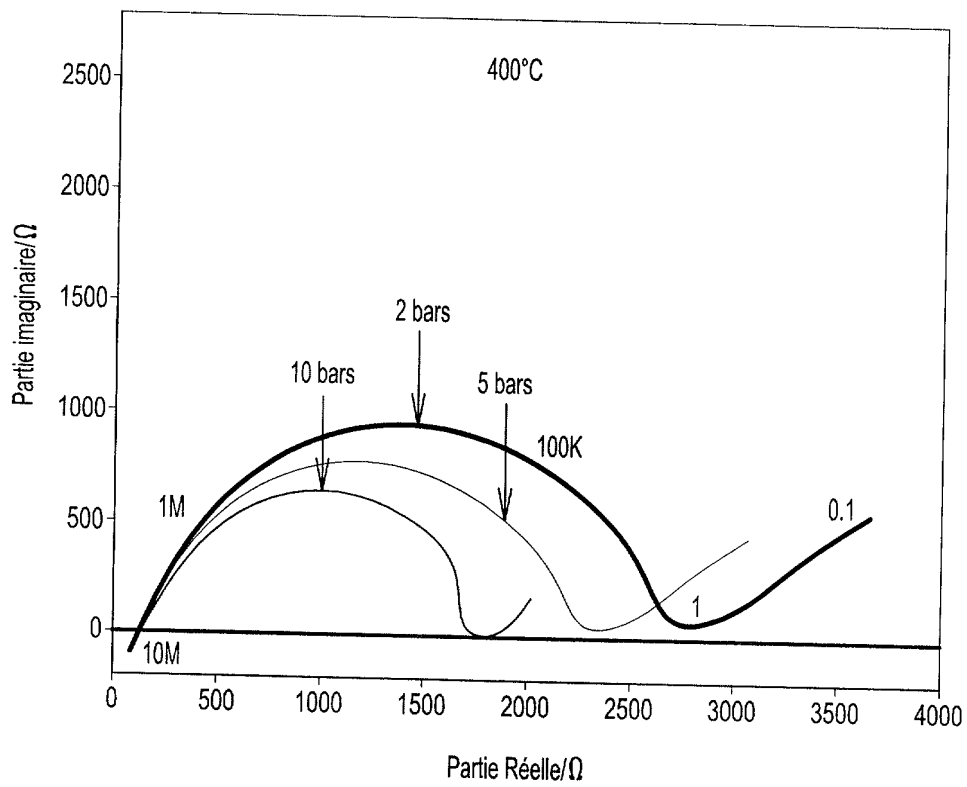


Fig. 8

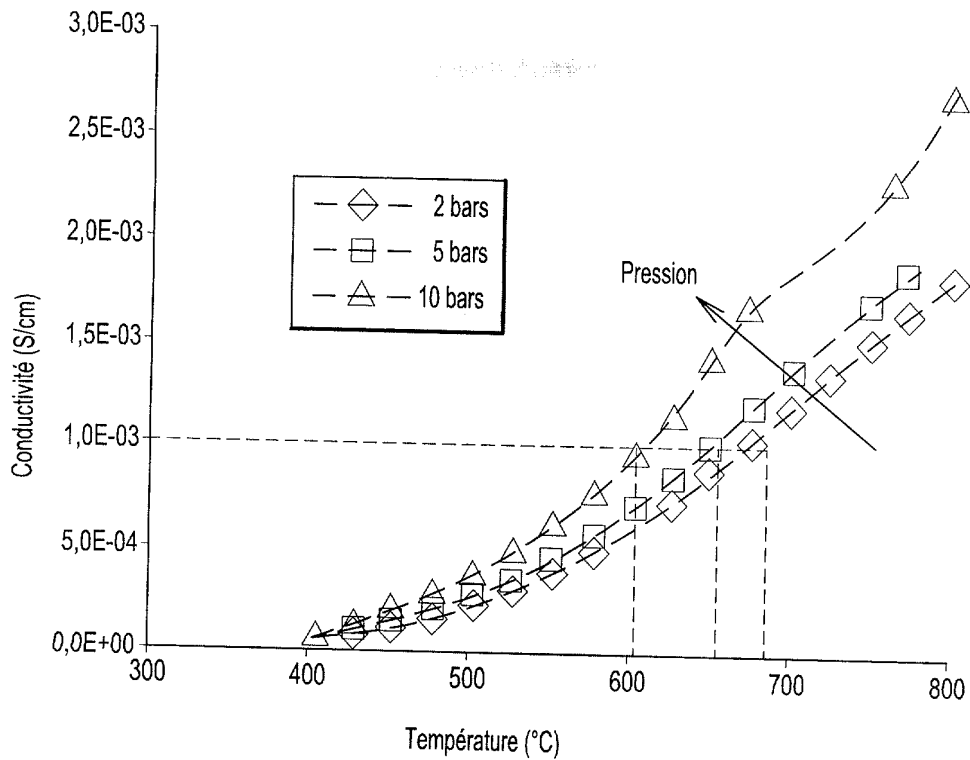


Fig. 9

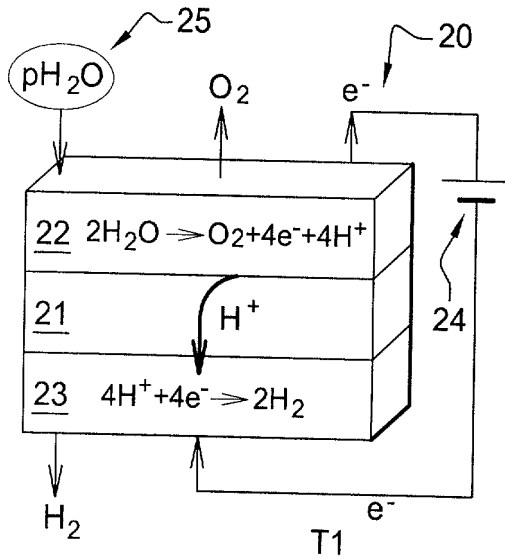


Fig. 10

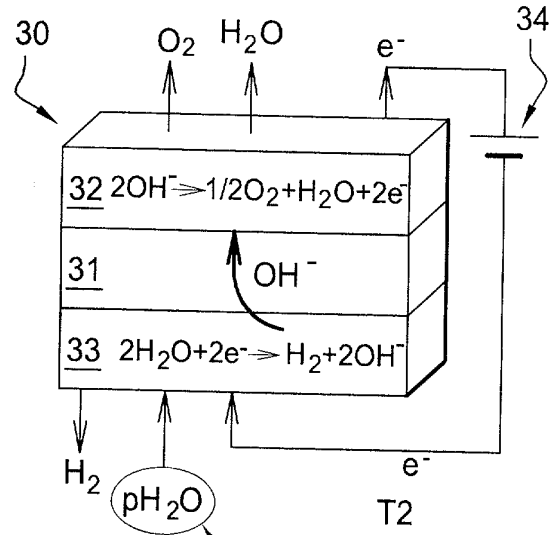


Fig. 11

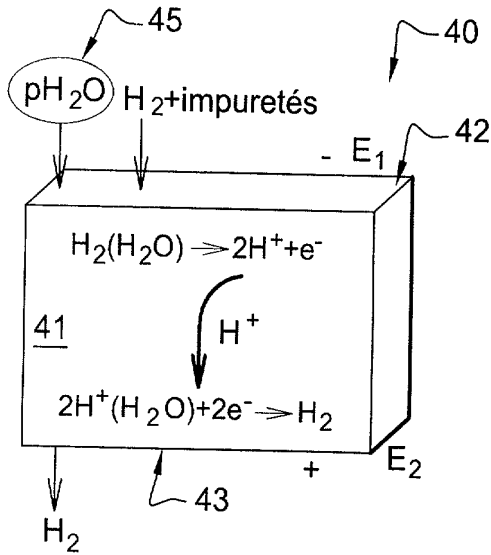


Fig. 12

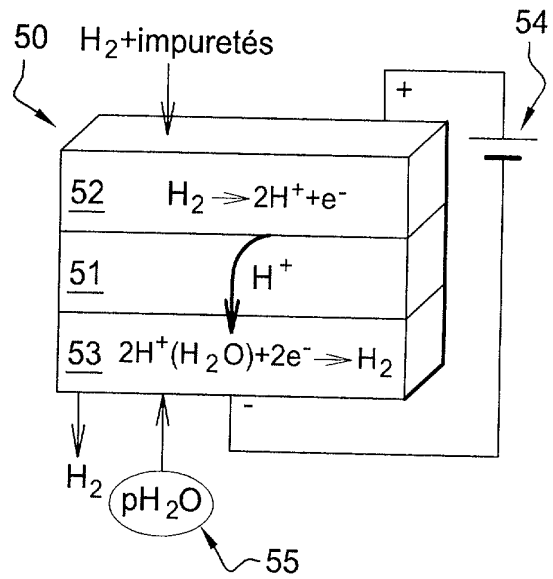


Fig. 13

6 / 6

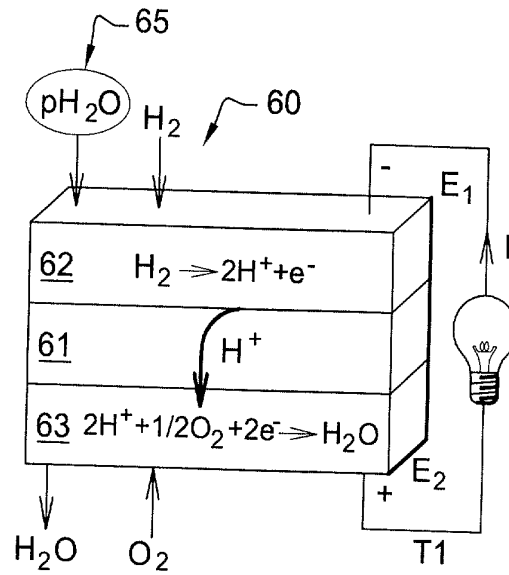


Fig. 14

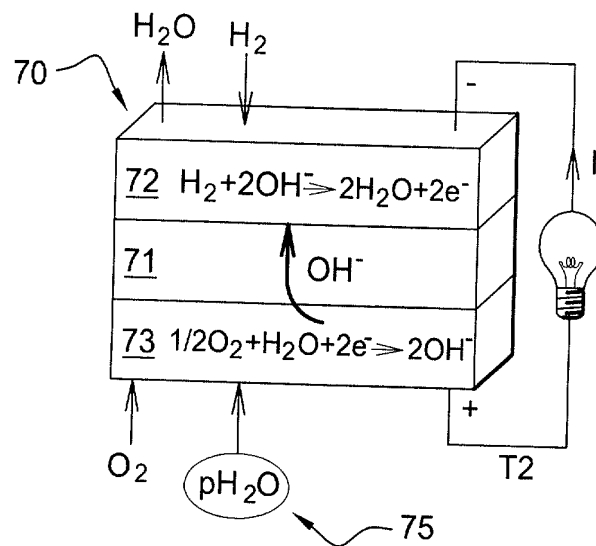


Fig. 15



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 693680  
FR 0755418

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		
X	EP 0 962 423 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 8 décembre 1999 (1999-12-08)  * alinéa [0007] * * alinéa [0024] - alinéa [0028]; figures 1,2,8; tableaux 1,2 * * alinéa [0036] - alinéa [0042] * * alinéas [0051], [0052] * * alinéa [0067] - alinéa [0070] * -----	1-4, 6-17, 19-25	B01D69/02 H01B1/08 C25B1/12 C25B13/04 H01M2/16 H01M8/12 C01B3/56
X	KOBAYASHI T ET AL: "Reduction of nitrogen oxide by a steam electrolysis cell using a proton conducting electrolyte" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 86-88, juillet 1996 (1996-07), pages 603-607, XP004070101 ISSN: 0167-2738 Section 2* figure 2 * -----	1,4,6, 9-18, 20-25	
X	IWAHARA H ET AL: "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production" PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL MEETING ON SOLID ELECTROLYTES - SOLID STATE IONICS AND GALVANIC CELLS 15-19 SEPT. 1980 TOKYO, JAPAN, vol. 3-4, 1981, pages 359-363, XP002465958 Solid State Ionics Netherlands ISSN: 0167-2738 Section 2* figure 1 * -----  -/--	1,4,6, 9-17, 20-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  H01M C25B B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 janvier 2008		Raimondi, Fabio	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 693680  
FR 0755418

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		
X	EP 0 964 466 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 15 décembre 1999 (1999-12-15)  * alinéa [0033] - alinéa [0036] * * alinéa [0065] - alinéa [0071] *	1,2,4-6, 9-13, 15-17, 20,21, 24,25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
L	US 5 733 435 A (PRASAD RAVI [US] ET AL) 31 mars 1998 (1998-03-31)  * tableau 2 *	1,2,4-6, 9-13, 15-17, 20,21, 24,25	
X	IWAHARA H ET AL: "High temperature type proton conductor based on SrCeO <sub>3</sub> and its application to solid electrolyte fuel cells" PROCEEDINGS OF THE 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE IONICS 4-8 JULY 1983 GRENOBLE, FRANCE, vol. 9-10, 1983, pages 1021-1025, XP002465959 Solid State Ionics Netherlands ISSN: 0167-2738 sections 2, 3.1* figures 1,2 *	20-25	
A	UCHIDA H ET AL: "Relation between proton and hole conduction in SrCeO <sub>3</sub> -based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures" Solid State Ionics Netherlands, vol. 11, no. 2, 1983, pages 117-124, XP002465960 ISSN: 0167-2738 * figure 5 *	1-25	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 janvier 2008		Raimondi, Fabio	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0755418 FA 693680**

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 24-01-2008

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
EP 0962423      A	08-12-1999	AU 3238099 A	16-12-1999
		BR 9901774 A	08-03-2000
		CA 2273633 A1	03-12-1999
		CN 1237533 A	08-12-1999
		ID 23706 A	11-05-2000
		JP 2000026102 A	25-01-2000
		KR 20000005650 A	25-01-2000
		NO 992657 A	06-12-1999
		US 6153163 A	28-11-2000
		ZA 9903722 A	02-12-1999
EP 0964466      A	15-12-1999	AU 750689 B2	25-07-2002
		AU 3238199 A	16-12-1999
		BR 9901777 A	04-01-2000
		CA 2273550 A1	03-12-1999
		CN 1239333 A	22-12-1999
		DE 69900079 D1	17-05-2001
		DE 69900079 T2	13-09-2001
		ES 2155726 T3	16-05-2001
		ID 23281 A	05-04-2000
		JP 3592581 B2	24-11-2004
		JP 2000003719 A	07-01-2000
		KR 20000005651 A	25-01-2000
		RU 99111591 A	20-05-2001
		US 6017646 A	25-01-2000
ZA 9903721 A	02-12-1999		
US 5733435      A	31-03-1998	BR 9601078 A	06-01-1998
		CA 2172301 A1	19-11-1996
		CN 1136467 A	27-11-1996
		EP 0743088 A2	20-11-1996
		JP 3210857 B2	25-09-2001
		JP 8309142 A	26-11-1996