

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 août 2017 (31.08.2017)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/144367 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
*C25B 1/10* (2006.01) *C25B 9/10* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2017/053651
- (22) Date de dépôt international :  
17 février 2017 (17.02.2017)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
2016/5124 23 février 2016 (23.02.2016) BE
- (71) Déposant : H2WIN S.A. [BE/BE]; Rue du Gendarme 4,  
1400 Nivelles (BE).
- (72) Inventeurs : LORGE, Philippe; Rue du Gendarme 4,  
1400 Nivelles (BE). REMACLE, Claire; Clos Robinson  
19, 4600 Visé (BE). GERIN, Stéphanie; Rue le Marais 76  
boîte A3, 4530 Villers le Bouillet (BE). JOB, Nathalie;  
Rue du Chêne 8, 4051 Vaux-sous-Chèvremont (BE).  
FRANCK, Fabrice; Boulevard d'Avroy 80, 4000 Liège

(BE). CALDARELLA, Giuseppe; Rue des Nations Unies  
104, 4430 Ans (BE). GHYSELS, Bart; Rue Alfred Ste-  
vens 84, 1020 Laeken (BE). GODAUX, Damien; Allée du  
Beau Vivier 44, 4100 Seraing (BE). CARDOL, Pierre;  
Rue de Liège 128, 4800 Verviers (BE).

(74) Mandataire : GEVERS PATENTS; Holidaystraat 5,  
1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,  
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,  
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : DEVICE FOR THE PRODUCTION OF GASEOUS HYDROGEN

(54) Titre : DISPOSITIF POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE GAZEUX

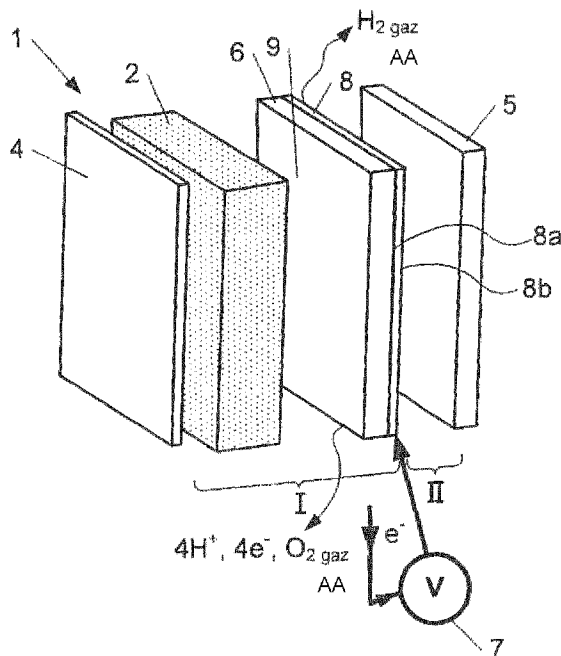


Fig. 5

AA gas

(57) Abstract : The invention relates to an aqueous-phase (2)-disso-  
ciation device (1) for producing gaseous hydrogen, said device com-  
prising: a first zone containing the aqueous phase, an electron capture  
means, a proton reduction means, and an energy source (7).

(57) Abrégé : Dispositif 1 de dissociation d'une phase aqueuse 2 pour  
produire de l'hydrogène gazeux, ledit dispositif comprenant: une pre-  
mière zone I contenant ladite phase aqueuse, un moyen de capture  
d'électrons, un moyen de réduction de protons, et une source énergé-  
tique 7.

WO 2017/144367 A1

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

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

### Dispositif pour la production d'hydrogène gazeux

La présente invention se rapporte à un dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux,

5 ledit dispositif comprenant :

- une première zone comprenant ladite phase aqueuse,
  - un moyen de capture d'électrons,
  - un moyen de réduction de protons, et
  - une source énergétique agencée pour appliquer un potentiel
- 10 énergétique, par exemple un potentiel électrique, entre ledit moyen de capture d'électrons et ledit moyen de réduction de protons pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse au niveau dudit moyen de capture d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons,

15 ledit moyen de réduction de protons étant agencé pour réaliser une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons afin de produire de l'hydrogène gazeux.

Par les termes « phase aqueuse », on entend, au sens de la présente invention, une phase contenant uniquement de l'eau ou une

20 phase contenant de l'eau et au moins un additif, par exemple un électrolyte (tampon) ou un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

Le développement de tels dispositifs a pour objectif premier de pouvoir fournir un vecteur d'énergie stockable au départ d'une source

25 énergétique, en particulier au départ d'une source énergétique électrique, ceci en essayant de minimiser au mieux l'apport énergétique, en particulier l'apport énergétique électrique, permettant le fonctionnement du dispositif.

Un tel dispositif est connu de l'état de la technique et est utilisé pour obtenir, au départ d'une source énergétique électrique et d'eau,

30 de l'hydrogène sous forme de gaz ( $H_2$  gaz). Plus particulièrement, un tel dispositif permet l'obtention d'hydrogène gazeux par réalisation (1) d'une

réaction d'oxydation d'une phase (solution) aqueuse donnant lieu à une libération d'oxygène gazeux ( $O_{2\text{ gaz}}$ ), d'électrons ( $e^-$ ) et de protons ( $H^+$ ) et (2) d'une réaction de réduction desdits protons ( $H^+$ ) par lesdits électrons ( $e^-$ ), cette réaction de réduction produisant de l'hydrogène sous forme de gaz

5 ( $H_{2\text{ gaz}}$ ).

Dans une telle cellule ou dispositif, l'oxydation de la phase (solution) aqueuse s'effectue typiquement au niveau d'une anode comprenant une interface électrochimique (par exemple en carbone) qui assure une dissociation des molécules d'eau sous l'effet de l'énergie

10 électrique apportée au dispositif via la source d'énergie électrique, c'est-à-dire sous l'effet de l'application d'un potentiel électrique entre ledit moyen de capture d'électrons et ledit moyen de réduction de protons.

Cette dissociation des molécules d'eau s'effectue selon la première réaction suivante :

15



où E correspond à l'énergie électrique appliquée au dispositif,  $H_2O$  est l'eau,  $H^+$  représente un proton et  $e^-$  représente un électron.

20

Selon cette première réaction, un apport suffisant en énergie électrique permet de produire, par dissociation de l'eau, de l'oxygène ( $O_{2\text{ gaz}}$ ), des protons ( $H^+$ ) et des électrons ( $e^-$ ). Eventuellement, les électrons ainsi obtenus par dissociation de l'eau vont être pris en charge, dans la solution aqueuse, par un médiateur (accepteur) d'électrons (par exemple

25 du 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone ou DCBQ) qui va leur faire gagner un moyen de capture d'électrons, c'est-à-dire une anode. Dès lors que l'anode est connectée électriquement à la cathode (c'est-à-dire à un moyen de réduction de protons) composée d'une interface électrochimique (par exemple en platine et/ou comprenant des enzymes de type hydrogénase),

30 les électrons vont gagner cette dernière. De leur côté, les protons vont gagner, par diffusion au travers de la phase aqueuse, la cathode

également. C'est au niveau de cette dernière que, finalement, les électrons et les protons obtenus par dissociation de l'eau sous l'effet du potentiel électrique appliqué, vont former de l'hydrogène gazeux au travers d'une réaction de réduction des protons selon la deuxième réaction suivante :



De l'hydrogène gazeux ( $\text{H}_2 \text{ gaz}$ ) est donc finalement obtenu et peut être extrait du dispositif en vue par exemple de son stockage.

Un tel dispositif est donc classiquement composé de deux électrodes, par exemple sous forme de grilles en platine et/ou en carbone, baignant dans une même solution aqueuse et reliées entre elles, par exemple par l'intermédiaire d'un potentiostat. Avec un tel dispositif de dissociation de l'eau actuellement connu où les électrodes se présentent par exemple sous forme de grilles généralement en platine et/ou en carbone, ce potentiostat (ou tout autre appareillage adéquat) doit impérativement fournir un potentiel énergétique important et non négligeable afin d'assurer une production d'hydrogène gazeux ( $\text{H}_2 \text{ gaz}$ ). Il apparaît en effet, qu'avec les dispositifs actuellement connus de l'état de la technique, un tel potentiel énergétique important est indispensablement requis pour permettre une production d'hydrogène gazeux. Plus particulièrement, un tel potentiel énergétique est indispensable pour permettre un transfert des électrons produits au niveau de l'anode jusqu'à la cathode et donc pour permettre, au niveau de cette dernière, la réduction des protons  $\text{H}^+$  en hydrogène gazeux, ceci par les électrons  $\text{e}^-$ .

Il s'avère en effet que les électrons issus de l'eau sont confrontés à une cascade de transmission et à diverses interfaces à franchir avant de pouvoir d'abord gagner l'anode puis ensuite la cathode, chacune de ces transmissions et chacune de ces interfaces consommant une certaine énergie des électrons.

De tout ceci, il ressort donc que, malheureusement, pour les dispositifs actuels, il est indispensable de fournir un potentiel énergétique important pour que les électrons puissent disposer d'une énergie suffisante

afin de surmonter toutes ces transmissions et toutes ces interfaces pour gagner la cathode (le moyen de réduction des protons) et y assurer la réduction des protons en hydrogène gazeux. Il en résulte que le bilan énergétique global et le rendement énergétique global de ces dispositifs ne  
5 sont pas optimaux.

Il existe donc un réel besoin de pouvoir procurer un dispositif pour la production d'hydrogène gazeux qui puisse minimiser l'apport énergétique, par exemple l'apport énergétique électrique, nécessaire ou qui puisse du moins réduire considérablement le potentiel énergétique requis  
10 pour obtenir une production d'hydrogène gazeux.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention, un dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux tel qu'indiqué au début, ledit dispositif étant caractérisé en ce que ledit moyen de réduction de protons est une interface  
15 échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et une face dorsale, seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

Par les termes « catalyseur » ou « système catalytique », on entend, au sens de la présente invention, tout agent ou tout ensemble d'agents permettant de catalyser une réaction d'oxydation et/ou de réduction.  
20

Par les termes « seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique », on entend, au sens de la présente invention, qu'uniquement la face dorsale de l'interface échangeuse de protons est dopée avec au moins un catalyseur et/ou avec au moins un système catalytique.  
25

Selon l'invention, l'interface (comme par exemple une membrane) échangeuse de protons, dénommée également membrane à électrolyte polymère (PEM), est une interface permettant la conduction  
30

protonique tout en ne laissant pas passer les gaz tels que le dioxygène ou le dihydrogène.

De façon surprenante, il a été montré, dans le cadre de la présente invention, qu'un tel dispositif dont le moyen de réduction de protons est une interface échangeuse de protons dont seule face dorsale comprend au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, permet de minimiser considérablement le potentiel énergétique, par exemple le potentiel électrique à appliquer au dispositif. En effet, il a été déterminé que le dispositif suivant l'invention permet de réduire de près d'un volt le potentiel énergétique à fournir au dispositif pour produire de l'hydrogène gazeux.

Plus particulièrement, il a été déterminé, dans le cadre de la présente invention, qu'un potentiel énergétique moindre doit être appliqué lorsque les protons gagnant l'interface échangeuse de protons sont pris en charge au niveau de la face frontale de cette dernière puis transportés au travers de cette interface échangeuse de protons de telle façon à gagner sa face dorsale où les protons sont directement réduits dès lors que seule la face dorsale de cette interface échangeuse de protons comprend au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

De préférence, selon l'invention, ledit moyen de capture d'électrons comprend ou non au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

Avantageusement, selon l'invention, ledit moyen de capture d'électrons est une interface échangeuse de protons ou une grille en carbone.

De préférence, selon l'invention, ledit au moins un catalyseur et/ou ledit au moins un système catalytique comprend des enzymes de type hydrogénase et/ou des particules de platine. Il a été déterminé que, outre un coût bien moindre par rapport au platine, des enzymes de type hydrogénase permettent de prendre en charge un nombre plus élevé d'électrons par unité de temps (par seconde) mais aussi de réduire quelque

peu le potentiel énergétique requis par le dispositif afin de produire de l'hydrogène gazeux. Les enzymes de type hydrogénase mentionnées plus haut peuvent être éventuellement obtenues par voie de synthèse plutôt que d'être extraites au départ d'organismes naturels.

5                   Avantageusement, selon l'invention, ladite interface échangeuse de protons constitue une séparation entre ladite première zone comprenant ladite phase aqueuse et une deuxième zone non aqueuse.

10                   Par les termes « deuxième zone non aqueuse », on entend par exemple, au sens de la présente invention, une zone comprenant une phase solide ou une phase liquide non aqueuse ou une zone sans phase liquide.

15                   De préférence, selon l'invention, ladite séparation est une séparation ne laissant pas passer ladite phase aqueuse ni les gaz (en particulier l'O<sub>2</sub>) tout en laissant passer les protons. Une telle séparation suivant l'invention permet, dans un mode de réalisation, d'assurer que la réaction de réduction ne s'effectue qu'au niveau d'une zone non aqueuse. Dans ce cas, la séparation (l'interface, par exemple sous la forme d'une membrane) présentant une face frontale et une face dorsale, il est prévu, 20 selon l'invention, que la face frontale soit en contact avec la phase aqueuse ou en contact direct avec l'anode et donc orientée du côté de la première zone aqueuse tandis qu'il est prévu que la face dorsale dopée avec un catalyseur (par exemple avec du carbone et/ou du platine) soit orientée du côté de la deuxième zone non aqueuse, la réaction de réduction des 25 protons par les électrons afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux s'effectuant uniquement au niveau de la face dorsale de l'interface (membrane) et donc uniquement du côté de la zone non aqueuse. Ceci est possible dès lors que, comme indiqué plus haut, la séparation (membrane) ne laisse pas passer la phase aqueuse mais laisse passer les protons vers la deuxième 30 zone non aqueuse, les protons étant réduits uniquement au niveau de la face dorsale de cette séparation (interface) et donc au niveau de la



deuxième zone non aqueuse. Dans le cadre de la présente invention, il a été déterminé qu'une réduction des protons au niveau d'une zone non aqueuse permet d'optimiser l'intensité (la grandeur / importance du courant) pour un même potentiel énergétique appliqué au système.

5                   Préférentiellement, selon l'invention, un moyen de contact est présent au niveau dudit moyen de capture d'électrons et/ou au niveau dudit moyen de réduction des protons. Par exemple, un tissu en carbone est prévu pour assurer un contact électrique optimal entre ledit moyen de capture d'électrons et ledit moyen de réduction des protons, ceci par  
10 l'intermédiaire par exemple d'un potentiostat.

De préférence, selon l'invention, ladite phase aqueuse est une phase contenant uniquement de l'eau ou une phase contenant de l'eau et au moins un additif, par exemple un électrolyte ou un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

15                   De préférence, selon l'invention, ladite phase aqueuse comprend en outre un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons. Eventuellement, ledit médiateur de transport d'électrons ou ledit accepteur d'électrons est sous forme de nanotubes de carbone (Carbon Nano-Tube) ou de ferricyanure.

20                   Avantageusement, selon l'invention, ladite phase aqueuse présente une valeur de pH comprise entre 0,1 et 10, de préférence une valeur de pH comprise entre 6 et 7.

De préférence, le dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'invention comprend  
25 en outre un dispositif additionnel de récupération et d'évacuation de gaz. Par exemple, ce dispositif peut se présenter sous la forme d'un dispositif assurant un flux azote au niveau de ladite deuxième zone non aqueuse, ceci afin de récupérer et d'évacuer les gaz présents dans ladite deuxième zone non aqueuse, notamment afin de récupérer et d'évacuer l'hydrogène  
30 gazeux produit par réduction des protons au niveau de cette deuxième zone non aqueuse.

De préférence, le dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'invention comprend en outre un dispositif additionnel de détection d'hydrogène gazeux.

D'autres formes de réalisation du dispositif suivant l'invention  
5 sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de production d'hydrogène gazeux avec un dispositif selon l'invention, au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 10 - une application d'un potentiel énergétique entre un moyen de capture d'électrons et une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et présentant une face dorsale comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, pour produire, au  
15 niveau dudit moyen de capture d'électrons, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse présente dans une première zone, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, et
- 20 - une capture desdits protons, au niveau de ladite interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et présentant une face dorsale comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, afin que lesdits protons soient réduits en hydrogène gazeux via une réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons au niveau de ladite face dorsale de ladite interface  
25 échangeuse de protons.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet une utilisation d'un dispositif selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une  
30 phase aqueuse et d'une source énergétique.

D'autres formes d'utilisation d'un dispositif selon l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en  
5 faisant référence aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue schématique éclatée d'un dispositif selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique, en l'occurrence au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique électrique.

10 La figure 2 est une vue schématique éclatée d'un autre dispositif selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique, en l'occurrence au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique électrique.

La figure 3 est un graphique reprenant les résultats enregistrés au travers de mesures d'ampéro-multivoltage (de 0,1V à 0,9V) pour les dispositifs suivant l'invention (comprenant une interface échangeuse de protons dopée - trait continu) illustrés aux figures 1 et 2, en comparaison avec un dispositif de l'état de la technique (comprenant une interface échangeuse de protons non dopée et une grille de platine - trait  
15 interrompu).

La figure 4 est un graphique comparant les résultats enregistrés au travers de mesures d'ampéro-multivoltage (de 0,1V à 0,9V) pour deux dispositifs différents suivant l'invention illustrés aux figures 1 (trait interrompu) ou 2 (trait continu) et comprenant une interface échangeuse de  
25 protons dopée.

La figure 5 est une vue schématique éclatée d'un autre dispositif selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique, en l'occurrence au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique électrique.

30 Sur les figures, les éléments identiques ou analogues portent les mêmes références.

La figure 1 illustre un dispositif 1 selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux ( $H_2$  gaz) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source énergétique électrique 7. Ce dispositif 1 comprend une paroi frontale 4 et une paroi dorsale 5, par exemple des parois 4, 5 en un polymère adéquat. Bien entendu, le dispositif 1 comprend également des parois supérieure et inférieure et des parois latérales de telle façon à former un dispositif (générateur) étanche.

Dans la phase aqueuse 2 baigne une anode 6 (par exemple une anode 6 en carbone) reliée par l'intermédiaire d'un potentiostat 7 (source énergétique électrique) à une interface sous la forme d'une membrane 8 échangeuse de protons présentant une face frontale 8a orientée vers ledit moyen de capture d'électrons 6 et présentant une face dorsale 8b comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, la membrane (interface) 8 baignant également dans la même phase aqueuse 2. Lors d'une application d'un potentiel électrique entre l'anode 6 et la membrane (interface) 8, l'anode 6 va être le siège d'une réaction d'oxydation de la phase aqueuse 2 afin d'y produire de l'oxygène gazeux ( $O_2$  gaz), des électrons ( $4 e^-$ ) et des protons libres ( $4 H^+$ ). Plus particulièrement, la membrane (interface) 8 présente une face frontale 8a en contact avec la phase aqueuse 2 et présente également une face dorsale 8b également en contact avec la phase aqueuse et étant dopée avec du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode. La réaction de réduction des protons ( $H^+$ ) par les électrons ( $e^-$ ) afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux ( $H_2$  gaz) s'effectue uniquement au niveau de la face dorsale 8b de la membrane (interface) 8.

Préférentiellement, la phase aqueuse 2 comprend un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons (par exemple de type DCBQ) prenant en charge ces derniers pour leur faire gagner l'anode 6 de telle sorte que, puisque cette dernière est connectée électriquement à la membrane (interface) 8 par l'intermédiaire d'un potentiostat 7, les électrons puissent gagner la membrane (interface) 8 et y

rejoindre les protons, lesquels auront également gagné la membrane (interface) 8 au travers de la phase aqueuse 2. Se réalise alors, au niveau de la face dorsale de la membrane (cathode) 8, une réaction de réduction des protons  $H^+$  par les électrons  $e^-$  de telle sorte à former de l'hydrogène gazeux ( $H_{2\text{ gaz}}$ ). Eventuellement, un tissu en carbone (Gaz Diffusion Layer – GDL) est placé sur la face dorsale 8b (orientée vers la paroi 5) de la membrane (interface) 8 (dopée et jouant le rôle de cathode) pour former une couche de contact électrique entre la membrane (cathode) 8 et le potentiostat 7.

La figure 2 illustre un dispositif 1 selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux ( $H_{2\text{ gaz}}$ ) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source d'énergie électrique 7. Ce dispositif 1 selon l'invention tel qu'illustré à la figure 2 présente une première zone I aqueuse et une deuxième zone II non aqueuse. Selon ce mode de réalisation, une membrane (interface) 8 de type PEM dopée avec du carbone et du platine constitue une séparation entre la première zone I aqueuse et la deuxième zone II non aqueuse. Le dopage de la membrane (interface) 8 avec du carbone et du platine permet à celle-ci de jouer le rôle de cathode. Cette séparation sous forme d'une membrane (interface) 8 ne laisse pas passer la phase aqueuse 2 ni les gaz mais laisse passer les protons ( $H^+$ ) depuis ladite zone I aqueuse vers ladite zone II non aqueuse. Plus particulièrement, cette membrane 8 (séparation) présente une face frontale 8a en contact avec la phase aqueuse 2 et donc orientée du côté de la première zone I aqueuse. Cette membrane (séparation) présente également une face dorsale 8b dopée avec du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode, cette face dorsale 8b étant orientée du côté de la deuxième zone II non aqueuse. Selon ce mode de réalisation, la réaction de réduction des protons ( $H^+$ ) par les électrons ( $e^-$ ) afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux ( $H_{2\text{ gaz}}$ ) s'effectue uniquement au niveau de la face dorsale 8b de la séparation (membrane) et donc uniquement du côté de la zone II non aqueuse. Eventuellement, un tissu en carbone (Gaz Diffusion

Layer – GDL) est placé sur la face dorsale 8b (orientée vers la paroi 5) de la membrane (interface) 8 (dopée et jouant le rôle de cathode) pour former une couche de contact électrique entre la membrane (cathode) 8 et le potentiostat 7.

5                    La figure 3 reprend les résultats enregistrés au travers de mesures d'ampéro-multivoltage (de 0,1V à 0,9V) pour les dispositifs selon l'invention illustrés aux figures 1 et 2 (courbe en trait continu - dispositifs suivant l'invention comprenant une membrane / interface dopée avec du platine), ces résultats étant comparés à ceux mesurés dans les mêmes  
10 conditions pour un dispositif de l'état de la technique comprenant une membrane non dopée et une grille en platine (courbe en trait interrompu - état de la technique). Comme on peut le constater, pour les dispositifs suivant l'invention, un courant est mesuré entre l'anode et la membrane (interface) (cathode) dès l'application d'un potentiel de 0,6V tandis que,  
15 pour un dispositif selon l'état de la technique, aucun courant n'est mesuré entre l'anode et la cathode (grille de platine), ceci même lors d'une application de potentiels supérieurs (par exemple de 0,9V). Par ailleurs, pour les dispositifs suivant l'invention, le courant mesuré augmente considérablement pour des potentiels appliqués de 0,7V, de 0,8V et 0,9V. Il  
20 ressort donc de ces essais comparatifs que les dispositifs selon l'invention dont le moyen de capture de protons est une interface échangeuse de protons, dont seule la face dorsale comprend au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, permet d'obtenir un rendement énergétique amélioré par rapport au dispositif connu de l'état de la  
25 technique.

                  Pour ces essais comparatifs, la phase aqueuse 2 comprenant du DCBQ (0,75 mM) et un tampon (NaCl 50 mM, MES 20 mM, MgCl 2mM). En outre, pour le mode de réalisation illustré à la figure 2, était présent lors des essais, un dispositif additionnel de récupération et  
30 d'évacuation de gaz présents dans la zone non aqueuse.

La figure 4 est un graphique comparant les résultats enregistrés au travers de mesures d'ampéro-multivoltage (de 0,1V à 0,9V) pour les dispositifs suivant l'invention illustrés aux figures 1 (trait interrompu) ou 2 (trait continu). Pour chacun de ces modes de réalisation illustrés aux figures 1 ou 2, une interface échangeuse de protons (membrane PEM) dopée avec du platine joue le rôle de cathode. Comme il ressort de ce graphique, l'intensité du courant ( $\mu\text{A}$ ) est plus importante, pour un même potentiel appliqué au système, lorsque ce dernier comprend une interface échangeuse de protons séparant une première zone aqueuse d'une deuxième zone non aqueuse (mode de réalisation de la figure 2). Sur ce graphique, ce mode de réalisation de la figure 2 est comparé à un dispositif selon la figure 1 où n'est pas présente une zone non aqueuse. Comme illustré, le mode de réalisation selon l'invention illustré à la figure 2 présentant une zone non aqueuse où a lieu la réaction de réduction des protons permet d'optimiser l'intensité de courant, ce qui implique une production d' $\text{H}_2$  gaz plus importante, ceci pour une application d'un potentiel énergétique identique et prédéterminé, en comparaison avec un dispositif selon l'invention ne comprenant pas de zone aqueuse.

La figure 5 est une vue schématique d'un autre dispositif selon l'invention pour produire de l'hydrogène gazeux ( $\text{H}_2$  gaz) au départ d'une phase aqueuse 2 et d'une source énergétique électrique 7. Ce dispositif 1 est identique à celui illustré à la figure 2, à la différence que la membrane (interface) 8 est accolée à la face dorsale de l'anode 6. La membrane (interface) 8 constitue une séparation entre la première zone I aqueuse et la deuxième zone II non aqueuse et est dopée avec du carbone et du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode. Cette séparation sous forme d'une membrane 8 ne laisse pas passer la phase aqueuse 2 ni les gaz (en particulier l' $\text{O}_2$ ) mais laisse passer les protons ( $\text{H}^+$ ). Plus particulièrement, cette membrane (interface) 8 présente une face frontale 8a en contact direct avec l'anode 6 (par accollement contre la face dorsale de l'anode 6), cette face frontale 8a étant orientée du côté de la

première zone I aqueuse. Cette membrane (interface) 8 présente également une face dorsale 8b dopée avec du platine de telle façon à pouvoir jouer le rôle de cathode, cette face dorsale 8b étant orientée du côté de la deuxième zone II non aqueuse. La réaction de réduction des protons ( $H^+$ ) par les électrons ( $e^-$ ) afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux ( $H_2$  gaz) s'effectue uniquement dans cette zone II non aqueuse au niveau de la face dorsale de la membrane 8. Eventuellement, un tissu en carbone (Gaz Diffusion Layer – GDL) est placé sur la face dorsale (orientée vers la paroi 5) de la membrane (interface ou séparation) 8 (dopée et jouant le rôle de cathode) pour former une couche de contact électrique entre la membrane (cathode) 8 et le potentiostat 7.

Selon ce mode de réalisation suivant l'invention illustré à la figure 5, la réaction de réduction s'effectue dans la zone II non aqueuse mais, en plus, les protons obtenus dans la phase aqueuse via la réaction d'oxydation sont directement pris en charge par la membrane (interface) 8 sans avoir à traverser une phase aqueuse comme c'est le cas pour le mode de réalisation selon l'invention illustré à la figure 2. Ici, les protons ne se retrouvent pas dans une phase aqueuse à nouveau : ils sont pris en charge directement par la membrane (interface) 8 qui joue le rôle de cathode dans la zone II non aqueuse.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.



## REVENDICATIONS

1. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux, ledit dispositif comprenant :

- 5
- une première zone comprenant ladite phase aqueuse,
  - un moyen de capture d'électrons,
  - un moyen de réduction de protons, et
  - une source énergétique agencée pour appliquer un potentiel énergétique, par exemple un potentiel électrique, entre ledit moyen
- 10 de capture d'électrons et ledit moyen de réduction de protons pour produire, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse au niveau dudit moyen de capture d'électrons, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons,
- ledit moyen de réduction de protons étant agencé pour réaliser une
- 15 réaction de réduction desdits protons par lesdits électrons afin de produire de l'hydrogène gazeux,
- ledit dispositif étant caractérisé en ce que ledit moyen de réduction de protons est une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et une face
- 20 dorsale, seule ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

2. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon la revendication 1, caractérisé en

25 ce que ledit moyen de capture d'électrons comprend ou non au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique.

3. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit moyen de capture d'électrons est une

30 interface échangeuse de protons ou une grille en carbone.

4. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit au moins un catalyseur et/ou ledit au moins un système catalytique comprend des enzymes de type hydrogénase et/ou des particules de platine.

5. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite interface échangeuse de protons constitue une séparation entre ladite première zone comprenant ladite phase aqueuse et une deuxième zone non aqueuse.

6. Dispositif photo-catalytique de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite séparation est une séparation ne laissant pas passer ladite phase aqueuse ni les gaz tout en laissant passer les protons.

7. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'un moyen de contact est présent au niveau dudit moyen de capture d'électrons et/ou au niveau dudit moyen de réduction des protons.

8. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse est une phase contenant uniquement de l'eau ou une phase contenant de l'eau et au moins un additif, par exemple un électrolyte ou un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

9. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse comprend en outre un médiateur de transport d'électrons ou un accepteur d'électrons.

10. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse présente une valeur de pH comprise entre 0,1 et 10, de préférence une valeur de pH comprise entre 6 et 7.

11. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un dispositif additionnel de récupération et d'évacuation de gaz.

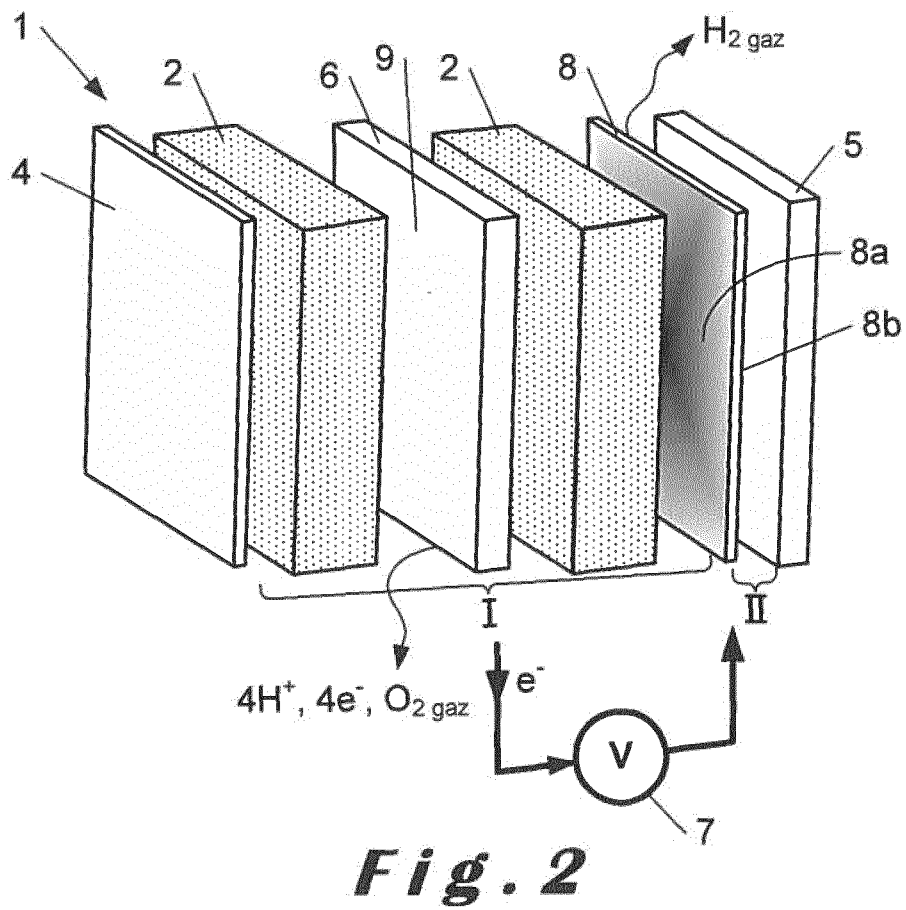
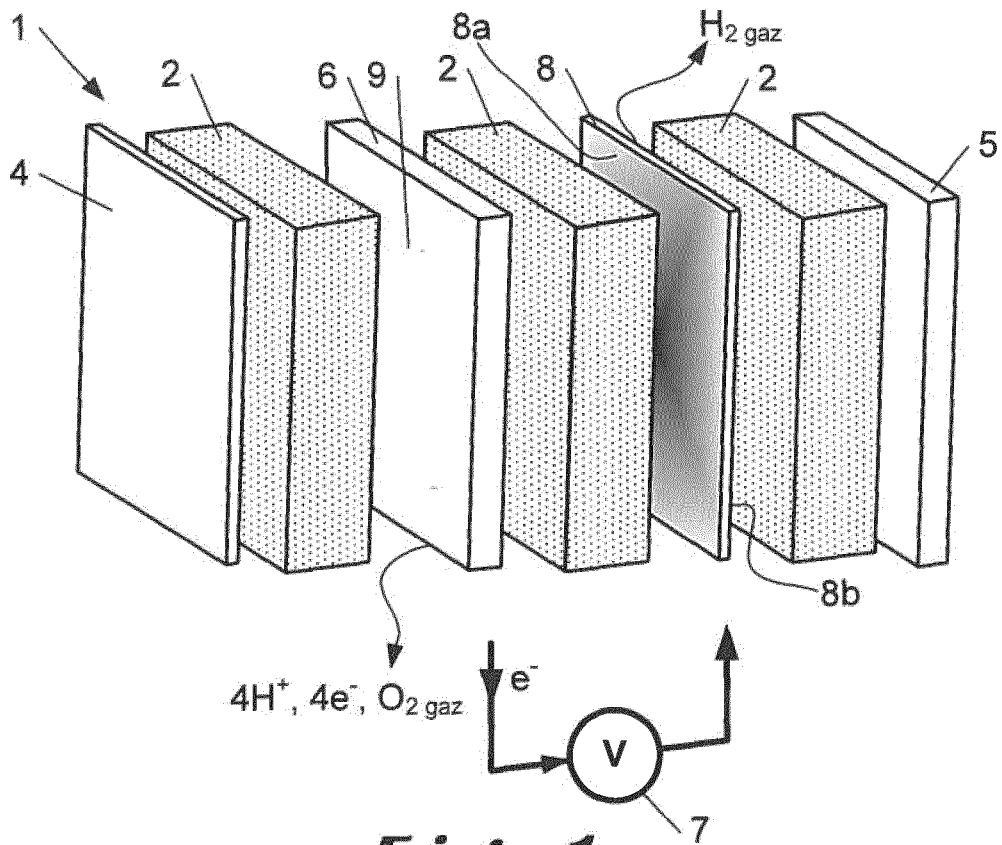
12. Dispositif de dissociation d'une phase aqueuse pour produire de l'hydrogène gazeux selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un dispositif additionnel de détection d'hydrogène gazeux.

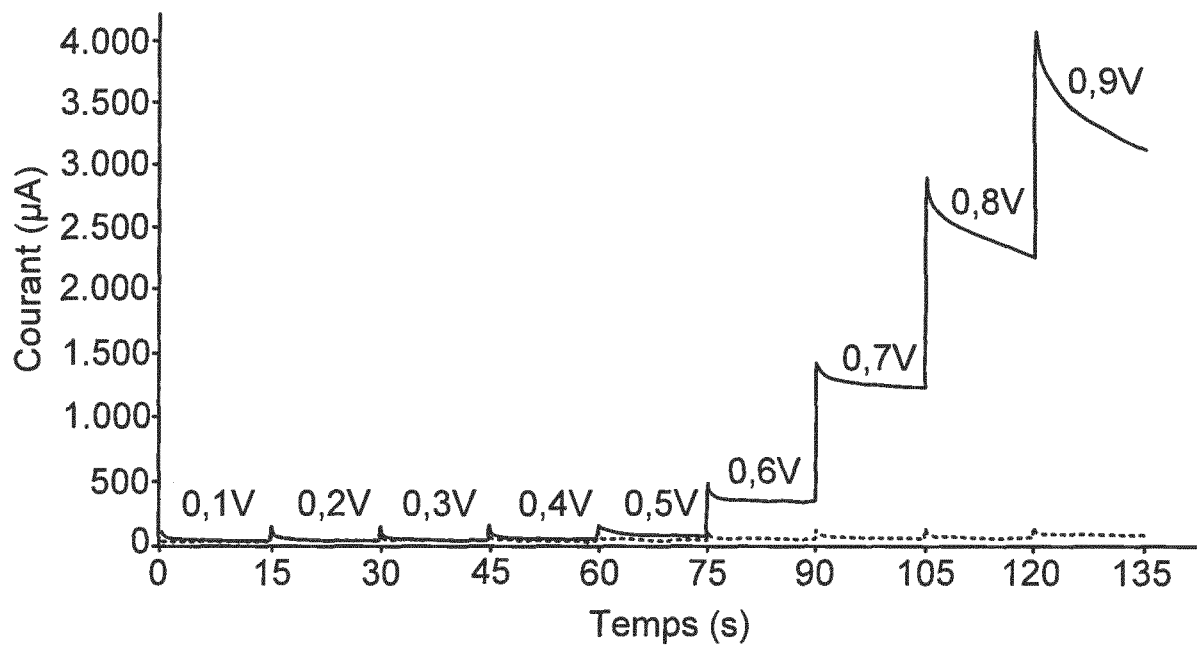
13. Procédé de production d'hydrogène gazeux avec un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, au départ d'une phase aqueuse et d'une source énergétique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une application d'un potentiel énergétique entre un moyen de capture d'électrons et une interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et présentant une face dorsale comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, pour produire, au niveau dudit moyen de capture d'électrons, via une réaction d'oxydation de ladite phase aqueuse présente dans une première zone, de l'oxygène gazeux, des électrons et des protons, et
- une capture desdits protons, au niveau de ladite interface échangeuse de protons présentant une face frontale orientée vers ledit moyen de capture d'électrons et présentant une face dorsale comprenant au moins un catalyseur et/ou au moins un système catalytique, afin que lesdits protons soient réduits en hydrogène gazeux via une réaction de réduction desdits protons par lesdits

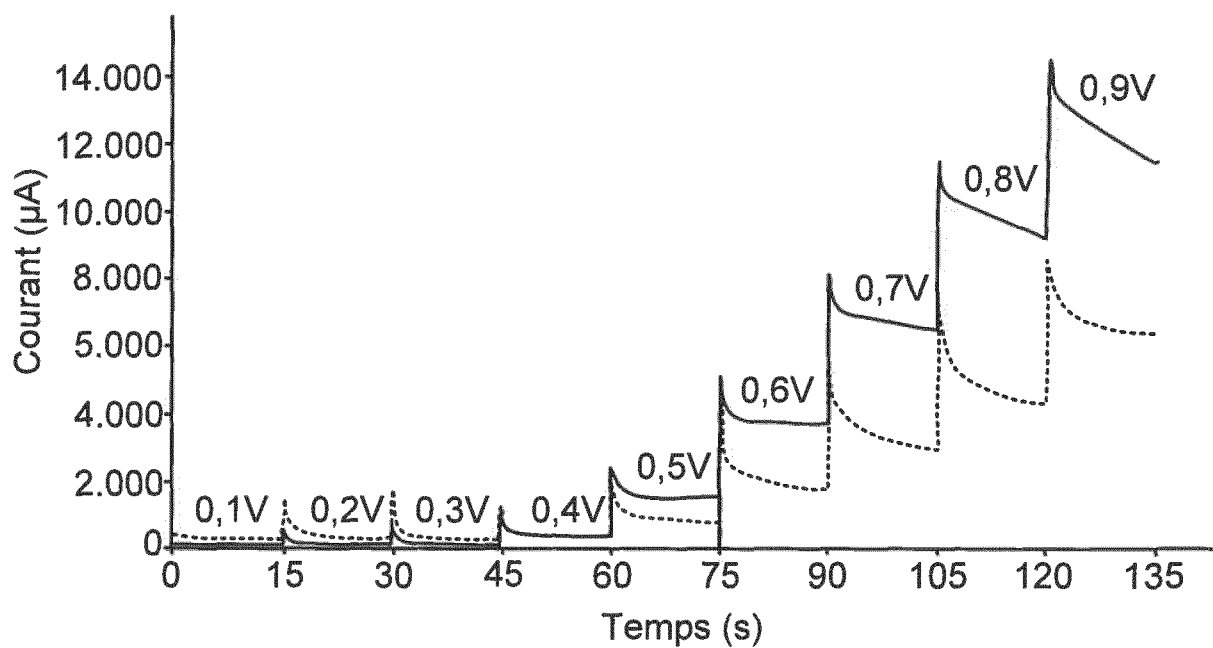
électrons au niveau de ladite face dorsale de ladite interface échangeuse de protons.

14. Utilisation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour produire de l'hydrogène gazeux au départ
- 5 d'une phase aqueuse et d'une source énergétique.

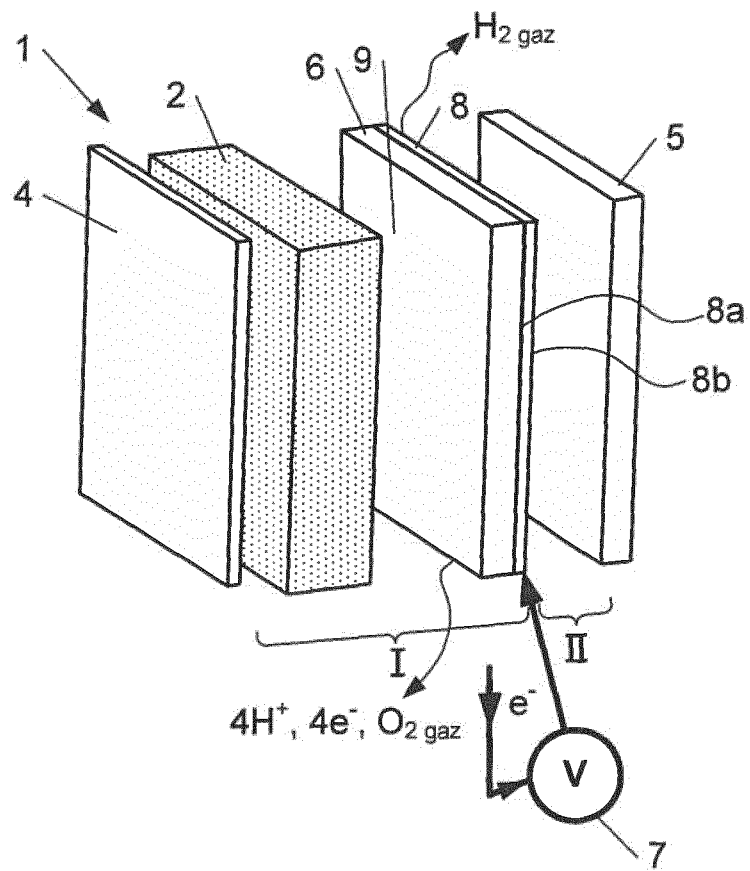




**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/053651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C25B1/10 C25B9/10  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C25B  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/240368 A1 (IACOPETTI LUCIANO [IT] ET AL) 27 August 2015 (2015-08-27)	1,2,4,5,7,8,10,11,13,14
Y	abstract paragraphs [0006], [0007] paragraph [0017]; figure 1 claims 1,5,6-10	3,4,6,9,12
Y	US 2013/256152 A1 (CREETH ANDREW MARTIN [GB]) 3 October 2013 (2013-10-03) paragraphs [0004] - [0008] paragraphs [0012] - [0019] paragraphs [0035] - [0038] paragraph [0028]	3,9
Y	US 2006/151332 A1 (STULL JEFFREY [US] ET AL) 13 July 2006 (2006-07-13) paragraphs [0026] - [0031]; figure 4	3,12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  5 April 2017	Date of mailing of the international search report  19/04/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Desbois, Valérie



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/053651

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>HANNAH S. SHAFAT ET AL: "[NiFe] hydrogenases: A common active site for hydrogen metabolism under diverse conditions", BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA. BIOENERGETICS., vol. 1827, no. 8-9, 8 February 2013 (2013-02-08), pages 986-1002, XP055311764, NL ISSN: 0005-2728, DOI: 10.1016/j.bbabi.2013.01.015 6.2 Towards biotechnological application of hydrogenases; page 998 - page 999 -----</p>	4,6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/053651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015240368	A1	27-08-2015	AR 092998 A1 13-05-2015
			AU 2013334007 A1 12-03-2015
			CN 104662203 A 27-05-2015
			EP 2909363 A1 26-08-2015
			JP 2015536383 A 21-12-2015
			KR 20150070293 A 24-06-2015
			TW 201419647 A 16-05-2014
			US 2015240368 A1 27-08-2015
			UY 35080 A 30-05-2014
			WO 2014060417 A1 24-04-2014
-----			
US 2013256152	A1	03-10-2013	BR 112013009047 A2 26-07-2016
			CN 103180485 A 26-06-2013
			EP 2627799 A1 21-08-2013
			JP 2013543056 A 28-11-2013
			KR 20140032345 A 14-03-2014
			US 2013256152 A1 03-10-2013
			WO 2012049494 A1 19-04-2012
-----			
US 2006151332	A1	13-07-2006	NONE
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/053651

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C25B1/10 C25B9/10 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C25B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2015/240368 A1 (IACOPETTI LUCIANO [IT] ET AL) 27 août 2015 (2015-08-27)	1,2,4,5, 7,8,10, 11,13,14
Y	abrégé alinéas [0006], [0007] alinéa [0017]; figure 1 revendications 1,5,6-10	3,4,6,9, 12
Y	US 2013/256152 A1 (CREETH ANDREW MARTIN [GB]) 3 octobre 2013 (2013-10-03) alinéas [0004] - [0008] alinéas [0012] - [0019] alinéas [0035] - [0038] alinéa [0028]	3,9
Y	US 2006/151332 A1 (STULL JEFFREY [US] ET AL) 13 juillet 2006 (2006-07-13) alinéas [0026] - [0031]; figure 4	3,12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  5 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  19/04/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Desbois, Valérie

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>HANNAH S. SHAFAT ET AL: "[NiFe] hydrogenases: A common active site for hydrogen metabolism under diverse conditions",                      BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA. BIOENERGETICS.,                      vol. 1827, no. 8-9,                      8 février 2013 (2013-02-08), pages 986-1002, XP055311764,                      NL                      ISSN: 0005-2728, DOI:                      10.1016/j.bbabi.2013.01.015                      6.2 Towards biotechnological application of hydrogenases;                      page 998 - page 999                      -----</p>	4,6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/053651

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015240368	A1	27-08-2015	
		AR 092998 A1	13-05-2015
		AU 2013334007 A1	12-03-2015
		CN 104662203 A	27-05-2015
		EP 2909363 A1	26-08-2015
		JP 2015536383 A	21-12-2015
		KR 20150070293 A	24-06-2015
		TW 201419647 A	16-05-2014
		US 2015240368 A1	27-08-2015
		UY 35080 A	30-05-2014
		WO 2014060417 A1	24-04-2014
-----			
US 2013256152	A1	03-10-2013	
		BR 112013009047 A2	26-07-2016
		CN 103180485 A	26-06-2013
		EP 2627799 A1	21-08-2013
		JP 2013543056 A	28-11-2013
		KR 20140032345 A	14-03-2014
		US 2013256152 A1	03-10-2013
		WO 2012049494 A1	19-04-2012
-----			
US 2006151332	A1	13-07-2006	AUCUN
-----			