

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 087 953**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 59929**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 8/243** (2019.01), H 01 M 8/245, H 01 M 8/
248

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE COMPRENANT UN ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE
DISPOSE DANS UNE ENCEINTE DE CONFINEMENT.

②2 Date de dépôt : 26.10.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 01.05.20 Bulletin 20/18.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.07.21 Bulletin 21/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : PLANQUE MICHEL, BERNARD
CHARLOTTE et ROUX GUILHEM.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité
limitée.

FR 3 087 953 - B1



TITRE**DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE COMPRENANT UN ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE
DISPOSE DANS UNE ENCEINTE DE CONFINEMENT****DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE**

5 La présente invention se rapporte au domaine général des dispositifs électrochimiques pourvus de cellules électrochimiques à oxydes solides fonctionnant à haute température.

La présente invention concerne notamment un dispositif électrochimique comprenant d'une pluralité de cellules électrochimiques enserrées entre deux plaques de serrage.

10

L'ensemble formé par les cellules électrochimique et les plaques de serrage comprend également un système de chauffage intégré ainsi que des agencements destinés à améliorer ses performances énergétiques et notamment ses performances thermiques.

15 Le dispositif selon la présente invention peut en particulier être mis en œuvre pour l'électrolyse à haute température ou en tant que pile à combustible.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La figure 1 représente un dispositif électrochimique connu de l'état de la technique et décrit dans le document [1] cité à la fin de la description.

20 Le dispositif électrochimique comprend un empilement à oxydes solides fonctionnant à haute température enserré en deux plaques de serrage pouvant fonctionner soit en mode électrolyseur soit en mode pile à combustible.

Le dispositif électrochimique 10 est généralement désigné sous l'un ou l'autre des acronymes anglo-saxon « SOEC » (« Solid Oxide Electrolyser Cell ») ou « SOFC » (« Solid Oxide Full Cell ») qu'il fonctionne, respectivement, en mode électrolyseur ou en mode pile à combustible.

25

L'empilement à oxydes solides fonctionnant à haute température, telle qu'illustré à la figure 2, comprend un empilement 200 de cellules électrochimiques élémentaires 210 entre lesquelles viennent s'interposer des interconnecteurs 230 destinés à assurer un contact électrique entre les cellules électrochimiques élémentaires et également leur distribution en gaz réactifs.

Chaque cellule électrochimique élémentaire comprend un électrolyte 210e intercalé entre une anode 210a et une cathode 210c.

Tout au long de la description de la présente demande, par « anode », « cathode » et « électrolyte », on entend des éléments de forme généralement plane, par exemple sous forme de couche, qui comprennent deux faces principales essentiellement parallèles et reliées par un contour.

L'anode et la cathode de chaque cellule électrochimique élémentaire comprennent généralement une couche poreuse, tandis que l'électrolyte forme une couche dense et étanche.

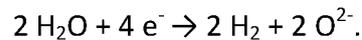
Chaque interconnecteur disposé de part et d'autre d'une cellule électrochimique forme, respectivement, avec l'anode un compartiment anodique 230a de distribution et de collecte de gaz, et avec la cathode un compartiment cathodique 230c de distribution et de collecte de gaz.

En fonctionnement, l'anode et la cathode sont le siège de réactions électrochimiques, tandis que l'électrolyte permet le transport d'ions de la cathode vers l'anode, ou inversement dépendamment que le dispositif électrochimique fonctionne en mode électrolyseur ou en mode pile à combustible.

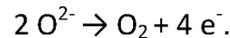
Ainsi en mode électrolyseur, le compartiment cathodique permet un apport de vapeur d'eau et une évacuation des produits de réduction de l'eau, notamment de l'hydrogène, tandis que le compartiment anodique assure, via un gaz drainant, l'évacuation du dioxygène produit de l'oxydation des ions O^{2-} migrant de la cathode vers l'anode.

Le mécanisme d'électrolyse (mode « SOEC ») de la vapeur d'eau par une cellule électrochimique élémentaire est illustré à la figure 3. Au cours de cette électrolyse, la cellule électrochimique élémentaire est alimentée par un courant circulant de la

cathode vers l'anode. La vapeur d'eau distribuée par le compartiment cathodique est alors réduite sous l'effet du courant selon la demi-réaction suivante :

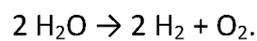


5 Le dihydrogène produit lors de cette réaction est alors évacué, tandis que les ions O^{2-} produits lors de cette réduction migrent de la cathode vers l'anode, via l'électrolyte, où ils sont oxydés en dioxygène selon la demi-réaction :



Le dioxygène ainsi formé est quant à lui évacué par le gaz drainant circulant dans le compartiment anodique.

10 L'électrolyse de la vapeur d'eau répond à la réaction suivante :



En mode pile à combustible (« SOFC »), de l'air est injecté dans le compartiment cathodique qui se dissocie en ions O^{2-} . Ces derniers migrent vers l'anode et réagissent avec du dihydrogène circulant dans le compartiment anodique pour former de l'eau.

15

Le fonctionnement en mode pile à combustible permet la production d'un courant électrique.

L'optimisation du fonctionnement d'un tel dispositif électrochimique connu de l'état de la technique peut toutefois requérir certaines contraintes.

20 Notamment, il est nécessaire d'avoir une isolation électrique entre deux interconnecteurs successifs sous peine de court-circuiter la cellule électrochimique élémentaire, mais aussi un bon contact électrique et une surface de contact suffisante entre une cellule électrochimique élémentaire et un interconnecteur. La plus faible résistance ohmique possible est alors recherchée entre cellules et interconnecteurs.

25 Celle-ci dépend des matériaux en regard mais également du niveau de serrage de l'empilement.

Par ailleurs, il faut disposer d'une étanchéité entre les compartiments anodiques et cathodiques sous peine d'avoir une recombinaison des gaz produits entraînant une baisse de rendement et surtout l'apparition de points chauds

endommageant l'empilement. De nouveau, cette étanchéité dépend de la conception des joints et des matériaux utilisés mais également du niveau de serrage de l'empilement.

Enfin, il est préférable d'avoir une bonne distribution des gaz à la fois en entrée et en récupération des produits sous peine de perte de rendement, d'inhomogénéité de pression et de température au sein des différents motifs élémentaires, voire de dégradations rédhibitoires des cellules électrochimiques.

Par ailleurs, en pratique un tel dispositif est disposé dans l'enceinte d'un four 50 de manière à maintenir ce dernier à une température comprise 600°C et 1000 °C, notamment 800°C. Le four est par exemple un four de forte puissance pourvu d'éléments chauffants 51 fixées à l'extérieur du dispositif électrochimique. Cette configuration ne permet pas de réguler et de répartir de manière uniforme l'énergie thermique au sein dudit dispositif.

On peut notamment observer de forts gradients de température à la fois dans le dispositif électrochimique mais également dans l'enceinte du four.

En fonctionnement, un chauffage non uniforme induit inévitablement une perte de rendement du dispositif électrochimique, et est également source de contraintes thermiques susceptibles d'endommager ce dernier.

Par surcroit, Il est notable qu'une injection des gaz à haute température, notamment entre 600°C et 1000°C, tant en mode électrolyse qu'en mode pile à combustible, présente un avantage certain.

Les gaz entrants et sortants dans l'empilement à oxyde solides à haute température SOEC ou SOFC peuvent être chauffés préalablement à leur injection dans ledit empilement, notamment avec un four tel que représenté à la figure 5.

À cet égard, le four 20 comporte des parties froides PF et des parties chaudes PC, ces dernières comprenant la sole de four 11, un tube en boucle 12 pour gérer les entrées et sorties de gaz du dispositif électrochimique.

Il existe alors deux techniques principales pour réaliser la surchauffe des gaz d'entrée dans un empilement d'électrolyse à haute température (SOEC) ou de pile à combustible (SOFC).

Tel que représenté schématiquement à la figure 5, il est possible de disposer un tube en boucle 12 enroulé au droit des résistances chauffantes du four 20 dans sa partie chaude PC.

5 Les gaz sont alors préalablement chauffés à une température voisine d'environ 500°C en sortie d'échangeurs, et circulent alors dans le tube en boucle 12 afin d'être exposés au rayonnement des résistances chauffantes. Il résulte de cette exposition au rayonnement, une surchauffe des gaz d'une température d'environ 300°C avant que ces derniers ne soient injectés dans l'empilement à oxyde solide.

10 De manière alternative, il est possible de faire passer les gaz par un chauffeur électrique 30 (figure 6) qui comprend une masse inertielle 31 en acier, une résistance chauffante 32 et un tube de conduite des gaz 33 enroulé sur la masse inertielle 31. Un tel chauffeur électrique 30 permet de porter les gaz entrants GE de 20°C à une température d'environ 800°C avant l'introduction leur introduction (gaz sortants GS) dans l'empilement à oxydes solides.

15 Cependant, ces deux techniques nécessitent l'ajustement de la température des gaz de manière très précise afin d'assurer le bon fonctionnement du dispositif électrochimique.

20 Par ailleurs, la mise en œuvre d'une surchauffe selon le principe exposé à la figure 5 nécessite le recours à un assemblage compliqué du fait de la présence d'enroulements, et notamment un cintrage des tubes en boucles. Les tubes en boucle augmentent d'autant le volume du dispositif, et génèrent en outre des difficultés quant à l'assemblage global du dispositif (passage des amenées de courant, des thermocouples...).

De plus, le tube en boucle peut nécessiter un traitement coûteux et long afin d'éviter les pollutions dues à son l'oxydation.

25 La technique mise en œuvre à la figure 6, quant à elle, présente un encombrement qui n'est pas compatible avec la tendance actuelle de proposer des systèmes de plus en plus compacts.

30 Un but de la présente invention est alors de proposer un dispositif électrochimique pour lequel le chauffage du dispositif électrochimique présente une uniformité améliorée par rapport aux dispositifs connus de l'état de la technique.

Un autre but de la présente invention est de proposer un dispositif électrochimique pour lequel le chauffage est mieux régulé que celui d'un dispositif connu de l'état de la technique.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

- 5 Les buts de la présente invention sont, au moins en partie, atteint par un dispositif électrochimique comprenant :
- un ensemble électrochimique comprenant :
 - un empilement à oxydes solides de type SOEC/SOFC fonctionnant à haute température,
 - 10 - un système de serrage pourvu de deux plaques de serrage dites, respectivement, première plaque de serrage et seconde plaque de serrage entre lesquelles est enserré l'empilement, l'une et/ou l'autre des deux plaques de serrage comprend au moins une entrée de gaz et au moins une sortie de gaz ;
 - des moyens de distribution et d'évacuation de gaz destinés au
 - 15 fonctionnement de l'empilement coopérant, respectivement avec l'au moins une entrée de gaz et l'au moins une sortie de gaz,
 - des moyens de chauffage configurés pour assurer le chauffage de l'ensemble électrochimique et intégrés audit ensemble ;
 - un caisson de confinement, logeant dans un volume, dit volume
 - 20 interne V , l'ensemble électrochimique, le volume interne V étant délimité par une surface, dite surface interne S , du caisson de confinement, conforme à la forme de l'ensemble électrochimique, et à une distance D dudit ensemble supérieure à une distance prédéterminée D_p , la distance prédéterminée étant ajustée de sorte qu'en cas
 - 25 de fuite de dihydrogène dans l'espace entre la surface intérieure et l'ensemble électrochimique, l'oxydation dudit dihydrogène permette de conserver un taux d'oxygène supérieur à 15%, le caisson de confinement comprenant en outre un matériau isolant thermique.

La combinaison des moyens de chauffage intégrés et d'une surface interne S conforme à la forme de l'ensemble électrochimique permet d'améliorer l'efficacité thermique du dispositif électrochimique.

5 En effet, la conformité de la surface interne S permet à cette dernière de réfléchir plus efficacement la chaleur émise par l'ensemble électrochimique en direction dudit ensemble, et par voie de conséquence, permet également de considérer des moyens de chauffage de puissance réduite par rapport à ceux traditionnellement utilisés dans ce type d'applications.

10 Par ailleurs, cette combinaison contribue également à homogénéiser la température au sein de l'ensemble électrochimique, et ainsi améliorer le rendement de ce dernier.

Selon un mode de mise en œuvre, le caisson de confinement comprend une sole sur laquelle repose le dispositif électrochimique, des murs et une voûte, la sole, les murs et la voûte étant maintenus par des moyens de fixation amovibles rendant le
15 caisson de confinement démontable.

Selon un mode de mise en œuvre, les murs et la voûte forment deux demi-coquilles susceptibles de pivoter autour d'un axe, avantageusement perpendiculaire à la sole, afin de permettre l'ouverture du caisson de confinement.

20 Selon un mode de mise en œuvre, le caisson de confinement comprend des moyens de manutention, notamment un cerclage pourvu d'une poignée.

Selon un mode de mise en œuvre, les moyens de chauffage sont intégrés à l'une et/ou l'autre des deux plaques de serrage.

Selon un mode de mise en œuvre, les moyens de chauffage comprennent un filament résistif.

25 Selon un mode de mise en œuvre, l'ensemble électrochimique comprend en outre deux plaques terminales dites, respectivement, première plaque terminale et seconde plaque terminale, s'interposant, respectivement, entre la première plaque de serrage et l'empilement électrochimique, et entre la seconde plaque de serrage et l'empilement électrochimique, chacune des première et/ou seconde plaque
30 terminale comprenant en outre au moins un conduit de circulation des gaz coopérant

avec le conduit de distribution ou d'évacuation des gaz, le conduit de circulation des gaz permettant la circulation des gaz d'une première extrémité vers une seconde extrémité avant leur transfert à l'ensemble électrochimique.

5 Le conduit de circulation des gaz permet ainsi de surchauffer les gaz par effet radiatif de la chaleur produite par l'ensemble électrochimique, et ainsi d'améliorer les performances du dispositif électrochimique.

10 Selon un mode de mise en œuvre, le conduit de circulation de gaz comprend un sillon formé au niveau d'une des faces de la première et/ou de la seconde plaque terminale, le sillon présentant des circonvolutions, avantageusement, le sillon forme une sinusoïde.

15 Selon un mode de mise en œuvre, le système de serrage comprend en outre au moins deux tirants s'étendant de l'une à l'autre des deux plaques de serrage et traversant des orifices dites orifices de serrage pratiqués dans chacune des plaques, les au moins deux tirants avec des moyens de serrage, notamment des boulons, pour permettre l'assemblage des deux plaques de serrage entre elles.

20 Selon un mode de mise en œuvre, les au moins deux tirants comprennent des tubes creux et coopèrent avec les moyens de distribution et/ou d'évacuation des gaz, de manière à permettre la circulation desdites gaz d'une extrémité d'un tube à l'autre extrémité dudit tube.

20 Selon un mode de mise en œuvre, le dispositif comprend en outre un système couplage étanche à haute température de l'empilement pour l'amenée et la sortie de gaz, le système de couplage comporte :

25 - un collecteur, comprenant au moins deux conduits de collecte pour l'amenée et la sortie de gaz pourvus chacun d'un orifice de collecte positionné en vis-à-vis, respectivement, de l'au moins une entrée de gaz et l'au moins une sortie de gaz,

- au moins deux joints d'étanchéité placés chacun entre chaque orifice de collecte et la sortie de gaz ou l'entrée de gaz.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront dans la description qui va suivre d'un dispositif électrochimique, donnés à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- 5 - la figure 1 représente, selon une vue en perspective et partielle, un dispositif électrochimique connu de l'état de la technique (figure 3 du document [1]) ;
- la figure 2 est une vue schématique éclatée d'un empilement de deux cellules électrochimiques élémentaires connu de l'état de la technique et susceptible d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention ;
- 10 - la figure 3 est une vue schématique montrant le principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique élémentaire en mode électrolyseur à oxydes solides à haute température (SOEC) ;
- la figure 4 est une vue schématique d'un dispositif électrochimique connu de l'état de la technique disposé dans un four ;
- 15 - la figure 5 illustre le principe de l'architecture d'un four sur lequel un empilement d'électrolyse à haute température (SOEC) ou de pile à combustible (SOFC) fonctionnant à haute température est placé ;
- la figure 6 illustre le principe d'un chauffeur électrique de gaz selon l'art antérieur ;
- 20 - la figure 7 est une représentation schématique d'une plaque de serrage pourvu d'un système de chauffage intégré selon la présente invention, le système de chauffage intégré représenté à la figure 7 comprend notamment un filament résistif ;
- les figures 8a et 8b sont des vues en coupe du dispositif électrochimique selon la présente invention pourvu du caisson de confinement, la figure
- 25 8a est notamment une vue selon un plan de coupe perpendiculaire à une face principale d'une plaque de serrage et coupant l'ensemble électrochimique, la figure 8b est une vue selon un plan de coupe parallèle à une face principale d'une plaque de serrage et coupant ladite plaque ;
- la figure 9 est une représentation schématique selon une vue en
- 30 perspective d'un caisson de confinement pourvu de deux demi-coquilles ;

- la figure 10a est une représentation schématique, en vue éclatée, d'un ensemble électrochimique pourvu de deux plaques terminales, et notamment deux plaques terminales pourvues chacune d'un conduit de circulation de gaz ;

5 - la figure 10b est une représentation schématique, en perspective, d'une plaque terminale pourvue d'un conduit de circulation de gaz ;

- la figure 11 est une représentation schématique d'un dispositif électrochimique pourvus de tirants creux et destinés à la circulation de gaz ;

10 - la figure 12 est une représentation schématique d'un dispositif électrochimique selon la présente invention illustrant le couplage avec un système de couplage selon la présente invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

15 La présente invention concerne un dispositif électrochimique 10 pourvu d'un ensemble électrochimique formé par un empilement électrochimique à oxyde solide de type SOEC/SOFC enserré entre deux plaques de serrage et doté d'un système de chauffage intégré.

Par « plaque de serrage », on entend une plaque de forme généralement plane, qui comprend deux faces principales reliées par un contour, et qui lorsqu'elles sont assemblées par paire sont destinées à maintenir la cohésion d'un empilement de cellules électrochimiques élémentaires.

20 Le dispositif selon la présente invention comprend une enceinte de confinement dont le volume intérieur loge l'ensemble électrochimique.

25 À cet égard, le volume intérieur de l'enceinte est délimité par une surface intérieure, conforme à la forme extérieure, et à une distance D supérieure à une distance prédéterminée garantissant un taux minimum de dioxygène en cas de fuite de dihydrogène.

La mise en œuvre combinée de l'enceinte de confinement et du système de chauffage intégré permet de limiter les pertes radiatives vers l'extérieur lors du fonctionnement du dispositif électrochimique selon la présente invention.

Par ailleurs, l'enceinte de confinement permet un meilleur contrôle du chauffage imposé à l'empilement lorsqu'il est en fonctionnement.

L'invention est maintenant décrite en relation avec les figures 1 à 12.

Le dispositif électrochimique 10 selon la présente invention est destiné
5 à être mis en œuvre pour l'électrolyse à haute température (mode « SOEC ») ou en tant que pile à combustible (mode « SOFC »).

Le dispositif électrochimique 10 comprend un ensemble électrochimique 100.

L'ensemble électrochimique 100 est pourvu d'un empilement 200 à
10 oxydes solides de type SOEC/SOFC fonctionnant à haute température (figures 1 et 2) ;

L'empilement 200 comprend notamment une pluralité de cellules électrochimiques élémentaires 210 formées chacune, et dans l'ordre, d'une cathode 210c, d'un électrolyte 210e, et d'une anode 210a.

Il est entendu, sans qu'il soit nécessaire de le préciser que « la
15 cathode », « l'anode » et « l'électrolyte » sont de forme généralement plane, par exemple sous forme de couches, et comprennent deux faces principales essentiellement parallèles et reliées par un contour.

En d'autres termes, une cellule électrochimique élémentaire 210 est un
20 assemblage de couches céramiques, notamment une anode, un électrolyte et une cathode. L'électrolyte comprend à cet égard une couche conductrice d'ions solide et dense, tandis que l'anode et la cathode sont des couches poreuses.

L'empilement 200 peut également comprendre des interconnecteurs intermédiaires 230, chacun des interconnecteurs intermédiaires 230 étant intercalé entre
25 deux cellules électrochimiques élémentaires adjacentes 210 (figure 2).

Les interconnecteurs intermédiaires 230 assurent une connexion
électrique entre la cathode et l'anode de deux cellules électrochimiques élémentaires adjacentes 210.

Les interconnecteurs intermédiaires délimitent également des
30 compartiments fluidiques au niveau de la surface des électrodes avec lesquelles ils sont en contact.

En particulier, la face d'un interconnecteur intermédiaire 230 en contact avec une anode 210a d'une cellule électrochimique élémentaire 210 délimite un compartiment dit compartiment anodique 230a.

5 De manière équivalente, la face d'un interconnecteur intermédiaire 230 en contact avec une cathode 210c d'une cellule électrochimique élémentaire 210 délimite un compartiment dit compartiment cathodique 230c.

Chacun des compartiments anodique 230a et cathodique 230c permet la circulation de gaz, notamment pour la distribution et la collecte desdits gaz.

10 Plus particulièrement, dans le cadre d'une mise en œuvre de l'électrolyse de l'eau, le compartiment cathodique 230c assure, au niveau de la cathode, une distribution de vapeur d'eau et permet l'évacuation de dihydrogène, tandis que le compartiment anodique 230a assure, au niveau de l'anode, la circulation d'un gaz drainant et l'évacuation de dioxygène.

15 L'ensemble électrochimique 100 comprend également un système de serrage pourvu de deux plaques de serrage, dites respectivement, première plaque de serrage 300 et seconde plaque de serrage 310 (figure 1).

Chaque plaque de serrage comprend deux faces principales essentiellement parallèles et reliées par un contour.

20 En particulier, l'empilement 200 est enserré entre les deux plaques de serrage 300, 310.

Des moyens configurés pour maintenir mécaniquement les plaques de serrage l'une à l'autre sont également mis en œuvre. Les moyens peuvent notamment comprendre des tirants 300t qui s'étendent de l'une à l'autre des deux plaques de serrage et traversent des orifices dits orifices de serrage pratiqués dans chacune des plaques.

25 Les tirants coopèrent avec des moyens de serrage, notamment des boulons, pour permettre l'assemblage des deux plaques de serrage entre elles. Ces moyens de serrage sont, à cet égard, décrits dans le document [1] cité à la fin de la description.

30 Les plaques de serrage peuvent être réalisées en acier austénitique réfractaire, en particulier de type AISI 310. Les aciers inoxydables alliés sont

particulièrement avantageux car ils présentent une excellente résistance aux hautes températures. Ces aciers sont notamment très résistants au fluage et aux déformations, et résistent aux agressions environnementales.

5 Les plaques de serrage 300, 310 peuvent présenter chacune une épaisseur comprise entre 20 et 30 mm, notamment de l'ordre de 25 mm.

Les plaques de serrage peuvent comprendre au moins une entrée de gaz EG, et/ou au moins une sortie de gaz SG. Ces entrées et sorties de gaz sont par exemple des trous traversants formés dans la ou les plaques de serrage.

10 L'ensemble électrochimique comprend également des moyens de distribution et/ou d'évacuation de gaz 330 destinés au fonctionnement de l'empilement figure 10a).

15 Les moyens de distribution et d'évacuation de gaz 330 comprennent notamment un système de conduit permettant la circulation de gaz, et de manière plus générale de fluides, et leur distribution et/ou leur évacuation au niveau des anodes et cathodes des cellules électrochimiques élémentaires.

20 Les moyens de distribution et d'évacuation des gaz 330 peuvent notamment comprendre des tubes creux, traversant en partie l'ensemble électrochimique à partir de l'au moins une entrée de gaz EG et/ou de l'au moins une sortie de gaz SG. Ces tubes creux comprennent également des ouvertures latérales communiquant avec les compartiments anodiques ou cathodiques de manière à assurer la distribution et/ou l'évacuation des gaz au niveau desdits compartiments.

L'ensemble électrochimique selon la présente invention comprend également des moyens de chauffage 340 configurés pour assurer le chauffage de l'ensemble électrochimique (figures 7, 8a et 10a).

25 Les moyens de chauffage 340 sont intégrés à l'ensemble électrochimique.

Par « intégrés à l'ensemble électrochimique », on entend des moyens de chauffage disposés dans le volume intérieur de l'ensemble électrochimique.

30 Les moyens de chauffage 340 peuvent notamment comprendre un filament résistif disposé sur une des faces principales, de préférence une face intérieure,

de l'une et/ou l'autre de la première et de la seconde plaque de serrage (figure 7). Le filament résistif de la figure 7 représente un serpent, toutefois tout autre motif peut être envisagé.

5 Le dispositif électrochimique 10 comprend également un caisson de confinement 500 qui loge dans son volume V , dit volume interne V , l'ensemble électrochimique (figures 8a, 8b et 9).

En particulier, le volume V est délimité par une surface S , dite surface interne S , essentiellement conforme à la forme de l'ensemble électrochimique.

10 Par « conforme à la forme de l'ensemble électrochimique », on entend de même forme sans toutefois limiter les dimensions de la surface interne à celles de l'ensemble électrochimique. En d'autres termes, la surface interne S épouse la forme de l'ensemble électrochimique.

Il est entendu sans qu'il soit nécessaire de le préciser que le caisson de confinement est une enceinte fermée.

15 Par ailleurs, la surface interne de S est à distance D de l'ensemble électrochimique, en particulier la distance D peut être supérieure à une distance prédéterminée D_p

20 La distance prédéterminée D_p est ajustée de sorte qu'en cas de fuite de dihydrogène dans l'espace entre la surface intérieure et l'ensemble électrochimique, dit espace libre, l'oxydation dudit dihydrogène permette de conserver un taux d'oxygène supérieur ou égal à 15%.

Cette distance prédéterminée D_p , qui est fonction de la capacité de l'empilement à produire du dihydrogène, peut être déterminée par des techniques connues de l'homme de métier, et n'est donc pas détaillée dans la présente invention.

25 Par exemple, la distance D peut être inférieure à 10 mm, avantageusement entre 5 mm et 10 mm.

L'espace libre peut également loger des capteurs, tels que des capteurs de température, des capteurs d'hydrogène, des capteurs de pression, ou encore des amenées de courant.

Le caisson de confinement 500 peut comprendre une sole 500s sur laquelle repose le dispositif électrochimique 10, des murs 500m et une voûte 500v.

La sole, les murs et la voûte peuvent être maintenus par des moyens de fixation amovibles rendant le caisson de confinement démontable.

5 De manière complémentaire ou alternative, les murs et la voûte forment deux demi-coquilles 500c1 et 500c2 susceptibles de pivoter autour d'un axe, avantageusement perpendiculaire à la sole, afin de permettre l'ouverture du caisson de confinement (figure 9).

10 Toujours de manière complémentaire ou alternative, le caisson de confinement comprend des moyens de manutention, notamment un cerclage pourvu d'une poignée.

La combinaison d'un caisson de confinement et de moyens de chauffage intégrés selon les termes de la présente invention permet de réduire les pertes thermiques vers l'extérieur, et par voie de conséquences de limiter la puissance thermique de moyens de chauffage nécessaire au bon fonctionnement du dispositif électrochimique.

Les inventeurs ont remarqué que cette réduction des pertes thermiques est essentiellement due à la conformité de la surface intérieure S avec la forme de l'ensemble électrochimique.

20 Par ailleurs, l'intégration des moyens de chauffage dans l'ensemble électrochimique permet d'assurer une meilleure uniformité de chauffage dudit ensemble.

Le caisson de confinement comprend un matériau isolant thermique.

25 Par « matériau isolant thermique », on entend un matériau qui est adapté pour limiter les pertes énergétiques, et notamment thermiques. Un tel matériau au sens de la présente invention présente une épaisseur et une conductivité thermique adaptées de sorte que le produit de ces deux grandeurs physiques permette une limitation des pertes thermiques de la quantité de chaleur effectivement produite par l'ensemble électrochimique à 30 %.

30 Par exemple, la réalisation de pertes équivalentes à l'exothermicité (processus physiques ou chimiques produisant de la chaleur) produite par l'ensemble

électrochimique peut imposer que lesdites pertes soient égales au cumule de l'ensemble des pertes, à savoir les pertes au niveau des isolants, les pertes au niveau des conduits et/ou organes de surchauffe, ainsi que les pertes gaz. En d'autres termes, l'exothermicité à peu près égale à 30 % = pertes Gaz + Pertes échangeurs + Pertes isolant

5 À titre d'exemple, le tableau suivant donne les conductivités thermiques de différents matériaux, dans différents domaines de températures, susceptibles de convenir pour leur mise en œuvre dans le cadre de la présente invention :

Matériaux d'isolation haute température	Densité kg/m ³	Conductivité thermique (W/mK)			Température d'application moyenne °C
		400 °C	800 °C	1200 °C	
Briques d'isolation thermique	350 - 700	0,12 - 0,23	0,19 - 0,30	-	750 - 1000
Briques réfractaires légères	500 - 1400	0,13 - 1,30	0,17 - 1,20	0,23 - 1,10	1000 - 1800
Béton réfractaire	400 - 1400	0,13 - 0,90	0,17 - 0,95	0,45 - 1,00	900 - 1400
Ceramic fibre materials prefered	64 - 1500 120 - 460	0,08 - 0,45	0,15 - 0,45	0,29 - 0,72	600 - 1800
Silicate de calcium	200 - 1650	0,10 - 0,54	0,17 - 0,49	-	1000
Microporeux	150 - 300	0,03	0,06	-	1000
Laine minérale	200 - 800	0,12 - 0,30	-	-	650
Laine haute température	100 - 400	0,06 - 0,10	0,20 - 0,25	-	500 - 700

10 En pratique, l'homme du métier pourra choisir le matériau présentant la plus faible conductivité thermique, notamment dans la gamme de températures de travail du dispositif électrochimique. En effet, plus la conductivité thermique est faible, plus le matériau est isolant à la chaleur.

15 À titre d'exemple d'isolants thermique, il peut être envisagé d'employer au moins l'une des matériaux comprenant des laines de silicate alcalino-terreux (« AES » ou « Alkaline and Alkaline Earth Silicate » selon la terminologie Anglo-Saxonne).

Un bon confinement peut être assuré par un caisson de confinement présentant une épaisseur comprise entre 200 mm et 300 mm.

20 De manière générale, pour le choix d'un isolant haute température, les caractéristiques suivantes peuvent être considérées pour choisir l'isolant haute température :

- les températures maximale, minimale, crête et continue auxquelles sera soumis l'isolant ;

- les contraintes mécaniques (compression, vibration, ...) auxquelles sera soumis l'isolant ;

- les contraintes chimiques auxquelles sera soumis l'isolant ;

- le type d'environnement dans lequel se trouve l'isolant ;

5 - la Géométrie, les tolérances, les plans du caisson de confinement.

Le matériau formant le caisson de confinement peut également être adapté pour limiter la diffusion de vapeur d'eau. En particulier, le matériau peut présenter une épaisseur et un coefficient de diffusion de vapeur d'eau adaptés pour que le produit de ces deux grandeurs permette de limiter la diffusion de la vapeur d'eau.

10 Il peut également être envisagé de mettre en œuvre une barrière de diffusion de la vapeur d'eau.

Cette barrière peut comprendre une première enceinte en céramique, par exemple d'alumine, et d'une épaisseur comprise entre 0,25 mm et 2 mm par exemple disposée entre le caisson de confinement et l'ensemble électrochimique. Ce premier caisson aurait les propriétés suivantes :

15 - une barrière non poreuse ;
 - résistante aux hautes températures ;
 - une très bonne résistance à la corrosion, à l'abrasion mécanique et à l'usure ;

20 - une relative légèreté ;
 - une extrême dureté ;
 - une faible capacité thermique ;
 - une résistance mécanique élevée ;
 - une grande flexibilité des substrats minces.

25 Une solution alternative pourrait consister à enduire la surface intérieure du caisson de confinement par de l'alumine sous forme liquide (appelé mortier céramique, ou céramique de moulage ou d'enrobage).

Cette solution est particulièrement avantageuse puisqu'elle permet le recouvrement de formes complexes telles que la surface interne du caisson de

confinement. Le recouvrement de ladite surface peut être exécuté au moyen d'un pinceau ou d'une spatule. Un tel enduit peut sécher à l'air ambiant ou dans un four.

Ces solutions proposent ainsi un isolant composite composé d'une couche épaisse pour réaliser la barrière thermique, et une couche plus mince pour limiter la diffusion de vapeur d'eau.

À titre d'exemple, le tableau suivant liste les résistances à la diffusion de vapeur d'eau de quelques matériaux susceptibles de convenir pour leur mise en œuvre dans le cadre de la présente invention :

Laine minérale		1.1 - 1.8	
Liège expansé		4.5 - 29	
Liège expansé imprégné		9 - 46	
Polystyrène expansé		15 - 150	
Polystyrène extrudé avec peau de surface		115 - 300	
Mousse de polyuréthane		23 - 185	
Perlite expansée pure	50 - 80 kg/m ³	1.5	
Perlite expansée en panneau	170 kg/m ³	7	5
Vermiculite expansée pure	80 - 100 kg/m ³	1.5	
Vermiculite expansée en panneau	350 kg/m ³	8	
Verre cellulaire en plaque		70 000 - infini	
Verre cellulaire en granulés		1.5	

Il est également entendu, sans qu'il soit nécessaire de le préciser, que le matériau formant le caisson de confinement présente une résistance thermique lui permettant de limiter toute dégradation dudit caisson lorsqu'il est soumis à des hautes températures et notamment les températures de fonctionnement de l'ensemble électrochimique.

Parmi les matériaux susceptibles de convenir, les laines de silicate alcalino-terreux (ou « AES ») semblent être des matériaux de choix.

L'ensemble électrochimique peut comprendre également des plaques terminales, dites, respectivement, première plaque terminale 240a et seconde plaque de terminale 240b disposées de part et d'autre de l'empilement 100 (figure 1, 8a et 10a).

En particulier, la première plaque terminale 240a et la seconde plaque terminale 240b, s'interposent, respectivement, entre la première plaque de serrage et l'empilement électrochimique, et entre la seconde plaque de serrage et l'empilement électrochimique.

5 Chacune des première et/ou seconde plaque terminale peut comprendre au moins un conduit de circulation des gaz 241 coopérant avec le conduit de distribution ou d'évacuation des gaz, le conduit de circulation des gaz permettant la circulation des gaz d'une première extrémité vers une seconde extrémité avant leur transfert à l'ensemble électrochimique (figures 8a, 10a et 10b).

10 Le conduit de circulation de gaz 241 comprend un sillon formé au niveau d'une des faces de la première et/ou de la seconde plaque terminale, le sillon présentant des circonvolutions, avantageusement, le sillon forme une sinusoïde.

 Une telle configuration permet de procéder à une surchauffe des gaz avant leur distribution au niveau des cathodes et anodes des différentes cellules électrochimiques élémentaires.

15 En effet, en fonctionnement le dispositif électrochimique, et notamment les cellules électrochimiques élémentaires produisent de la chaleur susceptible de rayonner en direction des plaques terminales. Une telle énergie thermique rayonnée peut alors avantageusement participer à la surchauffe des gaz circulant dans le conduit de circulation des gaz.

20 Un tel système de surchauffe reprend pour l'essentiel les caractéristiques du système de surchauffe présenté dans la demande de brevet français [2] est cité à la fin de la description et est référencée par son numéro de dépôt.

 De manière complémentaire ou alternative au conduit de circulation des gaz décrit précédemment, le dispositif électrochimique peut également comprendre un conduit de gaz formé par les tirants 300t. En particulier, les tirants peuvent comprendre des tubes creux coopérant avec les moyens de distribution et d'évacuation des gaz de manière à permettre la circulation desdits gaz d'une extrémité à l'autre extrémité dudit tube (figure 11).

Ainsi, un gaz circulant dans les tirants, pendant une phase de fonctionnement du dispositif électrochimique, peut être chauffé, voire surchauffé, par rayonnement de la chaleur produite par les cellules électrochimiques élémentaires avant d'être introduit dans les moyens de distribution et/ou d'évacuation de gaz.

5 Il est possible d'augmenter le temps d'échange thermique entre le gaz circulant dans un tirant donné, et l'énergie thermique rayonnée, en positionnant sur la surface interne desdits tirants des chicanes.

Un tel système de surchauffe reprend pour l'essentiel les caractéristiques du système de surchauffe présenté dans la demande de brevet français [3] est cité à la fin de la description et est référencée par son numéro de dépôt.

10 Le dispositif peut comprendre en outre un système couplage étanche à haute température de l'empilement pour l'amenée et la sortie de gaz, le système de couplage 30 comporte (figure 12) :

- un collecteur 31 qui comprenant au moins deux conduits de collecte pour l'amenée et la sortie de gaz pourvus chacun d'un orifice de collecte 33 positionné en vis-à-vis, respectivement, de l'au moins une entrée de gaz EG et l'au moins une sortie de gaz (SG),

- au moins deux joints d'étanchéité 35 placés chacun entre chaque orifice de collecte 33 et la sortie de gaz ou l'entrée de gaz.

20 Un tel système de couplage étanche reprend pour l'essentiel les caractéristiques du système de couplage étanche présenté dans la demande de brevet français [4] est cité à la fin de la description et est référencée par son numéro de dépôt.

Ce système de couplage permet un couplage rapide entre le dispositif électrochimique et une alimentation en gaz. Le couplage s'établit notamment au niveau d'une des plaques de serrage.

25 Les agencements proposés du dispositif électrochimique selon les termes de la présente invention peuvent être considérés de manière individuelle ou de manière collective.

La considération d'une enceinte de confinement et d'un système de chauffage intégré permet la réalisation d'un dispositif électrochimique compact et présentant une efficacité thermique améliorée par rapport aux dispositifs connus de l'état de la technique.

5 Par ailleurs, l'enceinte de confinement peut être adaptée pour permettre l'empilement, ou l'intégration de plusieurs dispositifs électrochimiques sous forme de « rack ».

RÉFÉRENCES

10

[1] FR 3 045 215 ;

[2] FR 1760114 ;

[3] FR 1760106 ;

[4] FR 1762507.

15

REVENDEICATIONS

1. Dispositif électrochimique (10) comprenant un ensemble électrochimique (100) et un caisson de confinement (500),

l'ensemble électrochimique (100) comprenant :

5 - un empilement (200) à oxydes solides de type SOEC/SOFC fonctionnant à haute température,

- un système de serrage pourvu de deux plaques de serrage dites, respectivement, première plaque de serrage (300) et seconde plaque de serrage (310) entre lesquelles est enserré l'empilement (200), l'une et/ou l'autre des deux plaques de serrage comprend au moins une entrée de gaz (EG) et au moins une sortie de gaz (SG) ;

10 - des moyens de distribution et d'évacuation de gaz (330) destinés au fonctionnement de l'empilement (200) coopérant, respectivement avec l'au moins une entrée de gaz (EG) et l'au moins une sortie de gaz (SG),

15 - des moyens de chauffage (340) configurés pour assurer le chauffage de l'ensemble électrochimique (100) et intégrés audit ensemble (100) ;
et le caisson de confinement (500), logeant dans un volume, dit volume interne V, l'ensemble électrochimique (100), le volume interne V étant délimité par une surface, dite surface interne S, du caisson de confinement (500), conforme à la forme de l'ensemble électrochimique (100).

20

2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel le caisson de confinement (500) comprend une sole (500s) sur laquelle repose le dispositif électrochimique, des murs (500m) et une voûte (500v), la sole (500s), les murs (500m) et la voûte (500v) étant maintenus par des moyens de fixation amovibles rendant le caisson de confinement (500) démontable.

25

3. Dispositif selon la revendication 2, dans lequel les murs (500m) et la voûte (500v) forment deux demi-coquilles (500c1, 500c2) susceptibles de pivoter

autour d'un axe, avantageusement perpendiculaire à la sole (500s), afin de permettre l'ouverture du caisson de confinement (500).

5 4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le caisson de confinement (500) comprend des moyens de manutention, notamment un cerclage pourvu d'une poignée.

10 5. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les moyens de chauffage (340) sont intégrés à l'une et/ou l'autre des deux plaques de serrage.

6. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les moyens de chauffage (340) comprennent un filament résistif.

15 7. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'ensemble électrochimique (100) comprend en outre deux plaques terminales dites, respectivement, première plaque terminale (240a) et seconde plaque terminale (240b), s'interposant, respectivement, entre la première plaque de serrage (300) et l'empilement (200) électrochimique, et entre la seconde plaque de serrage (310) et l'empilement (200) électrochimique, chacune des première (240a) et/ou seconde plaque terminale (240b)
20 comprenant en outre au moins un conduit de circulation des gaz coopérant avec le conduit de distribution ou d'évacuation des gaz, le conduit de circulation des gaz permettant la circulation des gaz d'une première extrémité vers une seconde extrémité avant leur transfert à l'ensemble électrochimique (100).

25 8. Dispositif selon la revendication 7, dans lequel le conduit de circulation de gaz (241) comprend un sillon formé au niveau d'une des faces la première (240a) et/ou de la seconde (240b) plaque terminale, le sillon présentant des circonvolutions, avantageusement, le sillon forme une sinusoïde.

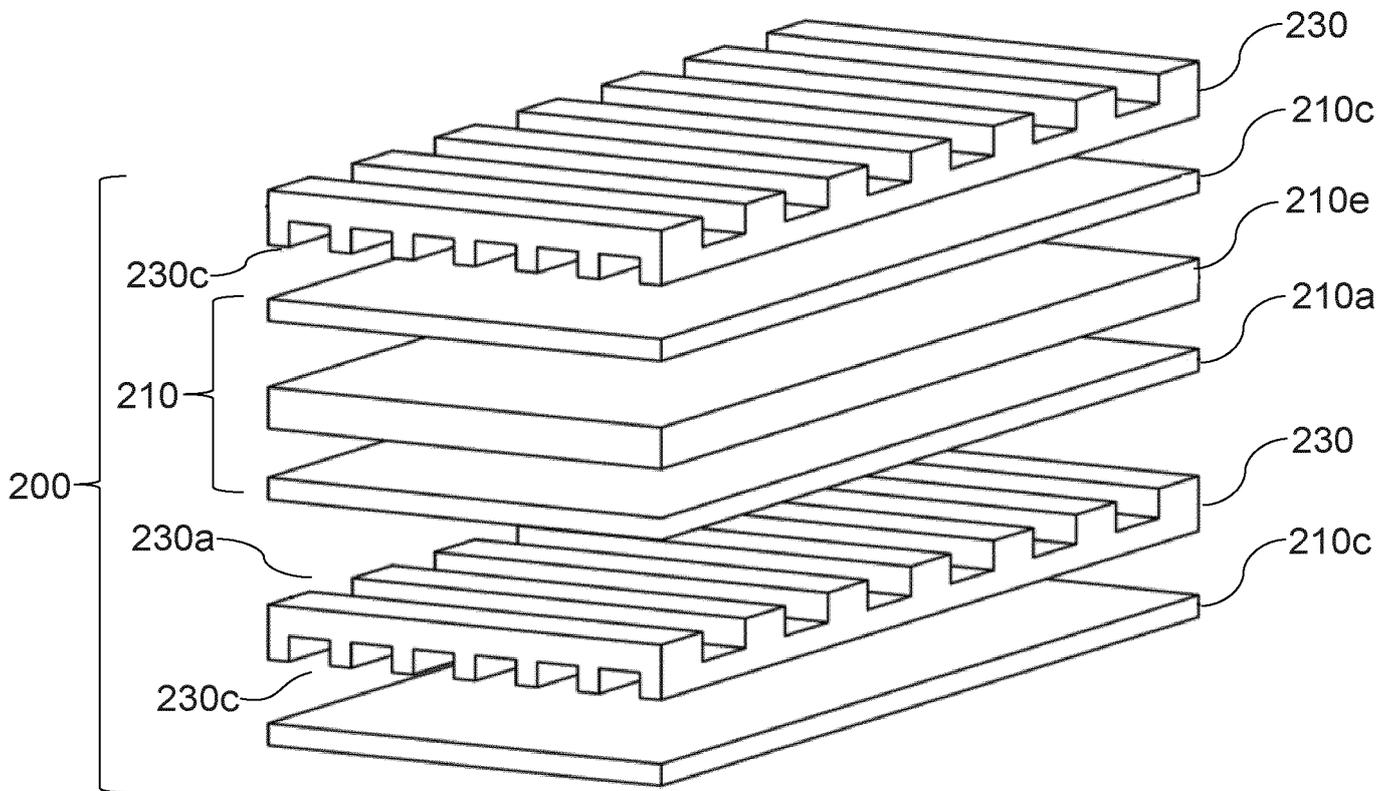
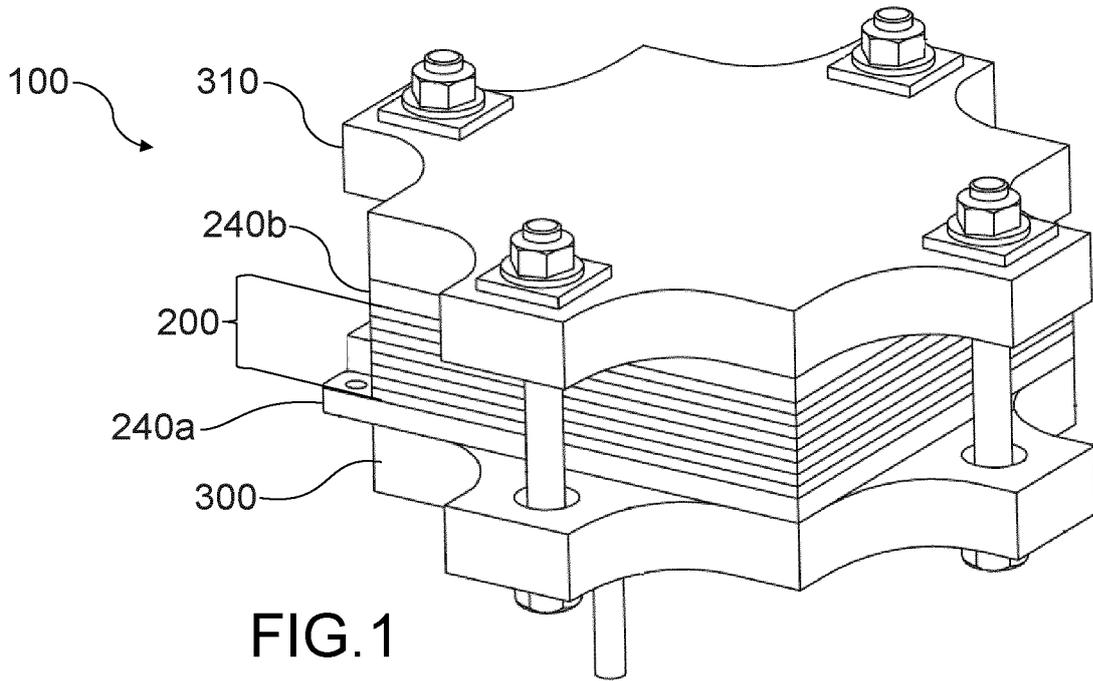
30

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le système de serrage comprend en outre au moins deux tirants (300t) s'étendant de l'une à l'autre des deux plaques de serrage et traversant des orifices dites orifices de serrage pratiqués dans chacune des plaques, les au moins deux tirants (300t) avec des moyens de serrage, notamment des boulons, pour permettre l'assemblage des deux plaques de serrage entre elles.

10. Dispositif selon la revendication 9, lequel les au moins deux tirants (300t) comprennent des tubes creux et coopèrent avec les moyens de distribution et/ou d'évacuation des gaz, de manière à permettre la circulation desdites gaz d'une extrémité d'un tube à l'autre extrémité dudit tube.

11. Dispositif selon l'une des revendication 1 à 10, dans lequel le dispositif comprend en outre un système couplage étanche à haute température de l'empilement (200) pour l'amenée et la sortie de gaz (SG), le système de couplage (30) comporte :

- un collecteur (31), comprenant au moins deux conduits de collecte pour l'amenée et la sortie de gaz (SG) pourvus chacun d'un orifice de collecte (33) positionné en vis-à-vis, respectivement, de l'au moins une entrée de gaz (EG) et l'au moins une sortie de gaz (SG),
- au moins deux joints d'étanchéité (35) placés chacun entre chaque orifice de collecte (33) et la sortie de gaz (SG) ou l'entrée de gaz (EG).



2/10

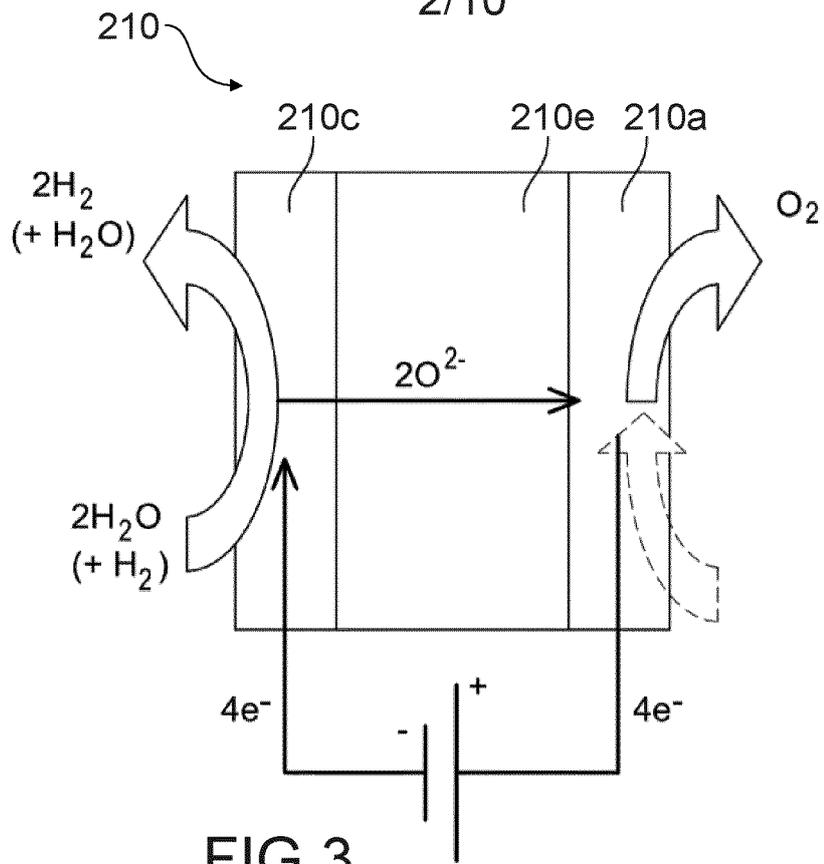


FIG.3

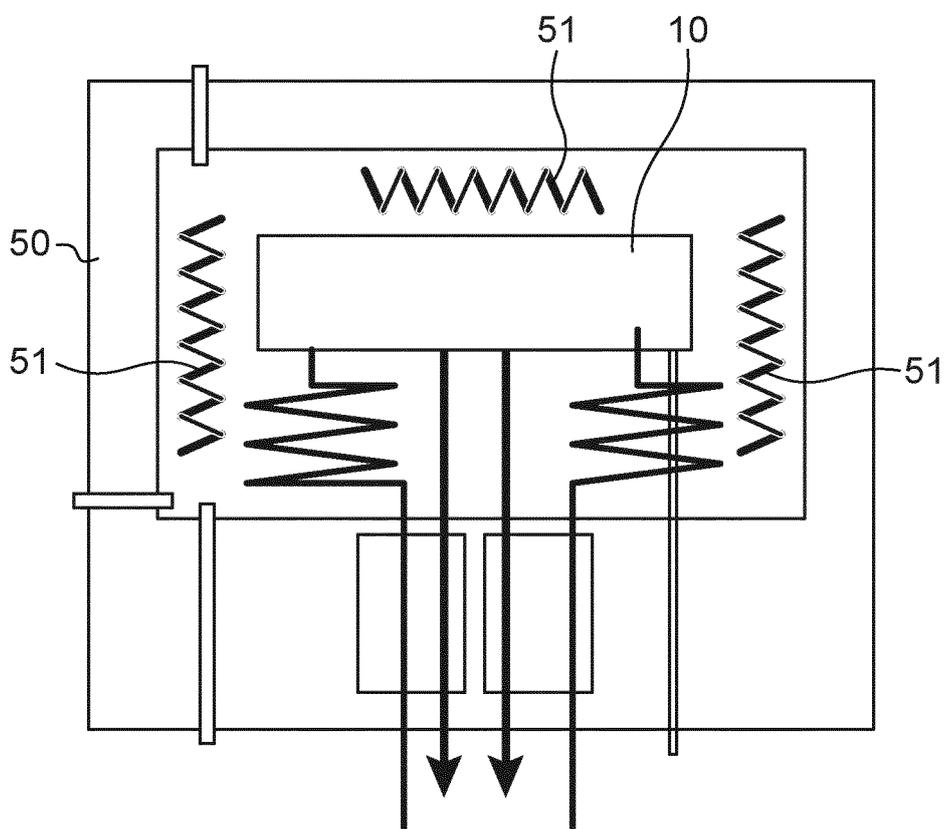


FIG.4

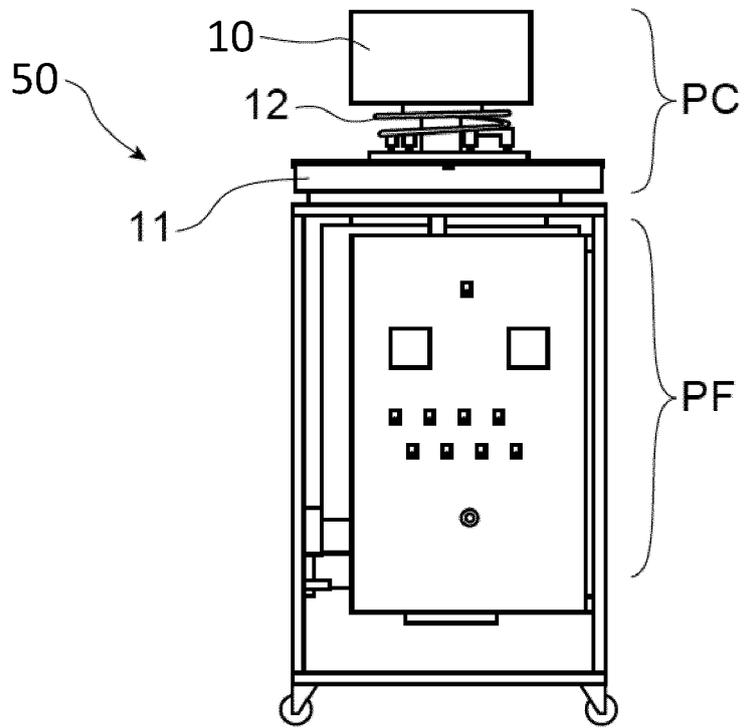


FIG.5

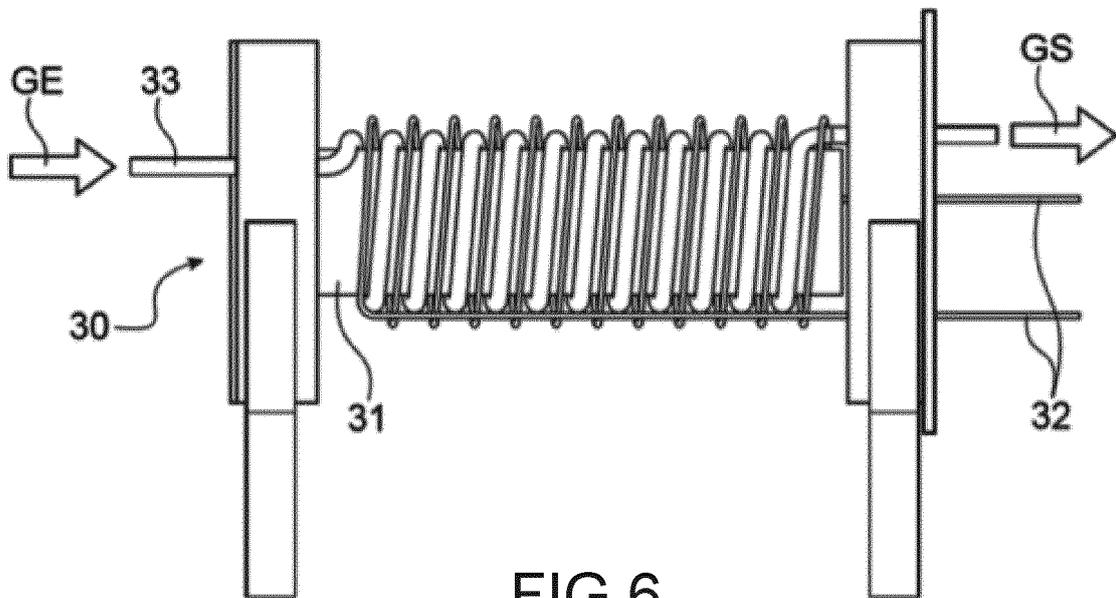


FIG.6

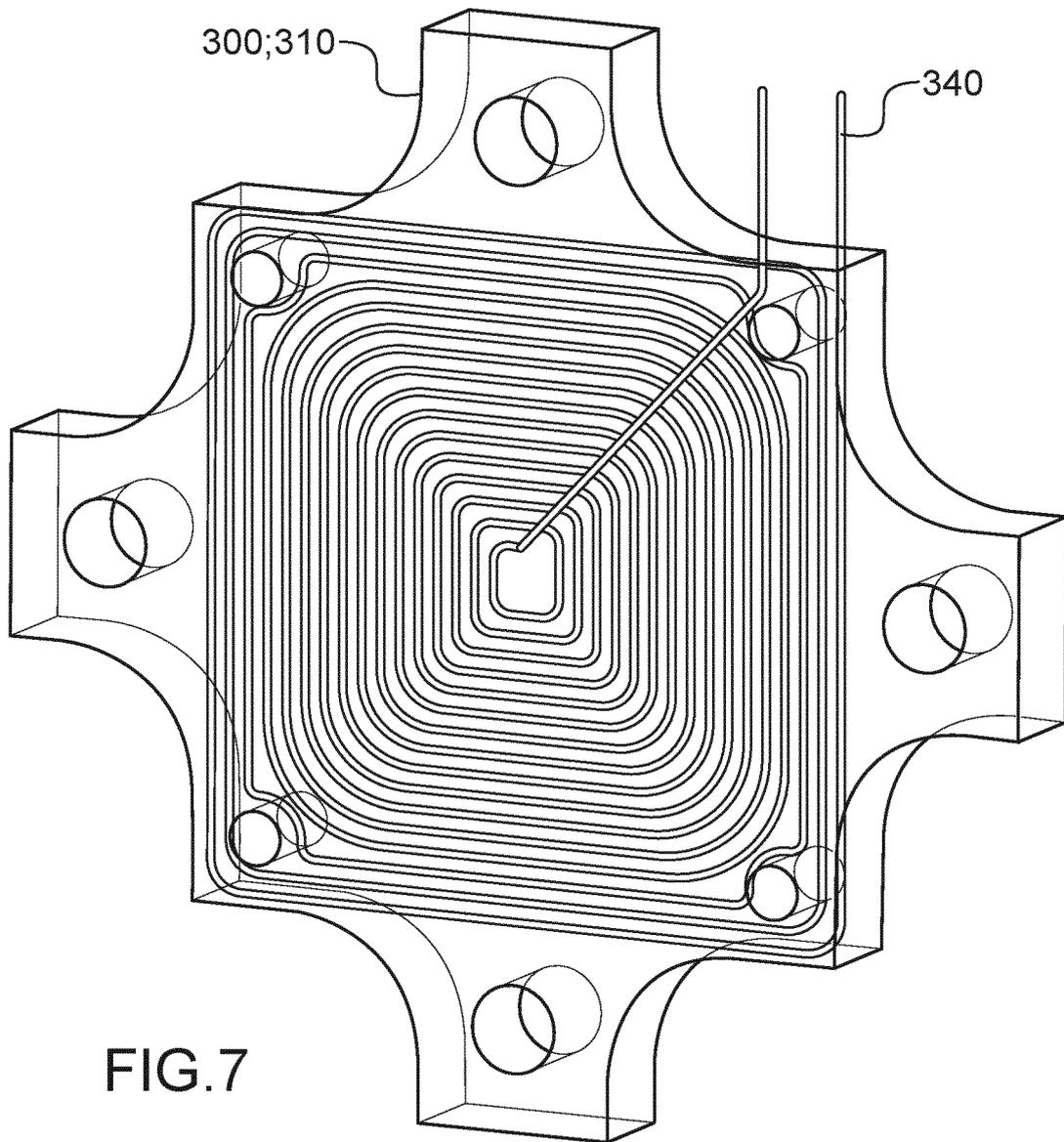


FIG.7

5/10

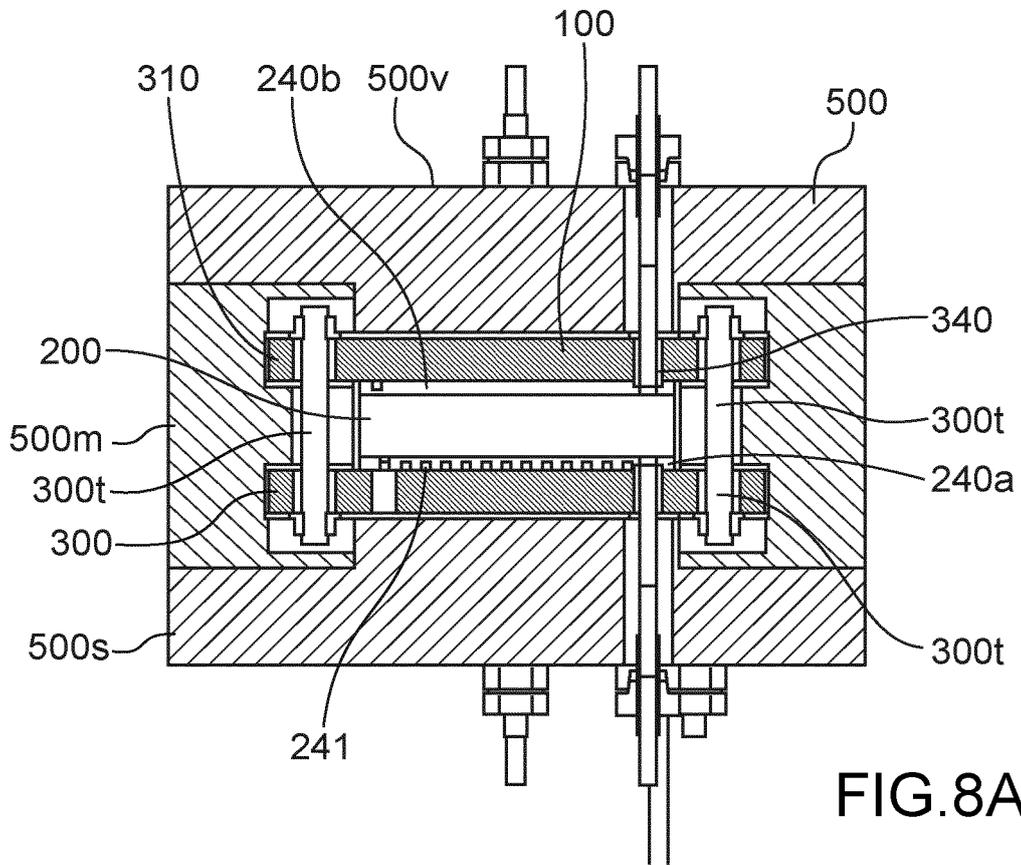


FIG.8A

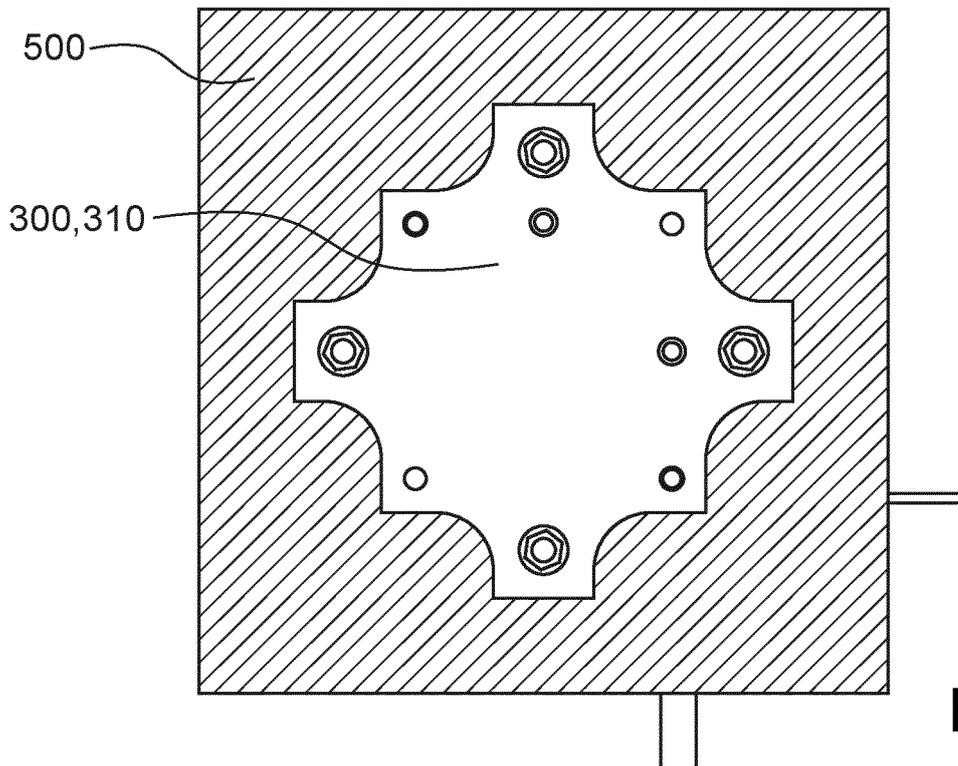


FIG.8B

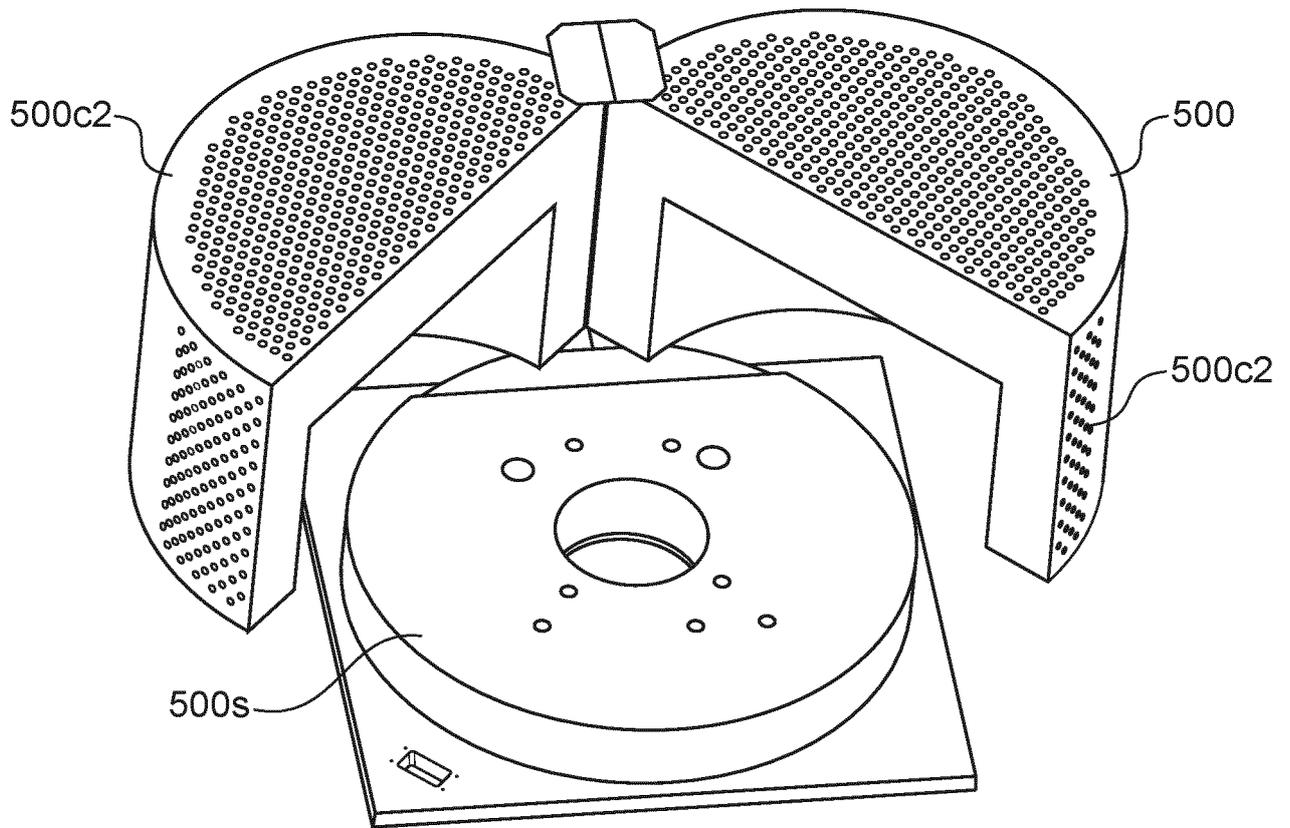


FIG. 9

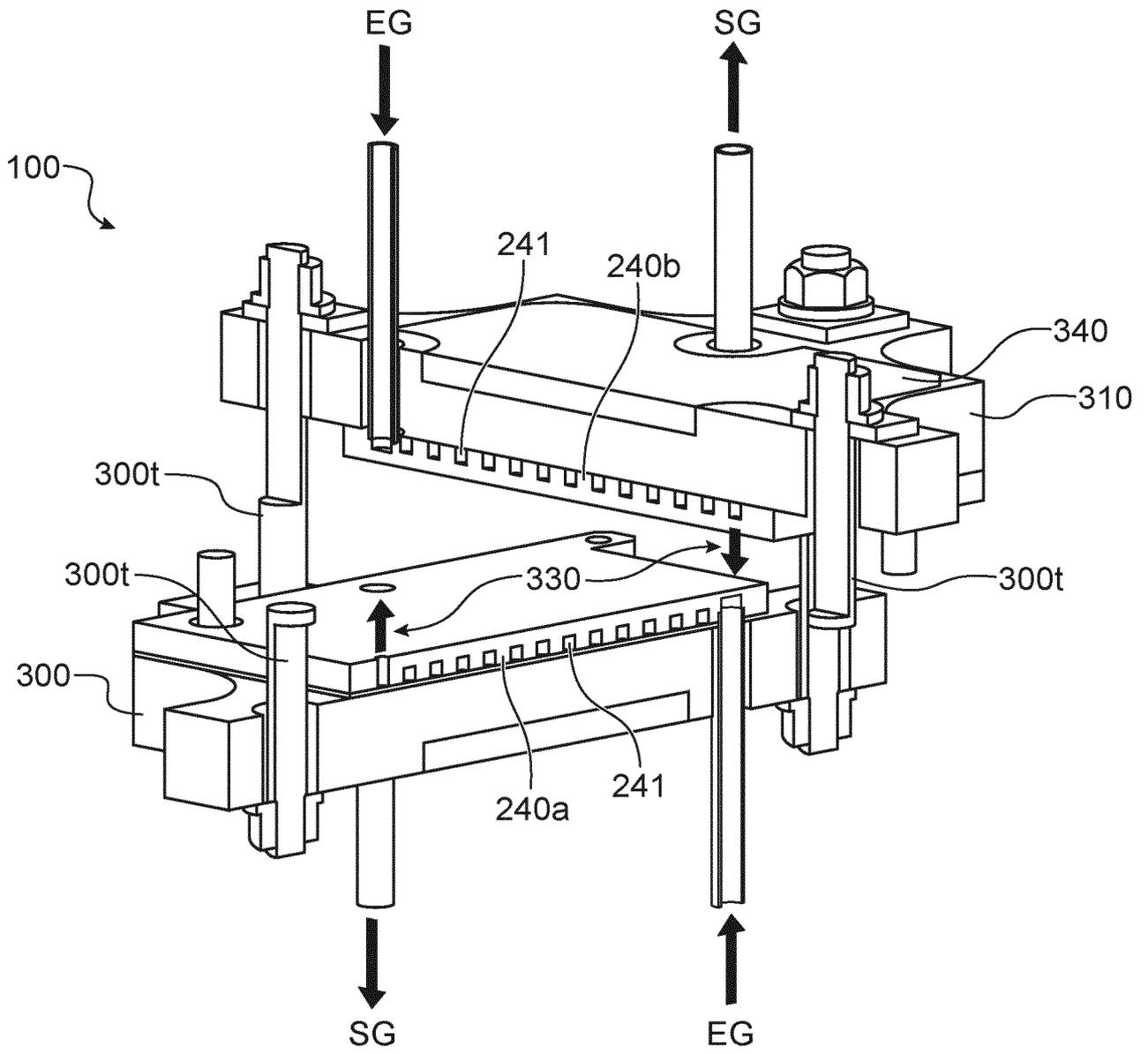


FIG.10a

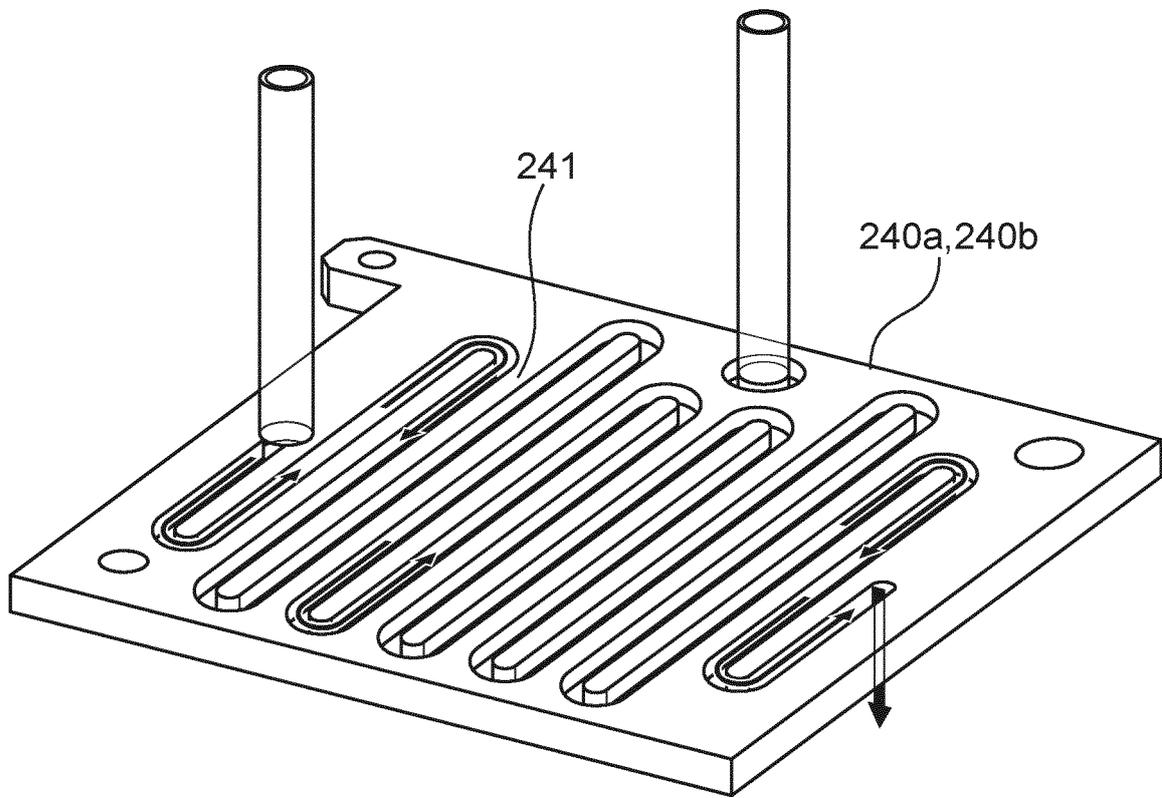


FIG. 10b

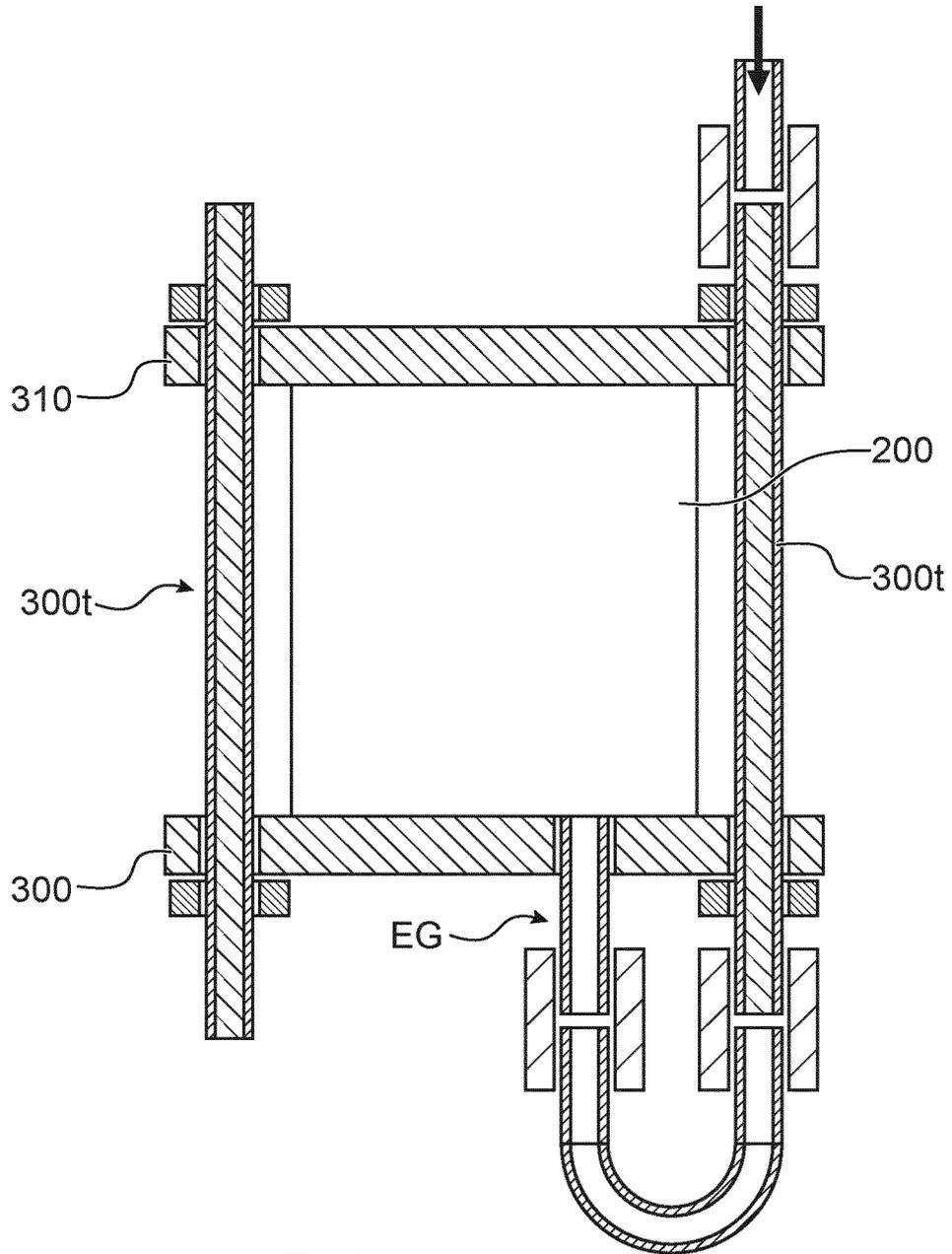


FIG.11

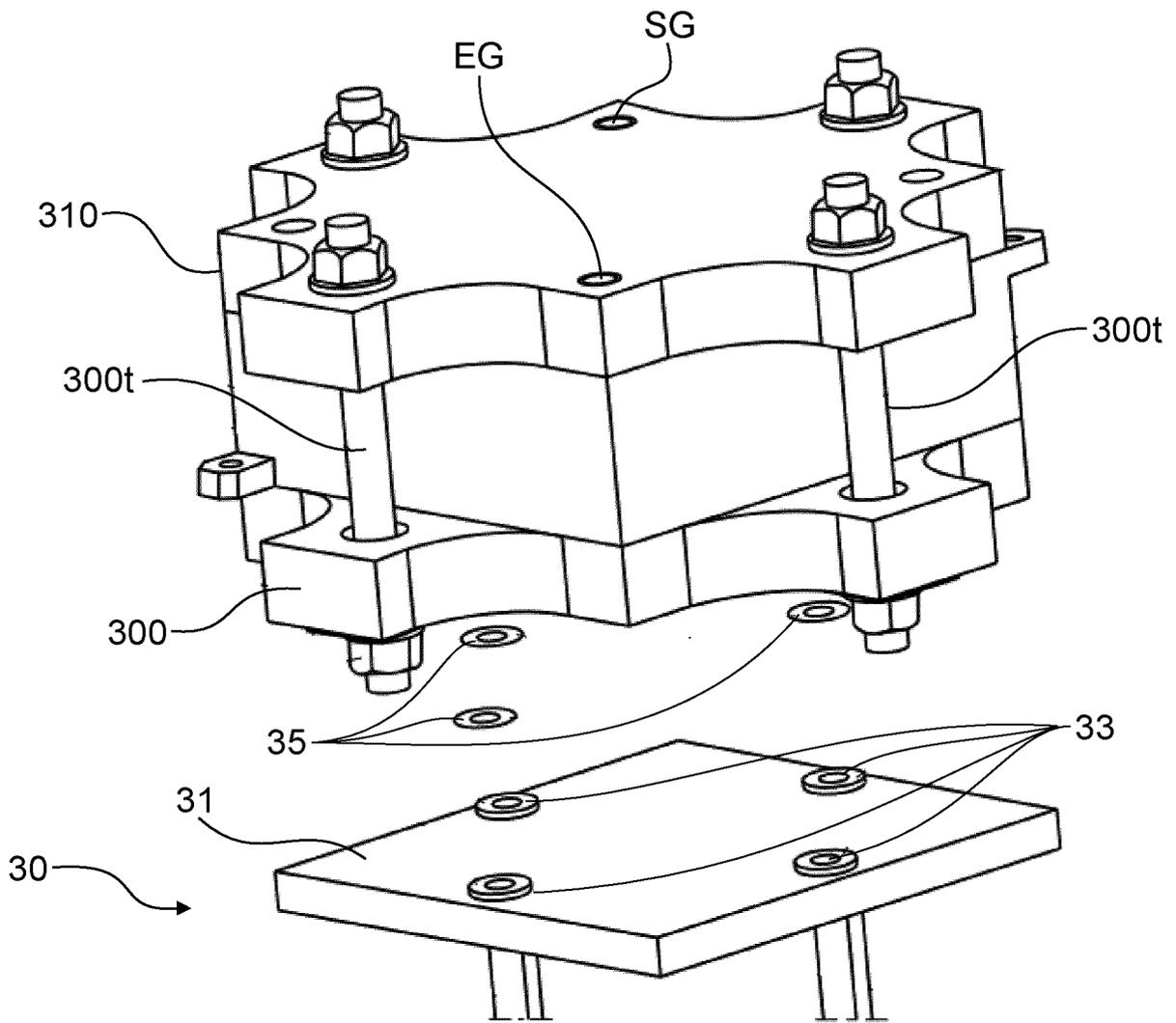


FIG.12

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 2018/138540 A1 (KAKUWA TAKASHI [JP])
17 mai 2018 (2018-05-17)

DE 10 2016 123649 A1 (AUDI AG [DE];
VOLKSWAGEN AG [DE])
7 juin 2018 (2018-06-07)

WO 2017/131569 A1 (POWERCELL SWEDEN AB)
3 août 2017 (2017-08-03)

CH 713 019 A2 (DR ULF BOSSEL ALMUS AG
[CH]) 13 avril 2018 (2018-04-13)

EP 3 082 188 A1 (NGK SPARK PLUG CO [JP])
19 octobre 2016 (2016-10-19)

US 2011/210012 A1 (SIOLI GIANCARLO [IT])
1 septembre 2011 (2011-09-01)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT