

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 907 473**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 53541**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 30 B 29/22 (2006.01), C 01 F 11/02, 17/00, C 01 G  
45/02, C 30 B 13/00, H 01 M 8/10, 4/88

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.02.07.

③0 Priorité : 24.10.06 FR 0654482; 24.10.06 FR  
0654481.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 25.04.08 Bulletin 08/17.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARLIN SAMUEL NOEL PATRICE et  
LEVY CAROLINE VERONIQUE LAURENCE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION D'UN PRODUIT DE PEROVSKITE.

⑤7 La présente invention concerne un produit fondu com-  
portant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T  
étant un élément choisi parmi le strontium, le calcium, le  
magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium, le cérium et  
des mélanges de ces éléments, et M désignant le manga-  
nèse.

FR 2 907 473 - A1



L'invention concerne un nouveau procédé de fabrication de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse (LSM).

On appelle classiquement pérovskite tout élément présentant une structure de type  $ABO_3$ .

5 Un pérovskite de lanthane – strontium – manganèse (LSM) est un composé où A est du Lanthane dopé au Strontium et B du Manganèse. Sa structure est du type  $(La_{(1-x)}Sr_x)_{(1-y)}M_nO_3$ .

10 Les poudres de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse actuellement disponibles sur le marché sont notamment utilisées pour la fabrication de cathodes de piles à combustible à oxyde solide (SOFC ou « *Solid Oxide Fuel Cell* » en anglais). Elles sont généralement fabriquées par les procédés suivants :

- co-précipitation / sol-gel
- synthèse par frittage en voie solide, par exemple comme décrit dans US 5,453,330
- 15 - synthèse à partir de précurseurs et pyrolyse.

Un procédé par évaporation-condensation est également décrit dans le document « *Nanomaterials : new elaboration processes using solar furnaces* », Materials Science Forum, Vols. 269-272 (1998), pp 297-302.

20 L'article « *Influence of synthetic route on the catalytic properties of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$*  », Solid State Ionics 131 (2000) 211-220, par Robert J. Bell, Graeme J. Millar et John Drennan, décrit également six procédés pour synthétiser des poudres de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse.

25 Toutes les poudres obtenues selon les procédés décrits ci-dessus présentent des tailles moyennes de grains assez faibles (submicroniques) à moyennes (de l'ordre de  $5\mu\text{m}$ ). Elles sont d'un coût élevé.

On connaît également des procédés de fabrication de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse monocristallin, par exemple de EP 0 732 430. Ces procédés sont cependant coûteux.

30 Il existe donc un besoin pour un nouveau procédé permettant de fabriquer à un coût réduit et en quantités industrielles du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse.

Le but de l'invention est de satisfaire ce besoin.

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un procédé de fabrication de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse, ce procédé comportant les étapes suivantes :

- a) mélange de matières premières pour former une charge de départ ;
- 5 b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un liquide en fusion ;
- c) solidification du liquide en fusion de manière à former un matériau solide,

les matières premières étant choisies de manière que le matériau solide obtenu à l'étape c), dit « matériau fondu », présente la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :

- 10 36% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 70,7%
- 0% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 25,8%
- 29,3% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 41,2%
- Impuretés < 0,7%.

Le matériau peut présenter la forme d'un bloc ou d'une particule.

- 15 Dans un premier mode de réalisation, l'invention concerne ainsi un procédé de fabrication de particules comportant du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse, ce procédé comportant les étapes suivantes :

- a<sub>1</sub>) mélange de matières premières pour former une charge de départ ;
- b<sub>1</sub>) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un liquide en fusion ;
- 20 c<sub>1</sub>) dispersion du liquide en fusion sous forme de gouttelettes liquides ;
- d<sub>1</sub>) solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide oxygéné.

- Selon l'invention, à l'étape a<sub>1</sub>), les matières premières sont choisies de manière que les particules solides obtenues à l'étape d<sub>1</sub>), dites « particules fondues »,  
25 présentent la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :

- 36% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 70,7%
- 0% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 25,8%
- 29,3% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 41,2%
- 30 Impuretés < 0,7%.

Dans un deuxième mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un bloc comportant du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse, ce procédé comportant les étapes successives suivantes :

- a<sub>2</sub>) mélange de matières premières pour former une charge de départ ;
- 35 b<sub>2</sub>) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un liquide en fusion ;

- c<sub>2</sub>) coulage du liquide en fusion dans un moule ;
- d<sub>2</sub>) solidification par refroidissement du liquide coulé dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;
- e<sub>2</sub>) démoulage du bloc.

5 Selon l'invention, à l'étape a<sub>2</sub>), les matières premières sont choisies de manière que le bloc démoulé présente la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :

36% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 70,7%

0% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 25,8%

10 29,3% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 41,2%

Impuretés < 0,7%.

Les étapes des procédés selon l'invention sont conventionnelles pour fabriquer des particules fondues ou des blocs fondues et l'homme du métier sait déterminer les matières premières de manière à obtenir, dans ces particules fondues ou ces blocs  
15 fondues, ladite composition chimique, cette composition étant identique à celle du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$  avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,05 \leq y \leq 0,24$ . Cependant, c'est avec étonnement que les inventeurs ont découvert que ces étapes classiques conduisent à un taux élevé de phase pérovskite.

Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés  
20 classiques, en particulier, dans le cas des particules, mettant en œuvre un soufflage ou une atomisation, permettent ainsi de fabriquer à partir d'un liquide fondu des particules ou des blocs de différentes tailles présentant un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse, hors impuretés, supérieur à 50 %, de préférence supérieur à 70 %, de préférence supérieur à 90 %, de préférence encore supérieur à 99 %, de préférence  
25 toujours supérieur à 99,9%. (La définition du taux de pérovskite de – strontium – manganèse d'un produit est donnée ultérieurement dans cette description.) Cette découverte, particulièrement surprenante, va à l'encontre des préjugés techniques qui, jusqu'à aujourd'hui, conduisaient l'homme du métier à ne s'intéresser qu'aux procédés complexes et coûteux décrits ci-dessus.

30 De préférence, le procédé de fabrication des premier et deuxième modes de réalisation selon l'invention comporte encore une et de préférence plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- La charge de départ est déterminée de manière que l'analyse chimique des particules ou du bloc fabriqués soit la suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100 %:

5                    38,4% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 69,7%  
                       0% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 25,4%  
                       30,3% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 37,2%  
                       Impuretés < 0,7%.

Cette composition est identique à celle du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$  avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $0 \leq y \leq 0,1$ .

- 10 – La charge de départ est déterminée de manière que l'analyse chimique des particules ou du bloc fabriqués soit la suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100%:

                      47,9% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 69,7%  
                       0% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 17%  
 15                    30,3% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 35,7%  
                       Impuretés < 0,7%.

Cette composition est identique à celle du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$  avec  $0 < x \leq 0,35$  et  $0 \leq y \leq 0,1$ .

- 20 – La charge de départ est déterminée de manière que l'analyse chimique des particules ou du bloc fabriqués soit la suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100%:

                      47,9% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 61,6%  
                       6,7% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 17%  
                       31,5% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 35,7%  
 25                    Impuretés < 0,7%.

Cette composition est identique à celle du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$  avec  $0,15 < x \leq 0,35$  et  $0 \leq y \leq 0,1$ .

- 30 – La charge de départ est déterminée de manière que l'analyse chimique des particules ou du bloc fabriqués soit la suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100%:

                      53,9% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 61,6%  
                       6,7% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 11,8%  
                       31,5% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 34,7%

Impuretés < 0,7%

Cette composition des particules est identique à celle du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse  $(La_{1-x} Sr_x)_{1-y} MnO_3$  avec  $0,15 < x \leq 0,25$  et  $0 \leq y \leq 0,1$ .

- 5 – De préférence la teneur massique en « Lanthane exprimé sous la forme  $La_2O_3$  » est supérieure à 38,4%, de préférence à 47,9 %, de préférence encore à 53,9% et/ou inférieure à 69,7 %, de préférence à 61,6%.
- De préférence, la teneur massique en « Strontium exprimé sous la forme SrO » est supérieure à 0,8%, de préférence à 6,7% et/ou inférieure à 25,4%, de préférence à 10 17%, de préférence encore à 11,8%.
- De préférence, la teneur massique en « Manganèse exprimé sous la forme MnO » est supérieure à 30,3%, de préférence à 31,5% et/ou inférieure à 37,2%, de préférence à 35,7%, de préférence encore 34,7%.
- 15 De préférence, le procédé de fabrication du premier mode de réalisation selon l'invention comporte encore une et de préférence plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :
- A l'étape b<sub>1</sub>), on utilise un four à arc.
- A l'étape c<sub>1</sub>), on met en contact ledit liquide en fusion avec un fluide oxygéné, de 20 préférence identique à celui mis en œuvre à l'étape d<sub>1</sub>).
- Les étapes de dispersion et de solidification sont simultanées.
- On maintient un contact entre les gouttelettes et un fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète desdites gouttelettes.
- Le fluide oxygéné à l'étape c<sub>1</sub>) et/ou à l'étape d<sub>1</sub>), de préférence l'air, comporte au 25 moins 20 % en volume d'oxygène.
- Après l'étape d<sub>1</sub>), on recuit les particules fondues. De préférence, les particules sont recuites à une température comprise entre 1050 et 1400 °C, de préférence de 1150°C, pendant un temps de palier en température d'au moins 30 minutes, de préférence supérieur à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures. De préférence encore, les 30 particules sont recuites sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous l'air, de préférence à pression atmosphérique.

De préférence, le procédé de fabrication du deuxième mode de réalisation selon l'invention comporte encore une et de préférence plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- A l'étape b<sub>2</sub>), on utilise un four par induction.
- 5 – A l'étape c<sub>2</sub>) et/ou à l'étape d<sub>2</sub>) et/ou après l'étape e<sub>2</sub>), on met en contact, directement ou indirectement, du liquide en fusion en cours de solidification avec un fluide oxygéné, de préférence avec un gaz oxygéné, par exemple avec de l'air. De préférence, on commence ledit contact immédiatement après démoulage du bloc. De préférence encore, on maintient ce contact jusqu'à la solidification complète du bloc.
- 10 – La vitesse de refroidissement pendant la solidification est toujours inférieure à 1000 K/s, de préférence inférieure à 100 K/s, de préférence inférieure à 50 K/s.
- On procède au démoulage de l'étape e<sub>2</sub>) avant solidification complète du bloc.
- De préférence, on démoule le bloc le plus rapidement possible, de préférence dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme, et, de
- 15 préférence encore, on commence alors immédiatement la mise en contact avec le fluide oxygéné.
- Après l'étape e<sub>2</sub>), on recuit le bloc démoulé. De préférence, le bloc est recuit à une température comprise entre 1050°C et 1400°C, de préférence 1150°C, pendant un temps de palier en température, compté à partir du moment où la totalité du bloc a
- 20 atteint la température de palier (en surface de bloc et en cœur de bloc) de préférence supérieur à 30 minutes, de préférence supérieur à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures. De préférence encore, le bloc est recuit sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous l'air, de préférence à pression atmosphérique.
- 25 – Le bloc démoulé, éventuellement recuit, est réduit en morceaux ou en poudre, par exemple par concassage et/ou broyage. De préférence, on procède alors à une sélection granulométrique en fonction de l'application visée.

- L'invention concerne également un produit fondu, sous la forme d'une particule
- 30 fondue ou d'un bloc fondu, comportant un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse hors impuretés de plus de 50 %, de préférence de plus de 70%, de préférence encore de plus de 90 %, de préférence toujours, de plus de 99 %, ce produit

présentant la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100%:

- 36% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 70,7%
- 0% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 25,8%
- 5 29,3% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 41,2%
- Impuretés < 0,7%.

De préférence, ce produit présente, hors impuretés, un taux dudit pérovskite de lanthane – strontium – manganèse, de formule  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$  avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,05 \leq y \leq 0,24$ , qui est supérieur à 99,9 %, les paramètres x et y de la  
10 formule étant les proportions atomiques de chaque élément.

De préférence, le produit selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Le produit selon l'invention est obtenu, ou peut être obtenu, suivant un procédé conforme à l'invention.
- 15 – Le produit selon l'invention présente une teneur massique en « Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  » supérieure à 38,4%, de préférence à 47,9 %, de préférence encore à 53,9% et/ou inférieure à 69,7 %, de préférence à 61,6%.
- Le produit selon l'invention présente une teneur massique en « Strontium exprimé sous la forme SrO » supérieure à 0,8%, de préférence à 6,7% et/ou inférieure à 25,4%, de  
20 préférence à 17%, de préférence encore à 11,8%.
- Le produit selon l'invention présente une teneur massique en « Manganèse exprimé sous la forme MnO » supérieure à 30,3%, de préférence à 31,5% et/ou inférieure à 37,2%, de préférence à 35,7%, de préférence encore 34,7%.
- Le produit selon l'invention présente, hors impuretés, un taux de pérovskite de  
25 lanthane – strontium – manganèse de formule  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$  de plus de 99,9% avec de préférence  $x > 0,02$ , de préférence  $0,15 < x$  et/ou  $x < 0,35$ , de préférence  $x < 0,25$ .
- Le produit selon l'invention présente, hors impuretés, plus de 99,9% de pérovskite de  
30 lanthane – strontium – manganèse et  $0 \leq y$ , et/ou  $y \leq 0,1$ . Avantagement, ces deux dernières préférences confèrent au produit coulé des propriétés de conductivité électrique élevée le rendant particulièrement adapté, après broyage éventuel, à la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Le produit selon l'invention peut présenter la forme d'un bloc d'une épaisseur supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 5 cm, de préférence encore supérieure à 15 cm, l'épaisseur d'un bloc étant sa plus petite dimension. De préférence ce bloc présente une masse supérieure à 200g.

5

- La particule selon l'invention est obtenue, ou peut être obtenue, suivant un procédé conforme à l'invention.

10

- La particule présente une teneur massique en « Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  » supérieure à 38,4%, de préférence à 47,9 %, de préférence encore à 53,9% et/ou inférieure à 69,7 %, de préférence à 61,6%.

- La particule présente une teneur massique en « Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  » supérieure à 0,8%, de préférence à 6,7% et/ou inférieure à 25,4%, de préférence à 17%, de préférence encore à 11,8%.

15

- La particule présente une teneur massique en « Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  » supérieure à 30,3%, de préférence à 31,5% et/ou inférieure à 37,2%, de préférence à 35,7%, de préférence encore 34,7%.

20

- La particule présente, hors impuretés, un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse de formule  $(\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x)_{1-y} \text{MnO}_3$  de plus de 99,9%, avec de préférence  $x > 0,02$ , de préférence  $0,15 < x$  et/ou  $x < 0,35$ , de préférence  $x < 0,25$ .

- La particule présente, hors impuretés, plus de 99,9 % de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse et  $0 \leq y$ , et/ou  $y \leq 0,1$ .

25

Avantageusement, ces deux dernières préférences confèrent aux particules des propriétés de conductivité électrique élevée les rendant particulièrement adaptées, après broyage éventuel, à la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

30

Le produit peut également se présenter sous la forme d'une particule, de préférence d'une taille inférieure à 4 mm, par exemple inférieure à 3 mm. La sphéricité de la particule peut être supérieure à 0,5, de préférence à 0,6, la sphéricité étant définie comme le rapport entre sa plus petite dimension et sa plus grande dimension.

Le produit selon l'invention peut ne pas avoir subi de traitement thermique de recuisson après solidification ou refroidissement et/ou ne pas résulter d'un broyage.

L'invention concerne enfin l'utilisation de particules ou, éventuellement après broyage, d'un bloc, résultant de la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ou

l'utilisation d'un produit fondu, notamment de particules fondues, selon l'invention dans la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

On définit le taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse hors impuretés, en % selon la formule (1) suivante :

$$5 \quad T = 100 * (A_{\text{LSM}}) / (A_{\text{LSM}} + A_{30,4 < 2\theta < 31,6}) \quad (1)$$

où

- 10           ○  $A_{\text{LSM}}$  est l'aire mesurée sur un diagramme de diffraction X obtenu à partir d'un appareil du type diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre, sans traitement de déconvolution, du doublet principal du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse ;
- 15           ○  $A_{30,4 < 2\theta < 31,6}$  est l'aire mesurée sur le même diagramme, sans traitement de déconvolution, pour les phases présentant un pic de diffraction dans le domaine d'angles compris entre  $2\theta = 30,4^\circ$  et  $2\theta = 31,6^\circ$ . Entre autres, la phase  $\text{La}_2\text{MnO}_4$  présente un pic de diffraction dans ce domaine d'angles.

20 De manière générale, on appelle « produit fondu » un produit solide, éventuellement recuit, obtenu par solidification complète d'une composition à l'état liquide. Le produit « démoulé » obtenu à la fin de l'étape e<sub>2</sub>) peut encore comporter des zones non solidifiées et, immédiatement après démoulage, n'est donc alors pas considéré comme un produit fondu.

On appelle « particule fondue » une particule solide, éventuellement recuite, obtenue par solidification d'une composition à l'état liquide.

25 On appelle « taille » d'une particule la moyenne de sa plus grande dimension dM et de sa plus petite dimension dm :  $(dM+dm)/2$ .

L'épaisseur d'un bloc est sa plus petite dimension.

Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants.

30 Un procédé selon l'invention de fabrication de particules, selon le premier mode de réalisation de l'invention, est à présent décrit dans le détail.

A l'étape a<sub>1</sub>), la charge de départ est formée des oxydes indiqués ou de précurseurs de ceux-ci. L'ajustement des compositions peut se faire par addition d'oxydes purs ou de mélanges d'oxydes et/ou de précurseurs, notamment La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, SrCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

5 Selon l'invention, l'homme du métier ajuste la composition de la charge de départ de manière à obtenir, à l'issue de l'étape d<sub>1</sub>), une particule conforme à l'invention. L'analyse chimique de la particule fondue selon l'invention est généralement sensiblement identique à celle de la charge de départ. Mais, le cas échéant, l'homme du métier sait comment adapter la composition de la charge de départ, par exemple pour tenir compte  
10 de la présence d'éléments volatils ou de la disparition de certains éléments lors de la fusion.

De préférence, aucun élément autre que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, SrCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et aucun de leurs précurseurs n'est introduit volontairement dans la charge de départ, les autres éléments présents étant des impuretés.

15 De préférence, la somme de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, SrCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de leurs précurseurs représente plus de 99% en poids de la charge de départ.

Un mélange intime des matières premières peut être effectué dans un mélangeur. Ce mélange est ensuite versé dans un four de fusion.

A l'étape b<sub>1</sub>), la charge de départ est fondue, de préférence dans un four à arc  
20 électrique. L'électrofusion permet en effet la fabrication de grandes quantités de particules avec des rendements intéressants.

On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et pouvant contenir environ 180 kg de liquide en fusion. De préférence, la tension est comprise entre 140 et 180 Volts,  
25 la puissance de l'ordre de 240 kW et l'énergie est comprise entre 1150 à 2800 kWh/T.

Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de départ. Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz oxydant (air ou oxygène par  
30 exemple) comme mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage du liquide en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'un gaz contenant 35% en volume d'oxygène.

A l'étape  $c_1$ ), un filet du liquide en fusion, à une température de préférence comprise entre 1600 et 1800 °C, est dispersé en petites gouttelettes liquides.

La dispersion peut résulter d'un soufflage à travers le filet de liquide en fusion. Mais tout autre procédé d'atomisation d'un liquide en fusion, connu de l'homme de l'art, est envisageable.

A l'étape  $d_1$ ), les gouttelettes liquides sont transformées en particules solides par contact avec un fluide oxygéné, de préférence gazeux, de préférence encore avec de l'air et/ou de la vapeur d'eau. Le fluide oxygéné comporte de préférence au moins 20 % en volume d'oxygène.

De préférence, le procédé est adapté de manière que, sitôt formée, la gouttelette de liquide en fusion soit en contact avec le fluide oxygéné. De préférence encore, la dispersion (étape  $c_1$ )) et la solidification (étape  $d_1$ )) sont sensiblement simultanées, le liquide en fusion étant dispersé par un fluide oxygéné apte à refroidir et solidifier ce liquide.

De préférence, le contact avec le fluide oxygéné est maintenu au moins jusqu'à la solidification complète des particules.

De préférence, aucun autre moyen de solidification qu'un refroidissement par contact avec le fluide oxygéné n'est utilisé. Ainsi par exemple, de préférence, on ne met pas en œuvre de procédé d'hyper trempe par projection des gouttelettes de liquide en fusion sur une paroi métallique refroidie.

La vitesse de refroidissement est fonction du diamètre des particules. Elle est d'environ de 1000 K/s pour des particules de taille de 0,3 mm.

A l'issue de l'étape  $d_1$ ), on obtient des particules solides selon l'invention qui présentent une taille comprise entre 0,01 et 3 mm, en fonction des conditions de dispersion.

Avantageusement, de manière surprenante et inexplicée, la mise en contact du liquide en fusion avec un fluide oxygéné permet d'obtenir en quantités industrielles et à un coût réduit un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse hors impuretés remarquable, atteignant plus de 90 %, et même plus de 99,9 %, sans étape de recuisson.

D'autres phases peuvent cependant être présentes, ainsi que des impuretés en provenance des matières premières.

Dans le mode de réalisation préféré, les impuretés sont tous les constituants autres que les oxydes de lanthane, de strontium, de manganèse et que les combinaisons de ces oxydes.

5 En particulier, on peut retrouver à titre d'impuretés les éléments Al, Ca, Si, Zr, Na, Ba et Fe. De préférence, la teneur massique totale en impuretés, exprimées sous forme d'oxydes, est inférieure à 0,7 %, de préférence inférieure à 0,4%. De préférence encore,

10  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,5\%$ , préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,1\%$ , et/ou  
 $\text{CaO} < 0,25 \%$ , de préférence  $\text{CaO} < 0,05 \%$ , et/ou  
 $\text{SiO}_2 < 0,1\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 < 0,06\%$ , et/ou  
 $\text{ZrO}_2 < 0,5\%$ , de préférence  $\text{ZrO}_2 < 0,05\%$ , et/ou  
 $\text{Na}_2\text{O} < 0,05\%$ , et/ou  
 $\text{BaO} < 0,1 \%$ , de préférence  $\text{BaO} < 0,06 \%$ , et/ou  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,05\%$ .

15 A l'issue de l'étape d<sub>1</sub>), on obtient des particules selon l'invention.

Dans une étape e<sub>1</sub>) ultérieure optionnelle, les particules sont introduites dans un four pour subir un traitement thermique de recuisson. Avantagusement, une telle recuisson permet d'augmenter encore le taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse. On obtient ainsi des taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse sensiblement égaux à 100 % hors impuretés.

20

La température de recuisson est de préférence comprise entre 1050 et 1400°C, de préférence encore entre 1100°C et 1200°C, et, de préférence toujours, d'environ 1150 °C. Cette température est de préférence maintenue pendant une durée supérieure à 0,5 heure, de préférence supérieure à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures. De préférence, le traitement thermique de recuisson est effectué sous une atmosphère contenant au moins 20 % en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à la pression ambiante d'environ 1 bar.

25

Les particules fondues selon l'invention peuvent être broyées, avant ou après recuisson. Si nécessaire, on procède ensuite à une sélection granulométrique, en fonction de l'application visée.

30

Les particules selon l'invention peuvent avantagusement présenter des dimensions variées, le procédé de fabrication ne se limitant pas à l'obtention de poudres de pérovskite submicroniques. Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle.

En outre, les particules obtenues peuvent avantageusement être utilisées pour fabriquer une cathode pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention. Les particules testées ont été fabriquées de la manière suivante :

5 Les matières premières de départ suivantes ont d'abord été mélangées intimement dans un mélangeur :

- Poudre de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , commercialisée par la société TREIBACHER, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille médiane est inférieure à 45  $\mu\text{m}$  ;
- 10 - Poudre de  $\text{SrCO}_3$ , commercialisée par la société SPCH, dont la pureté est supérieure à 96 % en masse et dont le passant au tamis de 45  $\mu\text{m}$  est supérieur à 99 % ;
- Poudre de  $\text{MnO}_2$ , commercialisée par la société DELTA, dont la pureté est supérieure à 91 % en masse et dont la taille médiane est d'environ 45  $\mu\text{m}$ .

La charge de départ ainsi obtenue, d'une masse de 50 kg, a été versée dans un four de fusion à arc de type Héroult. Elle a ensuite été fondue suivant une fusion en arcs longs (tension de 160 Volts, puissance de 240 KW, l'énergie appliquée variant, selon les exemples, entre 1300 et 2800 kWh/T) de façon à fondre tout le mélange de façon complète et homogène. Les conditions d'élaboration étaient oxydantes.

Dans certains exemples, la qualité du brassage a été améliorée par barbotage d'un gaz contenant 35 % en volume d'oxygène, comme décrit dans FR 1 208 577.

20 Lorsque la fusion est complète, le liquide en fusion est coulé de manière à former un filet. La température du liquide en fusion mesurée lors du coulage était comprise entre 1600 et 1800°C.

Un soufflage d'air sec comprimé, à une pression de 3 bars, brise le filet et disperse en gouttelettes le liquide en fusion.

25 Le soufflage refroidit ces gouttelettes et les figent sous la forme de particules fondues. Selon les conditions de soufflage, les particules fondues peuvent être sphériques ou non, creuses ou pleines. Elles présentent généralement une taille comprise entre 0,01 mm et 3 mm.

30 Les analyses chimiques et de détermination de phase de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse ont été réalisées sur des échantillons qui présentaient une taille médiane inférieure à 40  $\mu\text{m}$ .

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X.

La détermination du taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse a été effectuée à partir des diagrammes de diffraction X, acquis avec un diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre. Après fusion et solidification, les produits obtenus peuvent comporter la phase pérovskite ainsi que d'autres phases, en quantités moins importantes, comme  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ .

Les phases pérovskite de lanthane – strontium – manganèse sont identifiées, suivant le protocole classique, par diffraction X, au moyen de fiche ICDD. Par exemple, la fiche ICDD00-053-0058 est celle de la phase pérovskite de lanthane – strontium – manganèse  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

Dans la pratique, les mesures du taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse sont effectuées lorsque le diagramme de diffraction X montre :

- une phase pérovskite de lanthane – strontium – manganèse majoritaire,
- des phases minoritaires dans le domaine d'angles  $2\theta$  compris entre  $30,4^\circ$  et  $31,6^\circ$ , et
- d'autres phases minoritaires qui ne présentent pas de pics dans les domaines d'angles considérés pour la mesure des phases précédemment mentionnées.

Alors, à l'aide du logiciel EVA (commercialisé par la société BRUKER) et après avoir effectué une soustraction du fond continu (background 0,8), il est possible de mesurer l'aire (sans traitement de déconvolution) entre  $2\theta = 30,4^\circ$  et  $31,6^\circ$  pour toutes les phases présentes, entre autres  $\text{La}_2\text{MnO}_4$  et l'aire (sans traitement de déconvolution) du doublet principal du pérovskite de lanthane – strontium – manganèse. Le taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse est alors calculé suivant la formule (1).

Ainsi, si la phase de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse est la seule phase en présence dans le diagramme de diffraction X, et donc que  $A_{30,4 < 2\theta < 31,6}$  est nul, le taux de pérovskite est égal à 100 %.

Le tableau 1 résume les résultats obtenus avant tout traitement thermique de recuisson.

Tableau 1

|  | Tension (Volt) | Energie appliquée (kWh/T) | Barbotage d'un gaz au cours de la fusion | Analyse chimique obtenue $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$ |   | Taux de pérovskite de LSM (%) |
|--|----------------|---------------------------|--|---|---|-------------------------------|
|  |                |                           |  | x   | y |                               |
|  |                |                           |  |   |   |                               |

|                |     |      |     |     |      |       |
|----------------|-----|------|-----|-----|------|-------|
| 1 <sub>1</sub> | 160 | 2800 | Non | 0,2 | 0,04 | >99,9 |
| 2 <sub>1</sub> | 160 | 1300 | Non | 0,2 | 0,07 | >99,9 |
| 3 <sub>1</sub> | 160 | 1500 | Oui | 0,2 | 0,07 | >99,9 |

Le tableau 1 permet de mettre en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention.

Un traitement thermique a été ensuite réalisé sur le produit de l'exemple 1<sub>1</sub> dans les conditions suivantes :

Température : 1150 °C

Maintien en palier : 5 heures

Atmosphère : air, pression atmosphérique (ambiante).

Après traitement thermique, le produit présente un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse de 100%, hors impuretés.

Un procédé selon l'invention de fabrication d'un bloc fondu, selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, est à présent décrit dans le détail.

A l'étape a<sub>2</sub>), la charge de départ est déterminée comme à l'étape a<sub>1</sub>) décrite ci-dessus, les caractéristiques préférées, notamment celles relatives au choix des éléments présents ou à leurs quantités, étant les mêmes que celles de l'étape a<sub>1</sub>) décrite ci-dessus.

Selon l'invention, l'homme du métier ajuste la composition de la charge de départ de manière à obtenir, à l'issue de l'étape e<sub>2</sub>), un bloc conforme à l'invention. L'analyse chimique du bloc selon l'invention est généralement sensiblement identique à celle de la charge de départ. Mais, le cas échéant, l'homme du métier sait comment adapter la composition de la charge de départ, par exemple pour tenir compte de la présence d'éléments volatils ou de la disparition de certains éléments lors de la fusion.

Un mélange intime des matières premières peut être effectué dans un mélangeur. Ce mélange est ensuite versé dans un four de fusion.

A l'étape b<sub>2</sub>), la charge de départ est fondue, par exemple dans un four à arc électrique, de façon à fondre toute la charge de départ de façon complète et homogène.

L'électrofusion permet la fabrication de gros blocs, pouvant atteindre 150 mm d'épaisseur, avec des rendements intéressants. On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m

et pouvant contenir environ 180 kg de liquide en fusion. De préférence, la tension est comprise entre 140 et 180 Volts, la puissance de l'ordre de 240 kW et l'énergie est comprise entre 1150 à 2800 kWh/T.

5 Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de départ. Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz oxydant (air ou oxygène par exemple) comme mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage du liquide en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'un gaz contenant 35% en  
10 volume d'oxygène.

Le four à induction est préféré entre tous, comme par exemple décrit dans FR 1 430 962. Avantagement, le bloc peut ainsi être démoulé avant solidification complète, le cœur du bloc étant encore liquide. Comme on le verra dans la suite de la description, ce démoulage anticipé augmente avantagement la teneur en pérovskite  
15 de lanthane – strontium – manganèse.

La température du liquide en fusion mesurée lors du coulage est de préférence comprise entre 1600 et 1800°C.

A l'étape c<sub>2</sub>), le liquide en fusion est coulé dans un moule apte à résister au bain de liquide en fusion. De préférence, on utilisera des moules en graphite, en fonte, ou tels que définis dans US 3,993,119. Dans le cas d'un four à induction, la spire est considérée  
20 comme constituant un moule. Le coulage s'effectue de préférence sous air.

A l'étape d<sub>2</sub>), le liquide coulé dans le moule est refroidi jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié.

De préférence, au cours de la solidification, on met du liquide en fusion en contact avec un fluide oxygéné, de préférence gazeux, de préférence avec de l'air. Cette  
25 mise en contact peut être effectuée dès la coulée. Cependant, il est préférable de ne commencer cette mise en contact qu'après la coulée. Pour des raisons pratiques, la mise en contact avec le fluide oxygéné ne commence de préférence qu'après le démoulage, de préférence le plus tôt possible après le démoulage.

30 Le fluide oxygéné comporte de préférence au moins 20% en volume d'oxygène.

De préférence, on maintient le contact avec le fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète du bloc. Ce contact peut être direct, par exemple pour les surfaces du liquide en fusion coulé dans le moule et formant l'interface avec l'air ambiant. Il peut

aussi être indirect, par exemple pour le liquide encore en fusion au cœur d'un bloc dont les surfaces extérieures sont déjà solidifiées. L'oxygène doit alors traverser les « parois » ainsi constituées pour atteindre le liquide en fusion.

Ladite mise en contact du liquide en fusion en cours de solidification avec un  
5 fluide oxygéné commence de préférence moins de 1 heure, de préférence moins de 30 minutes, de préférence encore moins de 20 minutes après le début de la solidification.

Avantageusement, de manière surprenante et inexplicée, la mise en contact du  
liquide en fusion avec un fluide oxygéné augmente de manière remarquable le taux de  
pérovskite de lanthane – strontium – manganèse au sein du bloc fondu selon l'invention,  
10 jusqu'à sensiblement 100%. Aucune étape de recuisson n'est donc nécessaire pour obtenir de telles teneurs.

En outre, les inventeurs ont découvert que la vitesse de refroidissement pendant  
la solidification n'est pas déterminante pour améliorer la teneur en pérovskite de lanthane  
– strontium – manganèse. De préférence, la vitesse de refroidissement est donc toujours  
15 maintenue inférieure à 1000 K/s, de préférence inférieure à 100 K/s, de préférence inférieure à 50 K/s. Avantageusement, des moyens de refroidissement conventionnels simples peuvent ainsi être mis en œuvre. De préférence, pour solidifier le liquide en fusion, c'est-à-dire le figer, on n'utilise que des moules en contact avec l'air environnant ou refroidis, notamment par circulation d'un fluide caloporteur, ou lorsque le bloc est  
20 extrait du moule et qu'il contient du liquide en fusion, qu'un contact de ce bloc avec le fluide oxygéné. La fiabilité et les coûts en sont améliorés.

A l'étape  $e_2$ ), on démoule le bloc. Pour faciliter la mise en contact du liquide en fusion avec un fluide oxygéné, il est préférable de démouler le bloc le plus rapidement possible, si possible avant solidification complète. La solidification se poursuit donc alors  
25 à l'étape  $e_2$ ).

De préférence, le bloc est démoulé dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme. De préférence, on démoule le bloc le plus rapidement possible et on commence alors immédiatement la mise en contact avec le fluide oxygéné.

De préférence, le démoulage est effectué moins de 20 minutes après le début de  
30 la solidification.

Après solidification complète, on obtient un bloc selon l'invention qui contient d'autant plus de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse que le liquide en fusion

a été mis et maintenu en contact avec de l'oxygène à une étape précoce de la solidification.

Dans une étape f<sub>2</sub>) optionnelle, le bloc démoulé est enfourné dans un four pour subir un traitement thermique de recuisson. Avantageusement, une telle recuisson permet  
5 d'augmenter sensiblement le taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse. On obtient ainsi des taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse supérieurs à 99%, de préférence à 99,9%, et même sensiblement égaux à 100%, hors impuretés.

A partir d'un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse hors impuretés de 99,9%, la composition et la structure du pérovskite de lanthane – strontium  
10 – manganèse peuvent être exprimées par la formule  $(La_{1-x} Sr_x)_{1-y} MnO_3$  où  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,05 \leq y \leq 0,24$ , les paramètres x et y de la formule étant les proportions atomiques de chaque élément.

Avantageusement, le traitement thermique de recuisson augmente le taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse même si aucun liquide en fusion n'a pu  
15 être mis en contact avec un fluide oxygéné, par exemple parce que le bloc fabriqué était déjà totalement solidifié au moment du démoulage et qu'aucune mise en contact avec un fluide oxygéné n'a été possible au cours du refroidissement dans le moule ou pendant la coulée.

Les paramètres du traitement thermique de recuisson sont fonction des  
20 dimensions des blocs traités. De préférence, ces paramètres sont les suivants :

- Température de recuisson : entre 1050 et 1400 °C, de préférence d'environ 1150°C.
- Durée de maintien en palier : supérieure à 30 minutes, de préférence supérieure à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures, à partir du moment où la totalité  
25 du bloc a atteint la température de palier (en surface de bloc et en cœur de bloc). A titre d'exemple, pour des blocs dont toutes les dimensions sont inférieures à 5 mm, le temps de maintien en palier sera de préférence d'environ 5 heures. Pour un bloc cylindrique de diamètre 200 mm et de hauteur 150 mm, le temps de maintien en palier sera de préférence d'environ 12 heures.

30 Dans tous les cas, de préférence, le traitement thermique de recuisson est effectué sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à la pression ambiante d'environ 1 bar.

Le traitement thermique de recuisson doit être effectué après solidification complète du bloc. Avant d'être recuit, le bloc peut cependant être réduit en morceaux ou en poudre. De préférence, le bloc est broyé sous la forme de particules dont la taille est d'environ 5 mm ou inférieure à 5 mm.

5 Le procédé selon l'invention conduit à un bloc selon l'invention comportant une majorité de phase de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse. En particulier, après traitement thermique de recuisson, le bloc ou les particules recuites selon l'invention présentent un taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse hors impuretés de plus de 99%, de préférence de plus de 99,9%, de préférence de 100%.

10 D'autres phases peuvent cependant être présentes, ainsi que des impuretés en provenance des matières premières. Les impuretés sont ici tous les éléments autres que les oxydes de lanthane, de strontium, de manganèse et que les combinaisons de ces oxydes.

15 En particulier, on peut retrouver à titres d'impuretés les éléments Al, Ca, Si, Zr, Na, Ba et Fe. De préférence, la teneur massique totale en impuretés exprimées sous forme d'oxyde est inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,4%. De préférence encore,

- $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,5\%$ , préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,1\%$ , et/ou
- $\text{CaO} < 0,25\%$ , de préférence  $\text{CaO} < 0,05\%$ , et/ou
- 20 •  $\text{SiO}_2 < 0,1\%$ , de préférence  $\text{SiO}_2 < 0,06\%$ , et/ou
- $\text{ZrO}_2 < 0,5\%$ , de préférence  $\text{ZrO}_2 < 0,05\%$ , et/ou
- $\text{Na}_2\text{O} < 0,05\%$ , et/ou
- $\text{BaO} < 0,1\%$ , de préférence  $\text{BaO} < 0,06\%$ , et/ou
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,05\%$ .

25 Le bloc selon l'invention peut avantageusement présenter des dimensions quelconques, le procédé de fabrication ne se limitant pas à l'obtention de poudres de pérovskite submicroniques.

30 Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle. De préférence, le bloc présente une épaisseur supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 5 cm, de préférence encore supérieure à 15 cm, l'épaisseur d'un bloc étant sa plus petite dimension.

Pour obtenir une poudre, par exemple pour fabriquer une cathode pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC), le bloc, éventuellement recuit, est ensuite concassé

et broyé dans les granulométries désirées. Avantageusement, le procédé selon l'invention permet la fabrication de particules de dimensions variées à un coût réduit.

De préférence, le bloc démoulé est d'abord concassé en morceaux de 0 à 5 mm. Puis un traitement thermique de recuisson est effectué sur ces morceaux, qui sont ensuite  
5 broyés dans les granulométries désirées.

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention. Les blocs testés ont été fabriqués de la manière suivante :

Les matières premières de départ, identiques à celles utilisées pour les exemples du premier mode de réalisation de l'invention, ont d'abord été mélangées intimement  
10 dans un mélangeur.

La charge de départ ainsi obtenue a été versée dans le four de fusion à arc. On a opéré une fusion en arcs longs de façon à fondre tout le mélange de façon complète et homogène. Les conditions d'élaboration étaient oxydantes. La température du liquide en fusion mesurée lors du coulage était comprise entre 1600 et 1800°C.

Le liquide en fusion a ensuite été coulé, sous air, dans différents moules : en fonte, en graphite ou tel que défini selon le brevet US 3,993,119.  
15

La vitesse de refroidissement « Vr » dans le tableau 2 suivant est définie par la formule suivante :  $V_r = (T_f - T_s)/t_s$ , où  $T_f$  désigne la température du liquide en fusion lors du coulage (en °C),  $T_s$  désigne la température du bloc à l'instant où il est complètement solidifié (en °C) et  $t_s$  désigne le temps entre le début du coulage et le moment où le bloc est complètement solidifié (en secondes).  
20

Les analyses chimiques et de détermination de phase de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse ont été réalisées sur des échantillons broyés en poudre représentatifs des blocs coulés. Ces poudres présentaient un diamètre médian inférieur à  
25 40 µm.

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X.

La détermination du taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse a été effectuée à partir des diagrammes de diffraction X comme décrit ci-dessus dans le cadre des exemples relatifs au premier mode de réalisation.

Les tableaux 2 et 2' résument les résultats obtenus avant tout traitement thermique de recuisson.  
30

– Aucun barbotage de gaz n'a été effectué pendant la fusion.

- Les exemples 8 et 9 concernent des blocs fabriqués suivant un procédé utilisant une fusion par induction selon FR 1 430 962, avec une spire de diamètre 275 mm, une puissance comprise entre 120 et 220 kW et une fréquence délivrée par le générateur apériodique comprise entre 100 et 250 KHz.
- 5 - « D999, h888 » désigne un cylindre d'un diamètre D de 999 mm et de hauteur h de 888 mm.

Tableau 2

| Exemple        | Tension (Volt) | Energie appliquée (kW) | Masse de la charge fondue (kg) | Nature du moule      | Vr (°C/s) | Dimensions du bloc coulé (mm)                 |
|----------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------|---|
| 1 <sub>2</sub> | 140            | 1200                   | 50                             | Suivant US3993119    | 30        | Epaisseur : 5 mm<br>Empreinte de rayon 134 mm |
| 2 <sub>2</sub> | 150            | 2400                   | 46                             | Graphite             | 0,055     | 180x180x150                                   |
| 3 <sub>2</sub> | 150            | 1400                   | 46                             | Graphite             | 0,055     | 180x180x150                                   |
| 4 <sub>2</sub> | 150            | 1400                   | 46                             | Fonte                | 0,055     | D200, h150                                    |
| 5 <sub>2</sub> | 150            | 1400                   | 46                             | Fonte                | 0,055     | D200, h150                                    |
| 6 <sub>2</sub> | 180            | 1400                   | 50                             | Fonte                | 0,055     | D200, h150                                    |
| 7 <sub>2</sub> | 180            | 1400                   | 50                             | Fonte                | 0,055     | D200, h150                                    |
| 8 <sub>2</sub> | -              | -                      | 75                             | Spire de l'inducteur | 0,04      | D275, h 190                                   |
| 9 <sub>2</sub> | -              | -                      | 75                             | Spire de l'inducteur | 0,04      | D275, h 190                                   |

Tableau 2'

| Exemple        | Analyse chimique<br>En % massiques |     |      |           | pérovskite obtenu<br>(La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>1-y</sub> MnO <sub>3</sub> |      | Taux de<br>pérovskite de<br>LSM après<br>fusion |
|----------------|------------------------------------|-----|------|-----------|---|------|---|
|                | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | SrO | MnO  | Impuretés | x   | y    |   |
| 1 <sub>2</sub> | 56,8                               | 9,6 | 33,3 | 0,3       | -   | -    | 84  |
| 2 <sub>2</sub> | 58,4                               | 8,2 | 33   | 0,4       | -   | -    | 90  |
| 3 <sub>2</sub> | 58                                 | 9,1 | 32,4 | 0,5       | -   | -    | 88  |
| 4 <sub>2</sub> | 58,5                               | 8,8 | 32,4 | 0,3       | -   | -    | 92  |
| 5 <sub>2</sub> | 59                                 | 8,8 | 31,8 | 0,4       | -   | -    | 93  |
| 6 <sub>2</sub> | 57,1                               | 9,6 | 32,7 | 0,6       | -   | -    | 97  |
| 7 <sub>2</sub> | 56,7                               | 9,6 | 33,2 | 0,5       | -   | -    | 97  |
| 8 <sub>2</sub> | 58                                 | 9,2 | 32,5 | 0,3       | 0,2   | 0,03 | 100   |
| 9 <sub>2</sub> | 51,9                               | 9,4 | 38,2 | 0,5       | 0,22  | 0,24 | 99,9  |

Le tableau 2' permet de mettre en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention. Il permet également d'observer que lors d'une fusion par induction (exemples 8<sub>2</sub> et 9<sub>2</sub>), où les surfaces du bloc démoulé étaient plus rapidement en contact avec l'oxygène de l'air (au bout de 20 minutes maximum dans ces exemples, alors que le bloc n'était pas encore complètement solidifié), le taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse dans le produit final est très élevé, atteignant sensiblement 100%, ce qui, avantageusement, rend inutile le recours à un traitement thermique de recuisson.

Les exemples 1<sub>2</sub>, 2<sub>2</sub>, 4<sub>2</sub> et 5<sub>2</sub> ont ensuite subi un traitement thermique de recuisson (tableau 2). Ce traitement thermique de recuisson a été effectué sur des blocs coulés ou sur des blocs concassés en 0-5 mm (exemple 1). Les paramètres des traitements thermiques utilisés sont précisés dans le tableau 3. Ces traitements thermiques ont été réalisés sous air.

15 Tableau 3

| Dimensions | Paramètres du traitement thermique<br>de recuisson |                    |            | Analyse chimique<br>obtenue après<br>traitement thermique<br>(La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>1-y</sub> MnO <sub>3</sub> |   | Taux de<br>pérovskite de<br>LSM après<br>traitement<br>thermique |
|------------|--|--------------------|------------|---|---|--|
|            | Température<br>(°C)                                | Palier<br>(heures) | atmosphère | x   | y |  |

|                |             |      |    |     |      |      |     |
|----------------|-------------|------|----|-----|------|------|-----|
| 1 <sub>2</sub> | 0 à 5 mm    | 1150 | 5  | Air | 0,21 | 0,06 | 100 |
| 2 <sub>2</sub> | 180x180x150 | 1150 | 12 | Air | 0,18 | 0,06 | 100 |
| 4 <sub>2</sub> | D200, h150  | 1150 | 12 | Air | 0,19 | 0,03 | 100 |
| 5 <sub>2</sub> | D200, h150  | 1150 | 12 | Air | 0,19 | 0    | 100 |

Le tableau 3 montre que ce traitement conduit à une augmentation notable du taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse, jusqu'à sensiblement 100%.

5 Comme cela apparaît clairement à présent, le procédé selon l'invention permet de fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des produits, et notamment des particules et des blocs, présentant des taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse élevés et présentant l'analyse chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :

- 10 36% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 70,7%  
0% < Strontium exprimé sous la forme  $\text{SrO}$  < 25,8%  
29,3% < Manganèse exprimé sous la forme  $\text{MnO}$  < 41,2%  
Impuretés < 0,7%

15 Ce procédé permet même de fabriquer des produits présentant, hors impuretés, des taux de pérovskite de lanthane – strontium – manganèse de formule  $(\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x)_{1-y} \text{MnO}_3$ , avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,05 \leq y \leq 0,24$ , de plus de 99,9%, voire de 100%.

Les dimensions de ces produits peuvent ensuite être réduites, les produits étant par exemple broyés sous forme de poudres si leur utilisation l'exige.

20 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

25 Au-delà de l'élément strontium, l'invention concerne un produit, notamment sous la forme d'une particule ou d'un bloc, comportant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium, le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse. L'invention concerne aussi des procédés de fabrication de ce produit.

Les modes de réalisation relatifs à ces produits et procédés, où l'élément T n'est pas limité au strontium, sont qualifiés de « généralisés ».

Il est habituel d'exprimer la structure d'un tel pérovskite de LTM sous la forme  $\text{ABO}_3$ . En toute rigueur, un tel pérovskite présente cependant une structure du type

(La<sub>(1-x)</sub> T<sub>x</sub>)<sub>(1-y)</sub> Mn O<sub>(3-δ)</sub>. Les valeurs de x et y peuvent être déterminées à partir de diagrammes de diffraction X, et/ou par analyse chimique si le produit comporte un taux de pérovskite de LTM supérieur à 99,9 % et si la somme des éléments constituant ce pérovskite est supérieure à 99 %, en pourcentage massique sur la base des oxydes. Le

5 pérovskite étant neutre électriquement, la valeur δ correspond en effet à la valeur nécessaire pour assurer l'électroneutralité de la structure pérovskite. Il est généralement admis que la valeur de δ dépend essentiellement de l'état de valence de l'élément manganèse.

Les poudres de pérovskite de LTM susmentionnées sont notamment utilisées

10 pour la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide, selon des procédés complexes et coûteux, comme décrits en introduction. Il existe donc un besoin pour des produits comportant du pérovskite de LTM et qui puissent être fabriqués, à coûts réduits et en quantité industrielle. Un but de l'invention est de satisfaire ce besoin.

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit fondu, notamment

15 sous la forme d'une particule ou d'un bloc, comportant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium, le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse.

Le produit selon l'invention est fondu, c'est-à-dire qu'il est obtenu par fusion

20 puis solidification. Bien que la fabrication de produits par fusion-solidification soit bien connue, c'est le mérite des inventeurs d'avoir découvert que cette technique permet de fabriquer des produits contenant du pérovskite de LTM.

La teneur et la nature du pérovskite de LTM obtenu dépendent notamment de la composition de la charge de départ.

25 Dans un mode de réalisation de l'invention, le produit fondu comporte un taux de pérovskite de LTM supérieur à 50 %, hors impuretés, ledit pérovskite présentant des teneurs molaires  $l_p$ ,  $t_p$  et  $m_p$  en lanthane, en élément T et en manganèse, respectivement, telles que, en posant  $x = t_p / (l_p + t_p)$  et  $y = 1 - (l_p + t_p)/m_p$ ,

- $x > 0$ , de préférence  $x > 0,02$ , de préférence  $x > 0,15$  et/ou  $x \leq 0,5$ , de préférence

30  $x < 0,35$ , de préférence  $x < 0,25$ , et

- $y \geq -0,1$ , de préférence  $y \geq -0,05$ , de préférence  $y \geq 0$ , et/ou  $y \leq 0,24$ , de préférence  $y \leq 0,1$ .

Les variables x et y correspondent aux proportions atomiques x et y de la structure  $(La_{(1-x)}T_x)_{(1-y)}MnO_{3-\delta}$  du pérovskite de LTM du produit selon l'invention.

La définition du taux de pérovskite de LTM d'un produit est donnée ultérieurement dans cette description.

5 De préférence, le produit selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Le taux de pérovskite de LTM, hors impuretés, est supérieur à 70 %, de préférence supérieur à 90 %, de préférence supérieur à 99 %, de préférence encore supérieur à 99,9 %, voire de 100 %.

10 - Le produit selon l'invention est obtenu, ou peut être obtenu, suivant un procédé conforme à l'invention, décrit plus en détail ci-après.

- L'élément T utilisé est choisi dans le groupe formé par le calcium, le strontium, le baryum, le magnésium et leurs mélanges. De préférence, l'élément T est le calcium et/ou le strontium.

15 Avantagement, ces caractéristiques améliorent les propriétés de conductivité électrique, rendant les produits particulièrement adaptés, après broyage éventuel, à la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Le produit selon l'invention peut ne pas avoir subi de traitement thermique de recuisson après refroidissement et/ou ne pas résulter d'un broyage.

20 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un produit fondu comportant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane (La), T étant un élément choisi dans le groupe formé par le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium, le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant la manganèse (Mn), ce procédé comportant les étapes suivantes :

25 a') mélange de matières premières apportant du lanthane, de l'élément T et du manganèse, de manière à former une charge de départ,

b') fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un liquide en fusion,

c') refroidissement jusqu'à solidification complète dudit liquide en fusion, de manière à obtenir un produit fondu.

30 Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés de fusion-solidification classiques permettent ainsi de fabriquer, à partir d'un liquide fondu, des produits fondus de différentes tailles présentant un taux de pérovskite de LTM, hors

impuretés, supérieur à 50 %, préférence supérieur à 70%, de préférence supérieur à 90 %, de préférence encore supérieur à 99 %, de préférence toujours supérieur à 99,9 %, voire de sensiblement 100%.

5 Cette découverte, particulièrement surprenante, va à l'encontre des préjugés techniques qui, jusqu'à aujourd'hui, conduisaient l'homme du métier à ne s'intéresser qu'aux procédés complexes et coûteux décrits ci-dessus.

De préférence, le procédé de fabrication selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles générales suivantes :

- 10 - Le choix de l'élément T et des quantités de lanthane, d'élément T et de manganèse dans la charge de départ est déterminé de manière que les produits obtenus en fin d'étape c') soient conformes à l'invention.
- L'élément T est un dopant du lanthane choisi dans le groupe formé par le calcium, le strontium, le baryum, le magnésium et leurs mélanges. Ces dopants améliorent en effet significativement la conductivité du pérovskite de LTM.
- 15 - Au moins un des éléments L, T et M est introduit sous forme oxyde.
- Les composés apportant les éléments L, T et M représentent ensemble plus de 90 %, de préférence plus de 99 %, en pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ. De préférence ces composés représentent, ensemble avec les impuretés, 100% des constituants de la charge de départ.
- 20 - Les composés apportant les éléments L, T et M sont choisis parmi SrO, SrCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaO, MnO<sub>2</sub>, MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- A l'étape b'), on utilise un four à arc ou par induction.

Dans un premier mode de réalisation généralisé, l'invention se rapporte à un produit sous la forme d'une particule et à un procédé de fabrication de telles particules.

25 En particulier, l'invention concerne un procédé de fabrication comportant les étapes a'), b') et c'), l'étape c') comportant les étapes suivantes :

- c<sub>1</sub>') dispersion du liquide en fusion sous forme de gouttelettes liquides,
- d<sub>1</sub>') solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide oxygéné, de manière à obtenir des particules fondues.

30 Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés de dispersion classiques, en particulier par soufflage ou atomisation, permettent ainsi de

fabriquer, à partir d'un liquide fondu, des particules de différentes tailles présentant un taux de pérovskite de LTM, hors impuretés, supérieur à 50 %, de préférence supérieur à 70 %, de préférence encore supérieur à 90 %, de préférence encore supérieur à 99 %, de préférence toujours supérieur à 99,9 %, voire de sensiblement 100%.

- 5 Dans le premier mode de réalisation généralisé, de préférence, le procédé de fabrication selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles générales listées ci-dessus et/ou des caractéristiques particulières suivantes :
- A l'étape b<sub>1</sub>'), on utilise un four à arc.
- 10 - A l'étape c<sub>1</sub>') et/ou à l'étape d<sub>1</sub>'), on met en contact ledit liquide en fusion avec un fluide oxygéné, de préférence identique à celui mis en œuvre à l'étape d<sub>1</sub>').
- Le fluide oxygéné, de préférence gazeuse, de préférence l'air, comporte au moins 20 % en volume d'oxygène.
  - Les étapes de dispersion et de solidification sont simultanées.
- 15 - On maintient un contact entre les gouttelettes et un fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète desdites gouttelettes.
- On peut recuire les particules fondues. De préférence, ces particules sont recuites à une température comprise entre 1050 et 1400 °C, de préférence d'environ 1150°C, pendant un temps de palier en température d'au moins 30 minutes, de préférence supérieur à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures. De préférence encore, elles sont recuites sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à pression atmosphérique.
- 20

Dans un deuxième mode de réalisation généralisé, l'invention se rapporte à un produit sous la forme d'un bloc et à un procédé de fabrication d'un tel bloc.

- 25 En particulier, l'invention concerne un procédé de fabrication comportant les étapes a'), b') et c'), l'étape c') comportant les étapes, suivantes :
- c<sub>2</sub>') coulage du liquide en fusion dans un moule ;
  - d<sub>2</sub>') solidification par refroidissement du liquide coulé dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;
- 30 e<sub>2</sub>') démoulage du bloc.

Dans le deuxième mode de réalisation généralisé, de préférence, le procédé de fabrication selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles générales listées ci-dessus et/ou des caractéristiques particulières suivantes :

- 5 - A l'étape b<sub>2</sub>'), on utilise un four par induction.
- A l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape d<sub>2</sub>') et/ou après l'étape e<sub>2</sub>'), on met en contact, directement ou indirectement, dudit liquide en fusion en cours de solidification avec un fluide oxygéné, comportant de préférence au moins 20 % d'oxygène, de préférence un gaz, de préférence encore de l'air.
- 10 - On commence ledit contact immédiatement après démoulage du bloc.
- On maintient ledit contact jusqu'à la solidification complète du bloc.
- On procède au démoulage de l'étape e<sub>2</sub>') avant solidification complète du bloc.
- On démoule le bloc dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme.
- 15 - La vitesse de refroidissement du liquide en fusion pendant la solidification est toujours inférieure à 1000 K/s, de préférence inférieure à 100 K/s, de préférence encore inférieure à 50 K/s. Dans le cas où on utilise un moule en fonte ou en graphite, la vitesse de refroidissement est de préférence inférieure à 1 K/s.
- Après l'étape e<sub>2</sub>'), on recuit le bloc démoulé. De préférence, le bloc est recuit à une
- 20 température comprise entre 1050°C et 1400°C, de préférence 1150°C, pendant un temps de palier en température, compté à partir du moment où la totalité du bloc a atteint la température de palier (en surface de bloc et en cœur de bloc) de préférence supérieur à 30 minutes, de préférence supérieur à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures. De préférence encore, le bloc est recuit sous une atmosphère contenant au
- 25 moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à pression atmosphérique.
- Le bloc démoulé, éventuellement recuit, est réduit en morceaux ou en poudre.

Quel que soit le mode de réalisation considéré, d'autres phases que le pérovskite de LTM peuvent être présentes, ainsi que des impuretés en provenance des

30 matières premières.

Dans le mode de réalisation préféré, les impuretés sont tous les éléments autres que le lanthane, l'élément T, le manganèse et les combinaisons de ces éléments.

En particulier, on peut retrouver à titre d'impuretés les éléments Al, Si, Zr, Na et Fe, voire Ba, Sr, Mg, Y, Yb, Ce ou Ca lorsque l'élément T ne comporte pas, respectivement, de baryum, de strontium, de magnésium, d'yttrium, d'ytterbium, de cérium ou de calcium. De préférence, la teneur massique totale en impuretés, exprimées sous forme d'oxydes, est inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence encore inférieure à 0,4%. De préférence encore,

$Al_2O_3 < 0,5\%$ , de préférence  $Al_2O_3 < 0,15\%$ , de préférence encore  $Al_2O_3 < 0,1\%$ , et/ou  $SiO_2 < 0,1\%$ , de préférence  $SiO_2 < 0,07\%$ , de préférence  $SiO_2 < 0,06\%$ , et/ou  $ZrO_2 < 0,5\%$ , de préférence  $ZrO_2 < 0,1\%$ , de préférence  $ZrO_2 < 0,05\%$ , et/ou  $Na_2O < 0,1$ , de préférence  $Na_2O < 0,07\%$ , de préférence  $Na_2O < 0,05\%$ , et/ou  $Fe_2O_3 < 0,05\%$ .

15

L'invention concerne enfin l'utilisation de produits fondus fabriqués ou susceptibles d'être fabriqués par un procédé selon l'invention ou de produits fondus selon l'invention dans la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

On définit le taux de pérovskite de LTM hors impuretés, en %, selon la formule (1) suivante :

$$T = 100 * (A_{LTM}) / (A_{LTM} + A_{Phase\ secondaire}) \quad (1)$$

où

- $A_{LTM}$  est l'aire mesurée sur un diagramme de diffraction X obtenu à partir d'un appareil du type diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre, sans traitement de déconvolution, du pic principal ou du multiplet principal des phases pérovskites de LTM obtenues ;
- $A_{Phase\ secondaire}$  est l'aire mesurée sur le même diagramme, sans traitement de déconvolution, du pic principal ou multiplet principal de diffraction de la phase secondaire. La phase secondaire est la phase minoritaire présentant le pic principal ou le multiplet d'aire la plus grande, sans considérer la phase pérovskite de LTM. Entre autres, la phase  $La_2MnO_4$  peut être la phase secondaire identifiée sur le diagramme de diffraction X.

Un multiplet est la superposition partielle de plusieurs pics. Par exemple, un multiplet composé de deux pics est un doublet, un multiplet composé de trois pics est un triplet.

Un procédé selon le premier mode de réalisation généralisé de l'invention est à  
5 présent décrit dans le détail.

A l'étape a<sub>1</sub>'), une charge de départ permettant de fabriquer une particule selon l'invention est formée à partir de composés de lanthane, d'élément T et de manganèse, notamment sous forme d'oxydes ou de carbonates, ou de précurseurs des éléments lanthane, T et manganèse. L'ajustement des compositions peut se faire par  
10 addition d'oxydes purs ou de mélanges d'oxydes et/ou de précurseurs, notamment SrO, SrCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaO, MnO<sub>2</sub>, MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La mise en œuvre d'oxydes et/ou de carbonates améliore la disponibilité d'oxygène nécessaire à la formation de pérovskite et est donc préférée.

Les quantités de lanthane, d'élément T et de manganèse de la charge de  
15 départ se retrouvent pour l'essentiel dans le produit fondu fabriqué. Une partie des constituants, variable en fonction des conditions de fusion, peut se volatiliser pendant l'étape de fusion. Par ses connaissances générales, ou par de simples essais de routine, l'homme du métier sait comment adapter la quantité de ces constituants dans la charge de départ en fonction de la teneur qu'il souhaite retrouver dans les produits fondus et des  
20 conditions de fusion mises en œuvre.

Les granulométries des poudres utilisées peuvent être celles couramment rencontrées dans les procédés de fusion.

Le mélange de base peut comporter, outre les composés apportant les éléments lanthane, T et manganèse, et les impuretés, d'autres composés introduits pour  
25 conférer une propriété particulière aux particules fabriquées.

De préférence cependant, aucun composé autre que ceux apportant les éléments lanthane, T et manganèse, en particulier aucun composé autre que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, SrCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaO n'est introduit volontairement dans la charge de départ, les autres éléments présents étant des  
30 impuretés. Dans un mode de réalisation, la somme de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, SrCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>, BaO et de leurs précurseurs représente plus de 99% en poids de la charge de départ.

De préférence, les composés apportant les éléments lanthane, T et manganèse sont choisis parmi  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  et leurs précurseurs, la somme de ces constituants représentant de préférence plus de 99% en poids de la charge de départ. De préférence toujours, aucun composé autre que

5  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  n'est introduit volontairement dans la charge de départ, les autres éléments présents étant des impuretés.

Pour augmenter la teneur en pérovskite de LTM, il est préférable que les proportions molaires des éléments L, T et M dans la charge de départ soient proches de celles du pérovskite que l'on souhaite fabriquer.

10 Ainsi, il est préférable, dans la charge de départ, que les teneurs molaires  $l_d$ ,  $t_d$  et  $m_d$  des éléments L, T et M, respectivement, en pourcentages molaires sur la base de la somme des teneurs  $l_d$ ,  $t_d$  et  $m_d$ , respectent les conditions suivantes :

$$\bullet k_1 \cdot (1-x) \cdot (1-y) \leq l_d/m_d \leq k_2 \cdot (1-x) \cdot (1-y) \quad (1), \text{ et/ou}$$

$$\bullet k_1 \cdot x \cdot (1-y) \leq t_d/m_d \leq k_2 \cdot x \cdot (1-y) \quad (2)$$

15 où

- x et y peuvent prendre les valeurs définies ci-dessus, en particulier

$$0 < x \leq 0,5 \text{ et } -0,1 \leq y \leq 0,24,$$

-  $k_1$  est égal à 0,8, de préférence à 0,9, et

-  $k_2$  est égal à 1,2, de préférence à 1,1.

20 Bien entendu, ces valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  sont celles à adopter dans des conditions de marche établie, c'est à dire en dehors des phases de transition entre compositions différentes et en dehors des phases de démarrage. En effet, si le produit souhaité implique un changement de composition de la charge de départ par rapport à celle mise en œuvre pour fabriquer le produit précédent, il faut tenir compte des résidus du produit

25 précédent dans le four. L'homme du métier sait cependant adapter la charge de départ en conséquence.

Un mélange intime des matières premières peut être effectué dans un mélangeur. Ce mélange est ensuite versé dans un four de fusion.

A l'étape  $b_1'$ , la charge de départ est fondue, de préférence dans un four à arc électrique. L'électrofusion permet en effet la fabrication de grandes quantités de particules

30 avec des rendements intéressants.

On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et pouvant contenir environ

180 kg de liquide en fusion. De préférence, la tension est comprise entre 140 et 180 Volts, la puissance de l'ordre de 240 kW et l'énergie est comprise entre 1150 à 2800 kWh/T.

5 Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de départ. Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz oxydant (air ou oxygène par exemple) comme mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage du liquide en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'un gaz contenant 35% en volume d'oxygène.

10 A la fin de l'étape b<sub>1</sub>'), toute la charge de départ est sous forme liquide.

A l'étape c<sub>1</sub>'), un filet du liquide en fusion, à une température de préférence supérieure à 1600°C et, de préférence inférieure à 2200°C, de préférence encore inférieure à 1800 °C lorsque l'élément T est du strontium, est dispersé en petites gouttelettes liquides.

15 La dispersion peut résulter d'un soufflage à travers le filet de liquide en fusion. Mais tout autre procédé d'atomisation d'un liquide en fusion, connu de l'homme de l'art, est envisageable.

20 A l'étape d<sub>1</sub>'), les gouttelettes liquides sont transformées en particules solides par contact avec un fluide oxygéné, de préférence gazeux, de préférence encore avec de l'air et/ou de la vapeur d'eau. Le fluide oxygéné comporte de préférence au moins 20 % en volume d'oxygène.

25 De préférence, le procédé est adapté de manière que, sitôt formée, la gouttelette de liquide en fusion soit en contact avec le fluide oxygéné. De préférence encore, la dispersion (étape c<sub>1</sub>')) et la solidification (étape d<sub>1</sub>')) sont sensiblement simultanées, le liquide en fusion étant dispersé par un fluide oxygéné apte à refroidir et solidifier ce liquide.

De préférence, le contact avec le fluide oxygéné est maintenu au moins jusqu'à la solidification complète des particules.

30 De préférence, aucun autre moyen de solidification qu'un refroidissement par contact avec le fluide oxygéné n'est utilisé. Ainsi par exemple, de préférence, on ne met pas en œuvre de procédé d'hyper trempe par projection des gouttelettes de liquide en fusion sur une paroi métallique refroidie.

Un soufflage d'air à température ambiante est bien adapté.

La vitesse de refroidissement est fonction du diamètre des particules. Elle est d'environ de 1000 K/s pour des particules de taille de 0,3 mm. De préférence, la vitesse de refroidissement est adaptée de manière à ce que les particules soient durcies, au moins en périphérie, avant d'entrer en contact avec le conteneur de récupération.

A l'issue de l'étape d<sub>1</sub>'), on obtient des particules solides selon l'invention qui présentent une taille comprise entre 0,01 et 3 mm, voire entre 0,01 et 4 mm, en fonction des conditions de dispersion.

Avantageusement, de manière surprenante et inexplicée, la mise en contact du liquide en fusion avec un fluide oxygéné permet d'obtenir en quantités industrielles et à un coût réduit un taux de pérovskite de LTM hors impuretés remarquable, atteignant plus de 90 %, et même plus de 99,9 %, sans étape de recuisson.

Dans une étape e<sub>1</sub>') ultérieure optionnelle, les particules fondues sont introduites dans un four pour subir un traitement thermique de recuisson. Avantageusement, une telle recuisson permet d'augmenter encore le taux de pérovskite de LTM. On obtient ainsi des taux de pérovskite de LTM sensiblement égaux à 100 % hors impuretés.

La température de recuisson est de préférence comprise entre 1050 et 1400 °C, de préférence encore entre 1100°C et 1200°C, et, de préférence toujours, d'environ 1150 °C. Cette température est de préférence maintenue pendant une durée supérieure à 0,5 heure, de préférence supérieure à 2 heures, de préférence d'environ 5 heures. De préférence, le traitement thermique de recuisson est effectué sous une atmosphère contenant au moins 20 % en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à la pression ambiante d'environ 1 bar.

Les particules fondues selon l'invention peuvent être broyées, avant ou après recuisson. Si nécessaire, on procède ensuite à une sélection granulométrique, en fonction de l'application visée.

Les particules selon l'invention peuvent avantageusement présenter des dimensions variées, le procédé de fabrication ne se limitant pas à l'obtention de poudres de pérovskite submicroniques. Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle.

En outre, les particules obtenues peuvent avantageusement être utilisées pour fabriquer une cathode pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention. Les particules testées ont été fabriquées de la manière suivante.

Les matières premières de départ suivantes ont d'abord été mélangées intimement dans un mélangeur :

- 5 - Poudre de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , commercialisée par la société TREIBACHER, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille médiane est inférieure à 45  $\mu\text{m}$  ;
- Poudre de  $\text{CaO}$ , commercialisée par la société LA GLORIETTE, dont la pureté est supérieure à 93 % en masse et dont le passant au tamis de 80  $\mu\text{m}$  est supérieur à 90 %;
- 10 - Poudre de  $\text{MnO}_2$ , commercialisée par la société DELTA, dont la pureté est supérieure à 91 % en masse et dont la taille médiane est d'environ 45  $\mu\text{m}$ .

La charge de départ ainsi obtenue, d'une masse de 50 kg, a été versée dans un four de fusion à arc de type Héroult. Elle a ensuite été fondue suivant une fusion en arcs longs (tension de 150 Volts, puissance de 225 KW, l'énergie appliquée variant, selon les exemples, entre 1380 et 2000 kWh/T) de façon à fondre tout le mélange de façon complète et homogène. Les conditions d'élaboration étaient oxydantes.

Lorsque la fusion a été complète, le liquide en fusion a été coulé de manière à former un filet. La température du liquide en fusion mesurée lors du coulage était comprise entre 1730 et 1850°C.

20 Un soufflage d'air sec comprimé, à température ambiante et à une pression comprise entre 1 et 3 bars, brise le filet et disperse en gouttelettes le liquide en fusion.

Le soufflage refroidit ces gouttelettes et les fige sous la forme de particules fondues. Selon les conditions de soufflage, les particules fondues peuvent être sphériques ou non, creuses ou pleines. Elles présentent une taille comprise entre 0,01 mm et 3 mm, voire entre 0,01 et 4 mm.

25 Les analyses chimiques et de détermination de phase de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse ont été réalisées sur des échantillons qui présentaient, après broyage, une taille médiane inférieure à 40  $\mu\text{m}$ .

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X.

30 La détermination du taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse a été effectuée à partir des diagrammes de diffraction X, acquis avec un diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre. Après fusion, les produits

obtenus peuvent comporter la phase pérovskite ainsi que d'autres phases, en quantités moins importantes, comme  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ .

Les phases pérovskite de lanthane – calcium – manganèse sont identifiées, suivant le protocole classique, par diffraction X, au moyen de fiches ICDD (« International Center for Diffraction Data »). Par exemple, la fiche ICDD 01-089-8084 est celle de la phase pérovskite de lanthane – calcium – manganèse  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

Dans la pratique, les mesures du taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse sont effectuées lorsque le diagramme de diffraction X montre :

- une phase pérovskite de lanthane – calcium – manganèse majoritaire,
- une phase secondaire et éventuellement d'autres phases minoritaires.

Alors, à l'aide du logiciel EVA (commercialisé par la société BRUKER) et après avoir effectué une soustraction du fond continu (background 0,8), il est possible de mesurer l'aire  $A_{\text{LTM}}$  (sans traitement de déconvolution) du pic principal ou multiplet principal de diffraction du pérovskite de lanthane – calcium – manganèse et l'aire  $A_{\text{phase}}$  secondaire (sans traitement de déconvolution) du pic principal ou multiplet principal de diffraction de la phase secondaire. Le taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse est alors calculé suivant la formule (1).

Ainsi, si la phase de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse (LCM) est la seule phase en présence dans le diagramme de diffraction X, le taux de pérovskite est égal à 100 %.

Le tableau 4 résume les résultats obtenus avant tout traitement thermique de recuisson.

Tableau 4

| Exemple          | Tension (Volt) | Energie appliquée (kWh/T) | Analyse chimique obtenue $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ |       | Taux de pérovskite de LCM (%) |
|------------------|----------------|---------------------------|--|-------|-------------------------------|
|                  |                |                           | x  | y     |                               |
| 1 <sub>1</sub> ' | 150            | 1480                      | 0,2  | 0     | >99,9                         |
| 2 <sub>1</sub> ' | 150            | 1500                      | 0,21   | 0,01  | >99,9                         |
| 3 <sub>1</sub> ' | 150            | 1420                      | 0,09   | 0,1   | >99,9                         |
| 4 <sub>1</sub> ' | 150            | 1440                      | 0,14   | 0,06  | >99,9                         |
| 5 <sub>1</sub> ' | 150            | 1380                      | 0,33   | -0,07 | >99,9                         |

|                  |     |      |      |      |       |
|------------------|-----|------|------|------|-------|
| 6 <sub>1</sub> ' | 150 | 2000 | 0,36 | -0,1 | >99,9 |
|------------------|-----|------|------|------|-------|

Le tableau 4 permet de mettre en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention.

Un traitement thermique a été ensuite réalisé sur le produit de l'exemple 6 dans les conditions suivantes :

Température : 1150 °C

Maintien en palier : 5 heures

Atmosphère : air, pression atmosphérique (ambiante).

Après traitement thermique, le produit présente un taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse de 100%, hors impuretés.

Comme cela apparaît clairement à présent, le procédé selon le premier mode de réalisation généralisé de l'invention permet de fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des particules comportant de grandes quantités de pérovskite de lanthane – élément T – manganèse, l'élément T étant un élément choisi dans le groupe constitué par le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium et le cérium.

En particulier, ce procédé permet de fabriquer des particules constituées, hors impuretés, à plus de 99,9 %, voire à 100 %, par du pérovskite de lanthane – élément T – manganèse de formule  $(La_{1-x} T_x)_{1-y} MnO_{3-\delta}$  avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,1 \leq y \leq 0,24$ .

Les dimensions de ces particules peuvent ensuite être réduites, par exemple par broyage sous forme de poudres si leur utilisation l'exige.

Un procédé selon le deuxième mode de réalisation généralisé de l'invention est à présent décrit dans le détail.

A l'étape a<sub>2</sub>'), une charge de départ est préparée comme exposé à l'étape a<sub>1</sub>') décrite ci-dessus, l'étape a<sub>2</sub>') présentant les mêmes caractéristiques préférées que l'étape a<sub>1</sub>').

A l'étape b<sub>2</sub>'), la charge de départ est fondue. Tout four de fusion peut être utilisé. La fusion peut être effectuée comme exposé dans partie de la description de l'étape b<sub>1</sub>'), ou, de préférence dans la partie de la description de l'étape b<sub>2</sub>) ci-dessus. En particulier, cette dernière partie explique l'intérêt à utiliser un four à induction.

A la fin de l'étape b<sub>2</sub>'), toute la charge de départ est sous forme liquide.

A l'étape  $c_2'$ ), le liquide en fusion est coulé dans un moule, comme exposé à l'étape  $c_2$ ) décrite ci-dessus. Le liquide en fusion coulé présente une température de préférence supérieure à 1600°C et, de préférence, inférieure à 2200°C, de préférence encore inférieure à 1800 °C lorsque l'élément T est du strontium.

5 A l'étape  $d_2'$ ), le liquide coulé dans le moule est refroidi jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié, comme exposé à l'étape  $d_2$ ) décrite ci-dessus, l'étape  $d_2'$ ) présentant les mêmes caractéristiques préférées que l'étape  $d_2$ ), notamment en ce qui concerne la mise en contact avec un fluide oxygéné, les vitesses de refroidissement et les moyens de refroidissement.

10 Avantageusement, de manière surprenante et inexplicée, la mise en contact du liquide en fusion avec un fluide oxygéné augmente de manière remarquable le taux de pérovskite de LTM au sein du bloc fondu selon l'invention, jusqu'à sensiblement 100%. Aucune étape de recuisson n'est alors nécessaire pour obtenir de telles teneurs.

15 En outre, les inventeurs ont découvert que la vitesse de refroidissement pendant la solidification n'est pas déterminante pour améliorer la teneur en pérovskite de LTM. Avantageusement, des moyens de refroidissement conventionnels simples peuvent ainsi être mis en œuvre.

20 A l'étape  $e_2'$ ), on démoule le bloc comme exposé à l'étape  $e_2$ ) décrite ci-dessus, l'étape  $e_2'$ ) présentant les mêmes caractéristiques préférées que l'étape  $e_2$ ), notamment en ce qui concerne l'instant du démoulage et la mise en contact avec un fluide oxygéné.

Dans une étape  $f_2'$ ) optionnelle, le bloc démoulé est enfourné dans un four pour subir un traitement thermique de recuisson, comme exposé à l'étape  $f_2$ ) décrite ci-dessus, l'étape  $f_2'$ ) présentant les mêmes caractéristiques préférées que l'étape  $f_2$ ), notamment en ce qui concerne les paramètres de recuisson.

25 Avantageusement, une telle recuisson permet d'augmenter sensiblement le taux de pérovskite de LTM. On obtient ainsi des taux de pérovskite de LTM supérieurs à 99%, de préférence à 99,9%, et même sensiblement égaux à 100%, hors impuretés, et cela même si aucun liquide en fusion n'a pu être mis en contact avec un fluide oxygéné, par exemple parce que le bloc fabriqué était déjà totalement solidifié au moment du  
30 démoulage et qu'aucune mise en contact avec un fluide oxygéné n'a été possible au cours du refroidissement dans le moule ou pendant la coulée.

Le bloc selon l'invention peut avantageusement présenter des dimensions quelconques, le procédé de fabrication ne se limitant pas à l'obtention de poudres de pérovskite submicroniques.

Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle. De préférence, le  
5 bloc présente une épaisseur supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 5 cm, de préférence encore supérieure à 15 cm, l'épaisseur d'un bloc étant sa plus petite dimension.

Pour obtenir une poudre, par exemple pour fabriquer une cathode pour piles à  
10 combustible à oxyde solide (SOFC), le bloc, éventuellement recuit, est ensuite concassé et broyé dans les granulométries désirées. Avantageusement, le procédé selon l'invention permet la fabrication de particules de dimensions variées à un coût réduit.

De préférence, le bloc démoulé est d'abord concassé en morceaux de 0 à 5 mm. Puis un traitement thermique de cuisson est effectué sur ces morceaux, qui sont ensuite broyés dans les granulométries désirées.

15 Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention. Les particules testées ont été fabriquées de la manière suivante.

Les mêmes matières premières de départ que celles utilisées pour les exemples du premier mode de réalisation généralisé relatif aux particules ont été mélangées intimement dans un mélangeur.

20 La charge de départ ainsi obtenue a été versée dans un four de fusion à arc de type Héroult (sauf pour l'exemple 6<sub>2</sub>'). Elle a ensuite été fondue suivant une fusion en arcs longs (tension de 180 Volts, l'énergie appliquée variant, selon les exemples, entre 1150 et 1760 kWh/T) de façon à fondre tout le mélange de façon complète et homogène. Les conditions d'élaboration étaient oxydantes.

25 Lorsque la fusion a été complète, le liquide en fusion a été coulé, sous air, dans des moules en fonte. La température du liquide en fusion mesurée lors du coulage était comprise entre 1560 et 1700°C.

La vitesse de refroidissement « Vr » a été évaluée comme décrit précédemment (voir tableau 2).

30 Les analyses chimiques et de détermination de phase de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse ont été réalisées sur des échantillons qui présentaient, après broyage, une taille médiane inférieure à 40 µm.

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X.

La détermination du taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse et l'identification des phases de ce pérovskite ont été effectuées comme pour le premier mode de réalisation généralisé (voir tableau 4).

5 Le tableau 5 résume les résultats obtenus avant tout traitement thermique de recuisson.

- Aucun barbotage de gaz n'a été effectué pendant la fusion.
- L'exemple 6<sub>2</sub>' concerne un bloc fabriqué suivant un procédé utilisant une fusion par induction selon FR 1 430 962, avec une spire de diamètre 275 mm, une puissance comprise entre 120 et 220 kW et une fréquence délivrée par le générateur aperiodique  
10 comprise entre 100 et 250 KHz.
- « D999, h888 » désigne un cylindre d'un diamètre D de 999 mm et de hauteur h de 888 mm.

Tableau 5

| Exemple          | Tension (Volt) | Energie appliquée (kW/T) | Masse de la charge fondue (kg) | Nature du moule      | Vr (°C/s) | Dimensions du bloc coulé (mm) |
|------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------|-------------------------------|
| 1 <sub>2</sub> ' | 180            | 1400                     | 50                             | Fonte                | <0,1      | D200, h150                    |
| 2 <sub>2</sub> ' | 180            | 1400                     | 50                             | Fonte                | <0,1      | D200, h150                    |
| 3 <sub>2</sub> ' | 180            | 1760                     | 50                             | Fonte                | <0,1      | D200, h150                    |
| 4 <sub>2</sub> ' | 180            | 1150                     | 40                             | Fonte                | <0,1      | D200, h150                    |
| 5 <sub>2</sub> ' | 180            | 1700                     | 40                             | Fonte                | <0,1      | D200, h150                    |
| 6 <sub>2</sub> ' | -              | -                        | 75                             | Spire de l'inducteur | <0,1      | D275, h190                    |

Dans le tableau 5' suivant, la teneur en élément Lanthane est exprimée sous la forme de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la teneur en élément Calcium est exprimée sous la forme CaO et la teneur en élément Manganèse est exprimée sous la forme MnO.

Tableau 5'

| Exemple          | Analyse chimique<br>En % massiques |     |      |           | pérovskite obtenu<br>(La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> ) <sub>1-y</sub> MnO <sub>3-δ</sub> |      | Taux de pérovskite de LCM (%) |
|------------------|------------------------------------|-----|------|-----------|---|------|-------------------------------|
|                  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | CaO | MnO  | Impuretés | x   | y    |                               |
| 1 <sub>2</sub> ' | 61,0                               | 6,6 | 32,1 | 0,3       | -   | -    | 81                            |
| 2 <sub>2</sub> ' | 58,8                               | 5,7 | 35,3 | 0,2       | -   | -    | 83                            |
| 3 <sub>2</sub> ' | 56,9                               | 6,9 | 35,6 | 0,7       | -   | -    | 89                            |
| 4 <sub>2</sub> ' | 64,6                               | 3,6 | 31,5 | 0,3       | -   | -    | 81                            |
| 5 <sub>2</sub> ' | 55,9                               | 7,1 | 36,6 | 0,3       | -   | -    | 85                            |
| 6 <sub>2</sub> ' | 59,3                               | 5,7 | 34,8 | 0,2       | 0,22  | 0,05 | 99,9                          |

10 Le tableau 5' permet de mettre en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention. Il permet également d'observer que lors d'une fusion par induction (exemple 6<sub>2</sub>') où les surfaces du bloc démoulé étaient plus rapidement en contact avec l'oxygène de l'air (au bout de 20 minutes maximum après le début de la solidification dans cet exemple,

alors que le bloc n'était pas encore complètement solidifié), le taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse dans le produit final est très élevé, atteignant 99,9%, ce qui, avantageusement, peut rendre inutile le recours à un traitement thermique de recuisson.

5 Les exemples 1<sub>2</sub>' , 2<sub>2</sub>' , 3<sub>2</sub>' et 5<sub>2</sub>' ont ensuite subi un traitement thermique de recuisson (tableau 6). Ce traitement thermique de recuisson a été effectué sur des blocs coulés ou sur des blocs concassés en 0-5 mm (exemples 1<sub>2</sub>' et 2<sub>2</sub>'). Les paramètres des traitements thermiques utilisés sont précisés dans le tableau 6. Ces traitements thermiques ont été réalisés sous air.

10 Les taux de pérovskite de LTM sont déterminés comme pour les exemples ci-dessus relatifs aux particules de LTM, en l'occurrence relatifs aux particules de lanthane – calcium - manganèse.

Tableau 6

|   | Dimensions | Paramètres du traitement thermique de recuisson |                 |            | Analyse chimique obtenue après traitement thermique $(La_{1-x}Ca_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ |       | Taux de pérovskite de LCM après traitement thermique (%) |
|---|------------|---|-----------------|------------|--|-------|--|
|   |            | Température (°C)                                | Palier (heures) | atmosphère | x  | y     |  |
| 1 | 0 à 5 mm   | 1150  | 5               | Air        | 0,24   | -0,09 | 100  |
| 2 | 0 à 5 mm   | 1150  | 5               | Air        | 0,22   | 0,07  | 100  |
| 3 | D200, h150 | 1150  | 12              | Air        | 0,26   | 0,06  | 100  |
| 5 | D200, h150 | 1150  | 12              | Air        | 0,27   | 0,09  | 100  |

15 Le tableau 6 montre que le traitement de recuisson conduit à une augmentation notable du taux de pérovskite de lanthane – calcium – manganèse, jusqu'à sensiblement 100%.

20 Comme cela apparaît clairement à présent, le procédé selon le deuxième mode de réalisation généralisé de l'invention permet de fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des blocs comportant de grandes quantités de pérovskite de lanthane – élément T – manganèse, l'élément T étant un élément choisi dans le groupe constitué par le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium et le cérium.

En particulier, ce procédé permet de fabriquer des blocs constituées, hors impuretés, à plus de 99,9 %, voire à 100 %, par du pérovskite de lanthane – élément T – manganèse de formule  $(La_{1-x} T_x)_{1-y} MnO_{3-\delta}$  avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,1 \leq y \leq 0,24$ .

5 Dans le cas où l'élément T est le Calcium, ce procédé permet notamment la fabrication de blocs contenant du pérovskite de lanthane-calcium-manganèse (LCM) dont :

- 10 – la teneur massique en « Lanthane exprimé sous la forme  $La_2O_3$  » est supérieure à 40,2%, de préférence à 43,3 %, de préférence à 51,8%, de préférence encore à 56,8% et/ou inférieure à 70,8%, de préférence à 69,9% , de préférence à 68,9%, de préférence encore à 63,6%, et/ou
- la teneur massique en « Calcium exprimé sous la forme CaO » est supérieure à 0,44%, de préférence à 3,7% et/ou inférieure à 16,1%, de préférence à 15,6%, de préférence à 10%, de préférence encore à 6,8%, et/ou
- 15 – la teneur massique en « Manganèse exprimé sous la forme MnO » est supérieure à 28,7%, de préférence à 29,6, de préférence à 30,6, de préférence encore à 32,6 et/ou inférieure à 46%, de préférence à 41,8%, de préférence à 38,6%, de préférence encore 36,6%.

Les dimensions des blocs peuvent ensuite être réduites, par exemple par broyage sous forme de poudres si leur utilisation l'exige.

20 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

En particulier, les produits selon l'invention ne se limitent pas à des formes ou de dimensions particulières.

25

**REVENDEICATIONS**

1. Produit fondu comportant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium, le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse.
2. Produit fondu selon la revendication précédente, ledit pérovskite présentant des teneurs molaires  $l_p$ ,  $t_p$  et  $m_p$  en lanthane, en élément T et en manganèse, respectivement, telles que, en posant  $x = t_p / (l_p + t_p)$  et  $y = 1 - (l_p + t_p)/m_p$ ,
  - $x > 0$  et/ou  $x \leq 0,5$ , et
  - $y \geq -0,1$  et/ou  $y \leq 0,24$ .
3. Produit fondu selon la revendication précédente, dans laquelle
  - $x > 0,02$  et/ou  $x < 0,35$  ; et/ou
  - $-0,05 \leq y$  et/ou  $y \leq 0,1$ .
4. Produit fondu selon la revendication précédente, dans laquelle
  - $0,15 < x$  et/ou  $x < 0,25$  ; et/ou
  - $0 \leq y$ .
5. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un taux de pérovskite de LTM supérieur à 50 %, hors impuretés
6. Produit fondu selon la revendication précédente, dans laquelle le taux de pérovskite de LTM, hors impuretés, est supérieur à 90 %.
7. Produit fondu selon la revendication précédente, dans laquelle le taux de pérovskite de LTM, hors impuretés, est supérieur à 99 %.
8. Produit fondu selon la revendication précédente, dans laquelle le taux de pérovskite de LTM, hors impuretés, est supérieur à 99,9 %.
9. Produit fondu selon la revendication précédente, présentant, ledit pérovskite étant un pérovskite de lanthane – strontium – manganèse de formule  $(La_{1-x} Sr_x)_{1-y} MnO_3$ , avec  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,05 \leq y \leq 0,24$ , x et y étant des proportions atomiques.
10. Produit fondu selon la revendication précédente dans lequel la formule dudit pérovskite de lanthane – strontium – manganèse est telle que :
  - $(x < 0,5)$  et  $(0 \leq y$  et/ou  $y \leq 0,1)$ .

11. Produit fondu selon la revendication précédente dans lequel la formule dudit pérovskite de lanthane – strontium – manganèse est telle que :  
(0,15 < x et/ou x < 0,35).
12. Produit fondu selon la revendication précédente dans lequel la formule dudit pérovskite de lanthane – strontium – manganèse est telle que :  
x < 0,25.
13. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, l'élément T étant un dopant du lanthane choisi dans le groupe formé par le calcium, le strontium, le baryum, le magnésium et leurs mélanges.
14. Produit fondu selon la revendication précédente, l'élément T utilisé étant le calcium et/ou le strontium.
15. Produit fondu selon la revendication précédente présentant la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :  
36% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 70,7%  
0% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 25,8%  
29,3% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 41,2%  
Impuretés < 0,7%.
16. Produit fondu selon la revendication précédente présentant la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :  
38,4% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 69,7%  
0% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 25,4%  
30,3% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 37,2%  
Impuretés < 0,7%.
17. Produit fondu selon la revendication précédente présentant la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :  
47,9% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 69,7%  
0% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 17%  
30,3% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 35,7%  
Impuretés < 0,7%.
18. Produit fondu selon la revendication précédente présentant la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :  
47,9% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 61,6%  
6,7% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 17%  
31,5% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 35,7%

Impuretés < 0,7%.

19. Produit fondu selon la revendication précédente présentant la composition chimique suivante, en pourcentages massiques et pour un total de 100% :
- 53,9% < Lanthane exprimé sous la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  < 61,6%
  - 6,7% < Strontium exprimé sous la forme SrO < 11,8%
  - 31,5% < Manganèse exprimé sous la forme MnO < 34,7%
  - Impuretés < 0,7%.
20. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes n'ayant pas subi de traitement thermique de recuisson après refroidissement et/ou ne résultant d'aucun broyage.
21. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes se présentant sous la forme d'un bloc d'une épaisseur supérieure à 1 mm.
22. Produit fondu selon la revendication précédente se présentant sous la forme d'un bloc d'une épaisseur supérieure à 5 cm.
23. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 se présentant sous la forme d'une particule.
24. Produit fondu selon la revendication précédente, ladite particule présentant une taille inférieure à 4 mm.
25. Produit fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes, pouvant être obtenu suivant un procédé conforme l'une quelconque des revendications 26 à 51.
26. Procédé de fabrication d'un produit fondu comportant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane (La), T étant un élément choisi dans le groupe formé par le strontium, le calcium, le magnésium, le baryum, l'yttrium, l'ytterbium, le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant la manganèse (Mn), ce procédé comportant les étapes suivantes :
- a') mélange de matières premières apportant du lanthane, de l'élément T et du manganèse, de manière à former une charge de départ,
  - b') fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un liquide en fusion,
  - c') refroidissement jusqu'à solidification complète dudit liquide en fusion, de manière à obtenir un produit fondu.
27. Procédé selon la revendication précédente, les quantités de lanthane, d'élément T et de manganèse dans la charge de départ étant déterminées de manière que le produit

- fondu obtenu en fin d'étape c') soient conforme à l'une quelconque des revendications 20 à 24.
28. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, les composés apportant les éléments L, T et M représentant ensemble plus de 90 %, en pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ.
29. Procédé selon la revendication précédente, les composés apportant les éléments L, T et M représentant ensemble plus de 99 %, en pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ.
30. Procédé selon la revendication précédente, les composés apportant les éléments L, T et M représentant, ensemble avec les impuretés, 100% des constituants de la charge de départ.
31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, les composés apportant les éléments L, T et M étant choisis parmi SrO, SrCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaO, MnO<sub>2</sub>, MnO ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 31, les teneurs molaires  $l_d$ ,  $t_d$  et  $m_d$  des éléments L, T et M, respectivement, en pourcentages molaires sur la base de la somme des teneurs  $l_d$ ,  $t_d$  et  $m_d$ , respectant les conditions suivantes :
- $k_1 \cdot (1-x) \cdot (1-y) \leq l_d/m_d \leq k_2 \cdot (1-x) \cdot (1-y)$  (1), et/ou
  - $k_1 \cdot x \cdot (1-y) \leq t_d/m_d \leq k_2 \cdot x \cdot (1-y)$  (2)
- où  $0 < x \leq 0,5$  et  $-0,1 \leq y \leq 0,24$ ,  $k_1$  étant égal à 0,8, et  $k_2$  étant égal à 1,2.
33. Procédé selon la revendication précédente,  $k_1$  étant égal à 0,9, et  $k_2$  étant égal à 1,1.
34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 33, dans lequel, à l'étape b'), on utilise un four à arc lorsque le produit fondu est sous forme d'une particule ou un four à induction lorsque le produit fondu est un bloc.
35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 34, dans lequel on recuit le produit fondu.
36. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la cuisson est effectuée à une température de palier comprise entre 1050 et 1400 °C pendant un temps de palier en température d'au moins 30 minutes, le palier commençant, dans le cas où le produit fondu est sous la forme d'un bloc, lorsque la totalité du produit fondu a atteint la température de palier.

37. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel la cuisson est effectuée sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène.
38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 37, dans lequel l'étape c') comporte les étapes suivantes :
- c<sub>1</sub>') dispersion du liquide en fusion sous forme de gouttelettes liquides,
  - d<sub>1</sub>') solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide oxygéné, de manière à obtenir des particules fondues.
39. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, à l'étape c<sub>1</sub>'), on met en contact ledit liquide en fusion avec un fluide oxygéné.
40. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape c<sub>1</sub>') et/ou à l'étape d<sub>1</sub>'), on met en contact ledit liquide en fusion avec un fluide oxygéné comportant au moins 20 % en volume d'oxygène.
41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, dans lequel les étapes de dispersion et de solidification sont simultanées.
42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 41, dans lequel on maintient un contact entre les gouttelettes et un fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète desdites gouttelettes.
43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 37, dans lequel l'étape c') comporte les étapes suivantes :
- c<sub>2</sub>') coulage du liquide en fusion dans un moule ;
  - d<sub>2</sub>') solidification par refroidissement du liquide coulé dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;
  - e<sub>2</sub>') démoulage du bloc.
44. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, à l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape d<sub>2</sub>') et/ou après l'étape e<sub>2</sub>'), on met en contact, directement ou indirectement, dudit liquide en fusion en cours de solidification avec un fluide oxygéné.
45. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le fluide oxygéné est un gaz.
46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 44 et 45, dans lequel le fluide oxygéné est de l'air.

47. Procédé selon l'une quelconque des revendications 44 à 46, dans lequel on commence ledit contact immédiatement après démoulage du bloc.
48. Procédé selon l'une quelconque des revendications 44 à 47, dans lequel on maintient ledit contact jusqu'à la solidification complète du bloc.
- 5 49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 43 à 48, dans lequel on procède au démoulage de l'étape e<sub>2</sub>') avant solidification complète du bloc.
50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 43 à 49, dans lequel on démoule le bloc dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme.
51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 43 à 50, dans lequel la vitesse de refroidissement du liquide en fusion pendant la solidification est toujours inférieure à 1000 K/s.
- 10
52. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 43 à 51, dans lequel le bloc démoulé, éventuellement recuit, est réduit en morceaux ou en poudre.
53. Utilisation d'un produit fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 ou d'un produit fondu obtenu ou pouvant être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 52 dans la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).
- 15



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 693143  
FR 0753541

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |  | Revendications concernées  | Classement attribué à l'invention par l'INPI                  |
|---|--|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  |  |   |
| X   | EP 0 732 430 A2 (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]; ANGSTROM TECHN PARTNERSHIP [JP] AGENCY) 18 septembre 1996 (1996-09-18) reference examples 1 and 2<br>-----   | 1-22,25  | C30B13/00<br>C30B29/22<br>C01F11/02<br>C01F17/00<br>C01G45/02 |
| X   | LI, CHANG-JIU ET AL: "Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma -sprayed La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> coating for the cathode of SOFCs"<br>SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY , 198(1-3), 278-282 CODEN: SCTEEJ; ISSN: 0257-8972, 2005, XP002437520<br>* page 279, colonne de gauche *<br>-----                     | 1-20,25  | H01M8/10<br>H01B1/08  |
| X   | MING Q ET AL: "A new route to synthesize La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> "<br>JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS USA, vol. 35, no. 14, 15 juillet 2000 (2000-07-15), pages 3599-3606, XP002437521<br>ISSN: 0022-2461<br>* page 3604, colonne de gauche - page 3605, colonne de gauche; tableau 1 *<br>-----              | 1-21,25, 53  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)<br>C04B<br>H01M          |
| X   | BOUCHARD, D. ET AL: "Synthesis and characterization of La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> . (M = Mn, Fe, or Co) cathode materials by induction plasma technology"<br>JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY , 15(1), 37-45 CODEN: JTTEE5; ISSN: 1059-9630, 2006, XP008079870<br>* page 38 - page 39 *<br>* page 44; figure 4 *<br>-----<br>-/-- | 1-6, 13-20, 23-25  |   |
| Date d'achèvement de la recherche   |  | Examineur  |   |
| 27 septembre 2007   |  | Raming, Tomas  |   |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> |  | <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35) 1


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

 N° d'enregistrement  
national

 FA 693143  
FR 0753541

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS  |   | Revendications concernées | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|---------------------------|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   |                           |  |
| X  | SYSKAKIS E ET AL: "Structural and high temperature electrical properties of Lay-xSrxMnO3 perovskite materials"<br>J PHY; JOURNAL DE PHYSIQUE NOV 1993 PUBL BY EDITIONS DE PHYSIQUE, LES ULIS, FR, vol. 3, no. 7 part 2, 8 juin 1993 (1993-06-08), pages 1429-1434, XP008079868<br>* page 1429 - page 1430 *<br>-----                | 1-20,<br>23-25            | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)         |
| X  | SYSKAKIS, E. ET AL: "Properties of perovskite powders and ceramics for solid oxide fuel cell application"<br>MATER. POWDER TECHNOL.--PTM'93, [PAP. INT. CONF.] , 707-12. EDITOR(S): ALDINGER, F. PUBLISHER: DGM INFORMATIONSGES, OBERURSEL, GERMANY. CODEN: 60ADAJ, 1993, XP008079838<br>* page 707 - page 709; figure 3 *<br>----- | 1-20,<br>23-25,53         |  |
| X  | MICHALOPOULOU A ET AL: "Calorimetric and electrical transport properties of stoichiometric La 1-xSrxMnO3 compounds"<br>J PHYS CONDENS MATTER; JOURNAL OF PHYSICS CONDENSED MATTER NOV 19 2003, vol. 15, no. 45, 19 novembre 2003 (2003-11-19), pages 7763-7776, XP002437676<br>* page 7764, alinéa 2; tableau 1 *<br>-----          | 1-20,<br>23-25            |  |
| Date d'achèvement de la recherche  |   | Examineur                 |  |
| 27 septembre 2007  |   | Raming, Tomas             |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |                           |  |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0753541 FA 693143**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-09-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0732430 A2                                   | 18-09-1996             | DE 69600811 D1                          | 26-11-1998             |
|   |                        | DE 69600811 T2                          | 15-04-1999             |
|   |                        | JP 2961149 B2                           | 12-10-1999             |
|   |                        | JP 8259393 A                            | 08-10-1996             |
| -----   |                        |   |                        |

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

Numéro de la demande

FA 693143  
FR 0753541

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

1. revendications: 1-8 et 20-53 (partiellement), 9-19  
(complètement)

produit fondu comportant de la pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi le strontium, le calcium, le magnésium et le baryum et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse et son procédé de fabrication

---

2. revendications: 1-8 et 20-53 (partiellement)

produit fondu comportant de la pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi l'yttrium, l'ytterbium et le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse, et son procédé de fabrication

---

La première invention a été recherchée.

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

Les revendications couvrent les 2 inventions suivantes:

I) produit fondu comportant de la pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi le strontium, le calcium, le magnésium et le baryum et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse

II) produit fondu comportant de la pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément choisi parmi l'yttrium, l'ytterbium et le cérium et des mélanges de ces éléments, et M désignant le manganèse

Les raisons pour lesquelles la présente demande porte sur 2 inventions non liées entre elles de telle sorte qu'elles ne formeraient qu'un seul concept inventif général sont les suivantes:

Le concept général commun aux inventions est le suivant:

produit fondu comportant de la pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément métallique, et M désignant le manganèse,

Les documents EP-A2-0 732 430, XP002437520, XP002437521 et XP008079870 décrivent un produit fondu comportant du pérovskite de LTM, L désignant le lanthane, T étant un élément métallique, et M désignant le manganèse,

Le concept général commun aux inventions n'est pas nouveau. La présente demande ne remplit donc pas les conditions d'unité d'invention.