(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 944 784**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 02029**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 G 23/00*** *(2006.01), H 01 M 4/90, C 25 B 11/04, 9/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 27.04.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 29.10.10 Bulletin 10/43.

(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) :** *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GAUTHIER GILLES et PERILLAT MERCERO CEDRIC.

(73) **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère industriel et commercial.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET ORES.

(54) TITANATES DE BARYUM DOUBLEMENT SUBSTITUES AU CERIUM ET FER OU MANGANESE DE STRUCTURE PEROVSKITE.

(57) Composés dérivés de titanate de baryum de structure pérovskite, leur procédé de préparation et leurs utilisations, notamment comme matériau d'électrode susceptible d'être intégré dans un système électrochimique fonctionnant à haute température, comme une cellule de pile SOFC ou un électrolyseur de la vapeur d'eau SOEC.

FR 2 944 784 - A1

L'invention a pour objet de nouveaux composés de type titanate de baryum substitués au cérium de structure pérovskite ou dérivée de la pérovskite, leur procédé de préparation et leurs utilisations, notamment comme matériau d'électrode susceptible d'être intégré dans un système électrochimique fonctionnant à haute température, comme une cellule de pile SOFC (pour Solid Oxide Fuel Cell ou Pile à combustible à électrolyte oxyde solide) ou d'électrolyseur de la vapeur d'eau à Haute Température, en abrégé EVHT ou, en anglais, SOEC (pour Solid Oxide Electrolysis Cell).

Les cellules SOFC constituent l'un des systèmes les plus avancés pour produire de l'électricité avec un rendement élevé et sans nuire à l'environnement. Elles peuvent utiliser comme combustible de l'hydrogène ou un hydrocarbure comme le méthane. Toutefois, leur conception n'est pas dépourvue de difficultés, et notamment la mise au point de l'anode.

Les anodes des piles SOFC sont habituellement constituées d'un mélange céramique - métal (cermet). Les cermets à base de nickel, en particulier les cermets à base de Ni et d'oxyde de zirconium stabilisé par de l'yttrium (désigné YSZ) ont été mis au point et fonctionnent de façon remarquable avec de l'hydrogène comme combustible. Pour les cellules fonctionnant avec des hydrocarbures, des cermets Ni-cérine ou Cu-cérine ont été mis au point plus récemment.

Les cermets Ni/YSZ ont de nombreux inconvénients : ils sont peu stables au cyclage rédox, sensibles au frittage des particules de nickel provoqué par les hautes températures de fonctionnement, à l'empoisonnement au soufre et au dépôt de carbone lorsque le système fonctionne avec des hydrocarbures, notamment durant les phases d'arrêt. Si, pour éviter le dépôt de carbone, on introduit une quantité importante d'eau en tête de cellule, il se produit un grossissement accéléré des grains de nickel et à terme une perte des performances de l'électrode.

Dans le cas des cellules EVHT, l'utilisation du cermet Ni/YSZ implique d'employer une quantité importante d'hydrogène dans l'eau utilisée comme combustible en entrée de cathode. et cela pour éviter une oxydation du nickel en NiO et/ou Ni(OH) notamment. ce qui entraînerait une dégradation de l'électrode, surtout lors des phases d'arrêt du système.

Plusieurs voies ont été étudiées en vue de remplacer les cermets dans les cellules des piles SOFC :

Le titanate de strontium, uniquement substitué par du lanthane (La) ou de l'yttrium (Y) en site A ne convient pas comme explicité dans Olga A. Marina *et al.*, Solid State Ionics, 149 (2002) 21-28 et S. Q. Hui *et al.*, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) J1 ou S. Q. Hui *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 1673, respectivement.

De même, le document US 2004/0265669 décrit un matériau d'électrode en une seule phase du type titanate de strontium de structure pérovskite. Toutefois, ces

matériaux ne sont pas dépourvus d'inconvénients, notamment ils sont affectés de mauvaises performances électrochimiques (T. Kolodiazhnyi and A. Petric, J. Electroceram. 15 (2005) 5).

Les titanates de strontium doublement substitués par du lanthane et du manganèse semblent constituer une voie prometteuse, mais leur mise au point nécessite des améliorations dans la formulation du matériau car l'activité électrocatalytique en tant qu'anode SOFC a été jugée par certains auteurs comme insuffisante sous méthane (Q.X. Fu *et al.*, Journal of the Electrochemical Society, 153(4) D74-D83 (2006)).

Plusieurs publications décrivent également de tels composés et leur utilisation comme anode de SOFC : O.A. Marina *et al.*, Proceedings of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Switzerland, J. Huijsmans (Ed), 2002, p.481 ; O.A. Marina *et al.*, ECS Proceedings, vol. 2002-26, 2002, p.91 ; O.A. Marina *et al.*, « Sulfur tolerant ceramic anodes for Solid Oxide Fuel Cells », Proceedings of 2004 Fuel Seminar, San Antonio, November 1-5, 2004 ; WO 03/094268 ; US 2005/0250000). Toutefois, les composés décrits dans ces publications sont des composites entre un titanate de lanthane et de strontium et une autre phase de type oxyde de cérium éventuellement substituée par du lanthane, et non des solutions solides monophasées.

Par ailleurs, il est connu que les oxydes de cérium substitués revêtent des propriétés électrocatalytiques et/ou catalytiques intéressantes pour les systèmes SOFC et notamment les systèmes SOFC fonctionnant sous combustible hydrocarboné (E. Perry Murray, T. Tsai and S.A. Barnett, Nature 400 (1999), 649 ; S. Park *et al.*, Nature 404 (2000), 265 ; K. Kammer and M. Mogensen, Electrochem. Solid State Lett. 8(2) (2005) A108-A109 ; Z. Zhan and S.A. Barnett, Science 308 (2005) 844. Mais, même sous atmosphère réductrice, la conductivité de tels matériaux est relativement faible et ils sont en général associés à un conducteur électronique (par exemple du cuivre), c'est-à-dire une nouvelle fois un cermet ou un composite d'au moins deux céramiques. On constate donc l'apparition de plus en plus fréquente des formulations comprenant de la cérine en tant que constituant d'anodes, afin d'améliorer leurs performances électrochimiques et/ou d'éviter le cokage du matériau.

A contrario, la cérine, substituée ou non, présente d'autres problèmes parmi lesquels une variation très nette de volume de ce composé sous l'influence d'une variation d'atmosphère au sens rédox du terme : passage d'un milieu oxydant comme l'air à un milieu réducteur comme c'est le cas d'une atmosphère anodique. Ce phénomène est gênant si la cérine est utilisée seule, puisque cela induit des contraintes mécaniques dans la cellule du fait de la dilatation différentielle par rapport aux autres couches, notamment l'électrolyte, et conduit en général à la fissure de ce dernier c'est-à-dire la perte d'étanchéité entre les deux compartiments anodique et cathodique. Par ailleurs, il serait préférable de rechercher un matériau monophasé plutôt qu'un composite et encore moins

un cermet afin de limiter la dégradation du matériau et de ses performances, de même que faciliter sa mise en oeuvre.

Le document WO 2004/013925 décrit un matériau d'électrode en une seule phase utilisable dans des piles SOFC, ce matériau étant du type $(Ln_aX_b)_e(Z^1{}_cZ^2{}_d)O_g$ de structure pérovskite avec Ln désignant un ion de la série des lanthanides, X choisi parmi Sr, Ca, Ba et Z^1, Z^2 choisis parmi Cr, Mn, Mg, Fe.

Toutefois, ces matériaux ne sont pas dépourvus d'inconvénients, notamment les performances obtenues avec le matériau seul (ou en gradient avec YSZ), et ce à des températures pourtant élevées (900°C) sont encore assez faibles. Par contre, de meilleures performances sont obtenues quand une couche de cérine est déposée entre l'électrolyte en YSZ et l'électrode (S. Tao *et al.* Nature Materials, 2, May 2003 ; S. Tao et al, Journal of the Electrochemical Society, 151(2), A252-A259 (2004)) ou en imprégnant ce matériau par de la cérine substituée au gadolinium (S.P. Jiang *et al.*, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A850) ; cela montre tout l'intérêt de l'élément cérium vis-à-vis de l'application.

Il subsiste donc le besoin d'un matériau d'électrode utilisable dans des piles SOFC et/ou EVHT, qui soit doté de propriétés électrochimiques optimales, qui

(i) dans le cas des piles SOFC, soit susceptible de fonctionner avec d'autres combustibles que l'hydrogène côté anode, et par exemple avec du gaz naturel, en limitant l'apport d'eau en tête de cellule ; et

(ii) dans le cas des EVHT, soit susceptible de fonctionner avec une quantité importante d'eau en entrée de cathode (lieu de la réaction $H_2O+2e^- \rightarrow H_2+O^{2-}$) et en limitant au maximum l'apport en hydrogène.

Il était également souhaitable qu'un tel matériau soit constitué d'une seule phase de façon à faciliter l'étape d'élaboration de l'électrode par rapport à un matériau composite à deux ou trois constituants, et aussi de façon à éviter les problèmes de vieillissement liés à la réactivité chimique entre constituants à haute température ou aux différences de coefficients d'expansion thermique. Les titanates d'alcalinoterreux correctement substitués de façon à les rendre conducteurs électroniques (ce qui les dissocie du cas des matériaux diélectriques qui sont par essence des isolants électroniques) d'une part, et le cérium d'autre part, sont particulièrement intéressants pour les propriétés électriques ainsi que catalytiques ou électrocatalytiques, respectivement, qui leur sont associées. Le manganèse ou le fer peuvent être utilisés en tant qu'élément additionnel substituant le titane et conférer au matériau une activité électrocatalytique encore plus élevée.

Les travaux de O.A. Marina *et al.* cités ci-dessus ont montré qu'il était extrêmement difficile, voire impossible d'insérer du cérium en site B dans les titanates de strontium ou de lanthane, vraisemblablement du fait de la différence de rayon ionique entre

Ti^{IV} et Ce^{IV}. On a donc cherché à mettre au point un matériau comprenant ces deux éléments et qui soit sous la forme d'une seule phase.

Dans les documents de l'art antérieur EP-A-1 350 777 ; DE 41 30 438 ; EP-A-0 256 405 ; WO 2005/097704 ; D.-Y. Lu *et al.*, J. Amer. Ceram. Soc., 89[10] (2006) 3112 ; A. Chen *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc., 17[10] (1997) 1217 ; S. Andreev *et al.*, J. Univ. Chem. Tech. Metal., 41[2] (2005) 229 ; Z. Jing *et al.*, J. Mater. Sci., 38[5] (2003) 1057 ; US 2004/129135 ; JP 2002 352806, sont décrits des composés diélectriques à base de titanates de baryum substitués au cérium.

Toutefois, il subsistait le besoin de matériaux conducteurs électroniques, dotés d'une activité électrocatalytique supérieure à celle des composés de l'art antérieur, ainsi qu'une activité catalytique de reformage, d'oxydation partielle ou totale du méthane ou de ses sous-produits. Enfin, on a cherché à obtenir des composés dotés d'une stabilité accrue, notamment vis-à-vis du dioxyde de carbone CO_2 ou de l'eau, auxquels les titanates de baryum sont généralement très sensibles.

Un premier objet de l'invention consiste en un composé de formule générale (I) :

$$(Ba_{(1-x1-x2)}A_{1x1}A_{2x2})_zTi_{(1-y1-y2)}M_{y1}Ce_{y2}O_{3-\delta}$$

(I)

dans laquelle

- A_1 représente un atome ou mélange d'atomes choisi parmi les terres rares à l'exception des terres rares 2+, et notamment A_1 représente un atome ou mélange d'atomes choisi parmi : le Lanthane (La), le Cérium (Ce), le Praséodyme (Pr), le Néodyme (Nd), le Prométhium (Pm), le Gadolinium (Gd), le Terbium (Tb), le Dysprosium (Dy), le Holmium (Ho), l'Erbium (Er), le Thulium (Tm), l'Ytterbium (Yb), le Lutétium (Lu), l'Yttrium (Y) et le Scandium (Sc),
- A_2 représente un atome ou un mélange d'atomes choisis parmi les alcalino-terreux autres que Ba,
- M représente un atome ou un mélange d'atomes choisis parmi Mn et Fe,
- x1 représente le pourcentage molaire de A_1 dans le sous-réseau du baryum et $0,05 \leq x1 \leq 0,5$
- x2 représente le pourcentage molaire de A_2 dans le sous-réseau du baryum et $0 \leq x2 \leq 0,5$

la somme des substituants au baryum est telle que $0,05 \leq x1+x2 \leq 0,75$

- y1 représente le pourcentage molaire de M dans le sous-réseau du titane et $0,05 \leq y1 \leq 0,5$

- y2 représente le pourcentage molaire de Ce dans le sous-réseau du titane et $0,05 \leq y2 \leq 0,3$
- z représente la stœchiométrie de A par rapport à B dans la structure pérovskite $0,9 \leq z \leq 1,15$. z permet soit de limiter la réactivité avec le matériau d'électrolyte quand $0,9 \leq z \leq 1$, soit, dans certains cas, d'éviter la formation de phases impuretés au moment de la synthèse quand $1 \leq z \leq 1,15$
- δ représente un nombre et $0 \leq \delta \leq 0,5$. Ce coefficient permet de rendre compte de la présence éventuelle de lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite de façon à maintenir son électroneutralité, et cela notamment sous atmosphère réductrice dans laquelle Ce ou Ti peuvent adopter, l'un ou l'autre, voire les deux, et même partiellement, un degré d'oxydation inférieur à +IV.

L'expression « terre rare » désigne un ensemble de 17 éléments, comprenant les lanthanides : Lanthane (La), Cérium (Ce), Praséodyme (Pr), Néodyme (Nd), Prométhium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutétium (Lu), ainsi que l'Yttrium (Y) et le Scandium (Sc).

L'expression « alcalino-terreux » désigne un ensemble d'atomes composé de Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

De façon préférentielle, dans la formule (I), une ou plusieurs des conditions suivantes est vérifiée :

- A_1 est choisi parmi : La, Ce, Pr, Y ou un mélange de ces atomes,
- A_2 est choisi parmi Sr, Ca ou un mélange de ces atomes,

De façon préférentielle, dans la formule (I), une ou plusieurs des conditions suivantes est vérifiée :

- $0,2 < x1 < 0,5$
- $0,2 < y1 < 0,5$.

De façon préférentielle, dans la formule (I), A_1 représente le Lanthane (La).

Les composés de formule (I) ont une structure pérovskite très stable du fait de la charpente $BaTiO_3$. Le terme de pérovskite désigne une famille de minéraux de même structure dont la formule générale est ABO_3. Dans la structure pérovskite cubique idéale, la coordinence des atomes A est 12 : ils sont sur un site à environnement cubique d'oxygène. La coordinence des atomes B est 6 : ils sont sur un site à environnement octaédrique d'oxygène. Ainsi, la structure pérovskite est constituée par des octaèdres BO_6 liés par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres (figure 1). Néanmoins, il est rare que la

structure reste aussi symétrique et de nombreuses distorsions sont en général observées (déplacements polaires, rotationels ou sous l'effet Jahn-Teller des ions) comme décrit dans K.S. Aleksandrov and V.V. Beznosikov, Phys. Solid State 39(5) (1997), 695.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication des composés de formule (I) :

Les composés de formule (I) sont préparés en règle générale en présence d'air. Les oxydes et/ou les carbonates métalliques de Ba, Ti, Ce, A_1, A_2 et M sont choisis en fonction de la formule (I) attendue, et dans les proportions stoechiométriques appropriées, c'est-à-dire les proportions stoechiométriques de la formule choisie.

Les composants (oxydes et/ou carbonates métalliques) sont soumis à un broyage en présence de préférence d'un solvant, tel qu'un hydrocarbure léger, comme par exemple du pentane, de l'hexane, de l'heptane, voire éventuellement un alcool léger de type éthanol ou bien encore une cétone telle que l'acétone et en présence d'air, pendant plusieurs minutes à plusieurs heures. Puis le solvant est évaporé, la poudre est pastillée et calcinée, de préférence à une température supérieure à 1 000°C, avantageusement comprise entre 1 000°C et 1 400°C, pendant plusieurs heures sous air.

D'autres procédés peuvent être employés pour la préparation des composés de formule (I), notamment on peut utiliser la voie sol-gel type Pechini (US-3,330,697) comme illustré dans les exemples.

Les nouveaux matériaux pérovskite de l'invention, de formule (I), peuvent être utilisés pour la fabrication d'anodes de piles SOFC. Comparativement aux anodes de l'art antérieur, elles ont des propriétés électrochimiques, électriques et catalytiques améliorées. Elles peuvent être utilisées avec toutes sortes de combustibles sans présenter les inconvénients des électrodes Ni/YSZ.

Elles sont chimiquement stables d'un point de vue rédox, ce qui signifie qu'elles ne sont pas affectées par des variations de volume significatives durant les cycles de changement du caractère oxydant ou réducteur de l'atmosphère (cycle rédox).

Ces nouveaux matériaux peuvent également être employés dans d'autres applications, notamment comme couche fonctionnelle d'électrode. Plus généralement, l'invention a pour objet tout composant d'un article électrochimique, caractérisé en ce qu'il comporte un composé de formule générale (I).

Par « couche fonctionnelle » on entend une fine couche d'un matériau électroconducteur placé entre l'électrode (anode ou cathode) et l'électrolyte. Eventuellement plusieurs couches fonctionnelles de différents matériaux peuvent être superposées. Ces couches fonctionnelles servent à protéger l'électrode elle-même d'une dégradation, ou à améliorer les performances ou l'activité catalytique de l'électrode. Une couche fonctionnelle a généralement une épaisseur de 1 à 50 µm, de préférence de 10 à 30 µm. Elle peut être poreuse, notamment elle peut présenter jusqu'à 70% de porosité.

L'invention a encore pour objet une pile à combustible en oxyde solide ou SOFC, cette pile comprenant une cathode, une anode et un électrolyte, assemblés de façon laminaire, l'électrolyte étant placé entre l'anode et la cathode, l'anode comprenant un composé de formule générale (I).

L'électrolyte et la cathode peuvent être faits de tout matériau habituellement employé dans les cellules SOFC. En particulier on peut utiliser comme électrolyte de l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (ou YSZ), qui présente une bonne stabilité thermique et chimique. Mais on peut aussi utiliser de la cérine substituée ou non, des pérovskites telles que du $LaGaO_3$ dopé au Sr et/ou au Mg.

Une cellule SOFC comprenant une anode en matériau selon la présente invention peut être utilisée pour oxyder n'importe quel combustible généralement employé dans les cellules SOFC, soit directement, soit après un recyclage. De tels combustibles sont par exemple l'hydrogène ; un composé hydrocarboné comme le méthanol ou l'éthanol, le méthane, l'éthane, le propane, le butane ; un hydrure non hydrocarboné tel que l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène, des mélanges comme le LPG, la gazoline, le diesel, le biogaz, le biocombustible, le kérosène, le JP8.

L'invention a encore pour objet un électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température, comportant au moins un composant, en particulier au moins une cathode, en matériau de formule (I) tels qu'ils ont été décrits ci-dessus (Doenitz *et al.*, Int. J. Hydrogen Energy, 7(4) (1982), 321-330 ; R. Flino *et al.*, Nuclear Engineering and Design, 233 (2004), 363-375).

Le matériau de l'invention peut encore être utilisé dans des membranes céramiques à conduction mixte, comme des membranes de réacteur syngas ou comme couche protectrice sur la face exposée au gaz naturel d'une membrane d'un réacteur syngas, en superposition sur une couche d'un autre matériau (habituellement une couche dense d'un oxyde de lanthane strontium-fer-cobalt). De telles membranes en céramique sont utiles pour oxyder partiellement du gaz naturel en gaz de synthèse, usuellement dénommé syngas. Le syngas peut être utilisé pour produire du diesel liquide ou d'autres combustibles pour le transport automobile, ainsi que des produits chimiques pour la pétrochimie, les caoutchoucs, les plastiques. L'emploi de la technologie membranaire à conduction mixte ionique/électronique permet d'intégrer dans un procédé unique la séparation de l'oxygène, le recyclage de la vapeur et du CO_2 ainsi que l'oxydation partielle du méthane.

Par conséquent un autre objet de l'invention consiste en une membrane à conduction mixte ionique/électronique comprenant au moins une couche du matériau de formule (I) tels qu'ils ont été décrits ci-dessus. Une telle couche est une couche protectrice appliquée sur au moins une face de la membrane à conduction mixte ionique/électronique. Une telle couche protectrice possède avantageusement une épaisseur allant de 1 à 200 µm,

de préférence de 20 à 70 µm. Lorsque la membrane est constituée essentiellement en matériau pérovskite de l'invention, cette membrane est d'une épaisseur allant de 10 à 500 µm, de préférence de 20 à 100 µm.

De telles membranes peuvent également être utilisées pour séparer l'oxygène de l'air, pour la production d'oxygène purifié.

FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique d'une structure perovskite

Figure 2 : affinement Rietveld du diagramme issu de la DRX sur poudre du composé $(Ba_{0,95}La_{0,05})(Ti_{0,9}Mn_{0,05}Ce_{0,05})O_3$ obtenu à l'exemple 2

EXEMPLES

Exemple 1 - Synthèse du composé $(Ba_{0,95}La_{0,05})(Ti_{0,9}Mn_{0,05}Ce_{0,05})O_3$ sous forme de poudre par voie céramique traditionnelle.

On procède à un pré-mélange par broyage à sec dans un creuset en agate de poudres de $BaCO_3$ (18,7469 g), La_2O_3 (0,8145 g), CeO_2 (0,8606 g), TiO_2 (7,1879 g) et $MnCO_3$ (0,5747 g) correspondant aux proportions stoechiométriques, avant de transférer le tout dans une jarre de 250 ml de contenance en zircone yttriée munie de 180 g de billes de diamètre 10 mm en zircone yttriée et 50 ml d'hexane comme solvant de broyage. Le broyage s'effectue au moyen d'un broyeur planétaire avec rotation à 500 t/min pendant 10 heures et inversion du sens de rotation toutes les 30 secondes. Le solvant est ensuite évaporé à l'air libre. La poudre séchée est alors pastillée à 1 t/cm² avant d'être calcinée une première puis une deuxième fois à 1200°C et 1300°C pendant 12 heures sous air, respectivement. Une étape intermédiaire de broyage manuel dans un bol en agate et pastillage a lieu entre les deux traitements thermiques. On obtient ainsi environ 23,43 g du composé désiré de haute pureté ; celui-ci présente une structure pérovskite.

Exemple 2 - Synthèse du composé $(Ba_{0,95}La_{0,05})(Ti_{0,9}Mn_{0,05}Ce_{0,05})O_3$ sous forme de poudre par voie liquide de type Pechini.

Le précurseur de titane sous forme de solution aqueuse est préparé à partir du mélange d'isopropoxyde de Ti(IV) avec de l'éthylène glycol et de l'acide citrique (ratio molaire 1:20:5). Environ 0,5 mL d'eau distillée par gramme d'acide citrique est ajouté pour aider à la dissolution de ce dernier. On obtient une solution dont la concentration massique équivalente en TiO_2 est 4,74%. A la solution de Ti (151,5416 g) sont alors ajoutés La_2O_3 (0,8145 g), $BaCO_3$ (18,7469 g), $MnCO_3$ (0,5747 g) et le nitrate de cérium en solution (18,0766 g) (préparée à partir d'un mélange de carbonate de cérium $Ce_2(CO_3)_3$ et d'acide nitrique, et dont la concentration massique équivalente en CeO_2 est 4,77%) sont ensuite ajoutés selon les proportions définies par la stoechiométrie du composé. De l'acide nitrique est ajouté au goutte à goutte afin d'aider à la dissolution parfaite du mélange. Aucun ajustement de pH n'est réalisé. Une fois l'homogénéisation atteinte, le mélange est légèrement chauffé sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention

d'un gel. Ce dernier est ensuite séché puis pyrolysé dans une étuve chauffée à 250°C. La poudre obtenue est alors finement broyée avant d'être calcinée sous air à 700°C pendant 5h afin d'éliminer l'excès de résidus nitreux et carbonés. La poudre est alors pastillée à 1 t/cm² avant d'être calcinée une première puis une deuxième fois à 1200°C et 1300°C pendant 12 heures sous air, respectivement. Une étape intermédiaire de broyage manuel dans un bol en agate et pastillage a lieu entre les deux traitements thermiques. On obtient ainsi environ 23,43 g du composé désiré de haute pureté. L'affinement Rietveld du diagramme issu de la DRX sur poudre et représenté figure 2 confirme une symétrie cubique de la pérovskite, de groupe d'espace *Pm-3m* et de paramètre de maille a=4,0218(1)Å.

Exemple 3 - Elaboration d'une anode pour SOFC.

6g de poudre, dont la composition et la synthèse sont explicitées dans l'exemple 2, sont broyés mécaniquement dans un outillage (bol + 1 bille de 20mm de diamètre) en carbure de tungstène d'un volume de 25 mL contenant 6 mL d'éthanol. Le broyage, de type « vibrant » (de l'anglais « vibrating mill »), est réalisé à une fréquence de 30Hz pendant une durée de 5h, afin d'améliorer la morphologie de la poudre. La poudre récupérée est alors mélangée à un mélange terpinéol/éthyl cellulose (95/5 % massique) dans un ratio massique de 1:1. L'encre ainsi obtenue est ensuite désagglomérée et homogénéisée via son passage dans un tricylindre, avant d'être sérigraphiée sur un disque d'électrolyte dense en zircone yttriée à 8% molaire en Y_2O_3. 6 couches sont appliquées d'un côté de l'électrolyte par sérigraphie. La demi-cellule ainsi réalisée est frittée sous air à 1200°C durant 3h (rampes de montée et descente en température de 5°C/min). On obtient un dépôt naturellement poreux de 30 µm d'épaisseur.

REVENDICATIONS

1. Composé de formule générale (I) :

$$(Ba_{(1-x1-x2)}A_{1x1}A_{2x2})_zTi_{(1-y1-y2)}M_{y1}Ce_{y2}O_{3-\delta}$$

(I)

dans laquelle

- A_1 représente un atome ou mélange d'atomes choisi parmi : le Lanthane (La), le Cérium (Ce), le Praséodyme (Pr), le Néodyme (Nd), le Prométhium (Pm), le Gadolinium (Gd), le Terbium (Tb), le Dysprosium (Dy), le Holmium (Ho), l'Erbium (Er), le Thulium (Tm), l'Ytterbium (Yb), le Lutétium (Lu), l'Yttrium (Y) et le Scandium (Sc),
- A_2 représente un atome ou un mélange d'atomes choisis parmi les alcalino-terreux autres que Ba,
- M représente un atome ou un mélange d'atomes choisis parmi Mn et Fe,
- $0,05 \leq x1 \leq 0,5$,
- $0 \leq x2 \leq 0,5$,
- $0,05 \leq x1+x2 \leq 0,75$,
- $0,05 \leq y1 \leq 0,5$,
- $0,05 \leq y2 \leq 0,3$,
- $0,9 \leq z \leq 1,15$,
- $0 \leq \delta \leq 0,5$.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel :

- A_1 est choisi parmi : La, Ce, Pr, Y .

3. Composé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel :

- A_2 est choisi parmi : Sr, Ca ou un mélange de ces atomes.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel :

- $0,2 < x1 < 0,5$,
- $0,2 < y1 < 0,5$.

5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel A_1 représente le Lanthane (La).

6. Procédé de fabrication des composés de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que :

- l'on utilise les oxydes et/ou les carbonates métalliques de Ba, Ti, Ce, A_1, A_2 et M dans les proportions stoechiométriques appropriées,
- les oxydes et/ou les carbonates métalliques sont soumis à un broyage en présence d'un solvant, et en présence d'air, pendant plusieurs heures,

- le solvant est évaporé, la poudre est pastillée et calcinée, de préférence à une température supérieure à 1 000°C, pendant plusieurs heures sous air.

7. Composant d'un article électrochimique, caractérisé en ce qu'il comporte un composé de formule générale (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

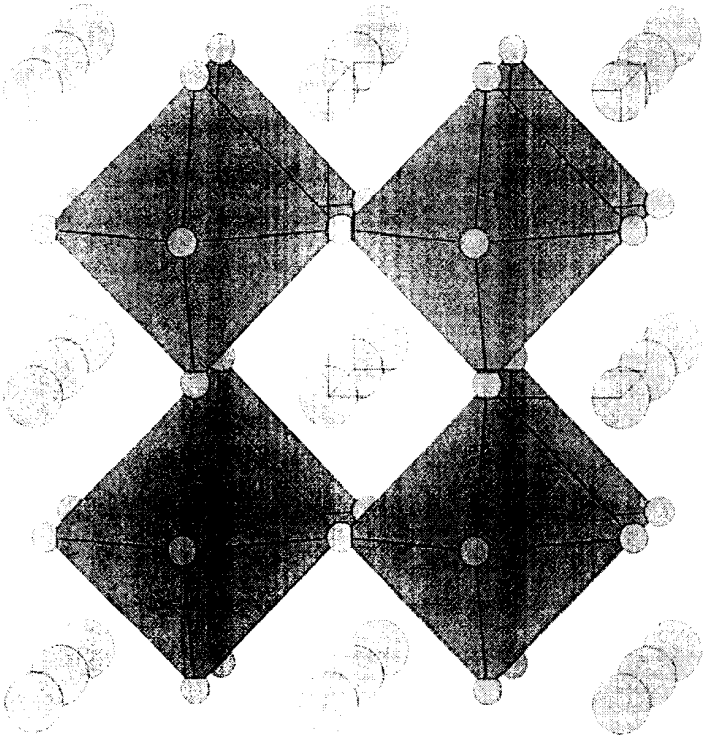
8. Composant selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une anode.

9. Composant selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une cathode.

10. Pile à combustible en oxyde solide, cette pile comprenant une cathode, une anode et un électrolyte, assemblés de façon laminaire, l'électrolyte étant placé entre l'anode et la cathode, et dont l'anode est suivant la revendication 7.

11. Electrolyseur de la vapeur d'eau à haute température, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une cathode suivant la revendication 7.

12. Membrane à conduction mixte ionique/électronique comprenant au moins une couche du matériau de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.



Cation A^{n+}

Cation B^{m+} (au centre de l'octaèdre BO_6)

Anion O^{2-}

Figure 1

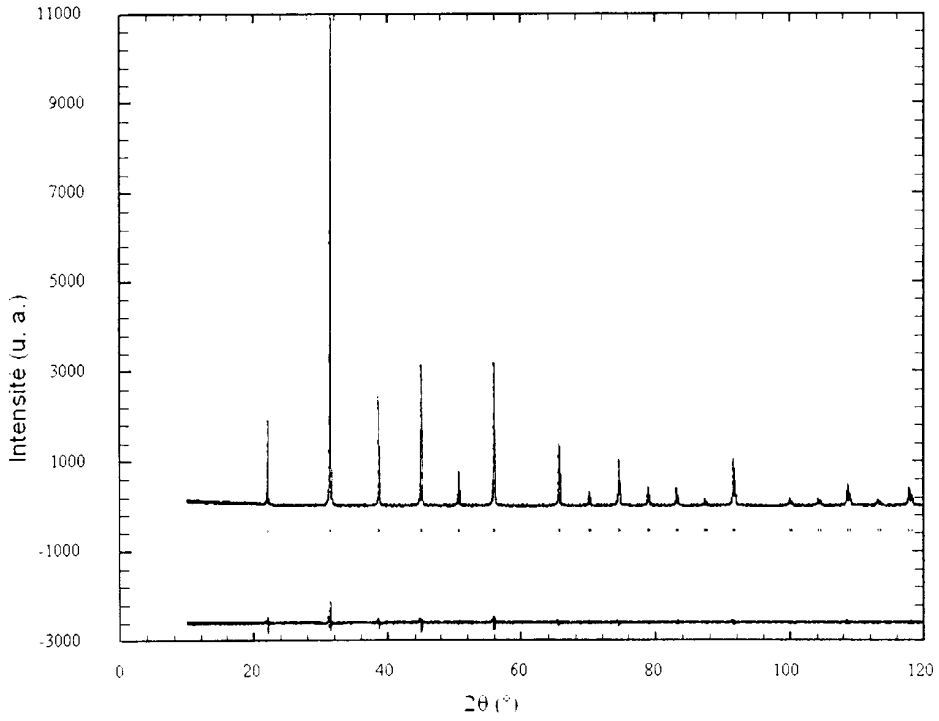


Figure 2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 721841
FR 0902029

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	ANDREEV S ET AL: "Dielectric properties of Ba0.5Sr0.3Mg0.2Ti1-XCexO3 ceramics obtained by the peroxo method" JOURNAL OF THE UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND METALLURGY, UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND METALLURGY, SOFIA, BG, vol. 41, no. 2, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 229-232, XP008089331 ISSN: 1311-7629 * le document en entier *	1-12	C01G23/00 H01M4/90 C25B11/04 C25B9/00
A,D	LU D-Y ET AL: "High-permittivity double rare-earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 89, no. 10, 1 octobre 2006 (2006-10-01), pages 3112-3123, XP002473162 ISSN: 0002-7820 * le document en entier *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01G C25B
A	DATABASE WPI Week 2005 Thomson Scientific, London, GB; AN 168723 XP002556948 FUJIE Y; INAGAKI T; KAWACHI T; KOMINE S; MUNAKATA F: "ANODE ELECTRODE CATALYST FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTIC FUEL CELL" -& JP 2005 050760 A (SEIMI CHEM KK) 24 février 2005 (2005-02-24) * le document en entier *	1-12	H01M

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
24 novembre 2009	King, Ruth

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)