

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 septembre 2010 (16.09.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/103498 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/01 (2006.01) *H01M 8/12* (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01) *C22C 1/08* (2006.01)
B22F 3/11 (2006.01)

Luis [ES/ES]; C/Solokoetxe 8,2-E, E-48970 Basauri (ES).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2010/051086

(74) Mandataire : SARTORIUS, Jérôme; NONY, 3 rue de Penthievre, F-75003 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :
12 mars 2010 (12.03.2010)

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0901159 12 mars 2009 (12.03.2009) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace - les Miroirs, F-92400 Courbevoie (FR). CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; C/Serrano 142, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARLIN, Samuel [FR/FR]; 123 rue des Romarins, F-13750 Plan d'Orgon (FR). ORERA CLEMENTE, Victor [ES/ES]; C/Sta Teresa de Jesus 29, 2a esc.1-A, E-50006 Zaragoza (ES). PENA TORRE, José [ES/ES]; C/Diputados 17, 6-B, E-50004 Zaragoza (ES). ORTEGA SAN MARTIN,

Publiée :

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

(54) Title : MOLTEN CERMET MATERIAL

(54) Titre : PRODUIT DE CERMET FONDU

(57) Abstract : The invention relates to a molten cermet material comprising a molten cermet of cerium oxide CeO₂, optionally doped, and nickel Ni and/or cobalt Co, said cermet having a eutectic structure, the cerium oxide, nickel, and cobalt contents being in mol %: 0.351 Ni + 0.136 Co ≤ (CeO₂ + dopant) ≤ 0.538 Ni + 0.282 Co.

(57) Abrégé : Produit de cermet fondu comportant un cermet fondu d'oxyde de cérium CeO₂, éventuellement dopé, et de nickel Ni et/ou de cobalt Co, ledit cermet présentant une structure eutectique, les teneurs, en pourcentages molaires, en oxyde de cérium, en nickel et en cobalt étant telles que 0,351.Ni + 0,136.Co ≤ (CeO₂ + dopant) ≤ 0,538.Ni + 0,282.Co.



WO 2010/103498 A1

Produit de cermet fondu

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un produit de cermet fondu, en particulier pour fabriquer un élément d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC), et notamment une anode d'une telle pile. L'invention se rapporte également à un précurseur de cermet fondu et à des procédés de fabrication desdits produit de cermet fondu et précurseur de cermet.

Etat de la technique

La figure 1 représente schématiquement en coupe un exemple de pile 10 à combustible à oxyde solide (SOFC), fabriquée par un procédé de pressage à chaud. La pile 10 comporte des première et deuxième cellules élémentaires, 12 et 14 respectivement, séparées par une couche d'interconnecteur 16. Les première et deuxième cellules élémentaires étant de structure similaire, seule la première cellule élémentaire 12 est décrite. La première cellule élémentaire 12 comporte successivement une anode 18, une couche d'électrolyte 20 et une cathode 22. L'anode 18 est constituée d'une couche active d'anode 24 (en anglais « anode functional layer », ou AFL), en contact avec la couche d'électrolyte 20, et une couche anode support 26. L'anode 18 est généralement fabriquée par un procédé consistant à déposer sur la couche d'anode support 26, une couche active d'anode 24, par exemple par sérigraphie (en anglais « screen printing »). A ce stade, les couches 24 et 26 peuvent être à base de précurseur du matériau d'anode final. Une consolidation par frittage est ensuite réalisée.

Des piles à combustible ou des matériaux utilisables pour la fabrication de piles à combustibles sont par exemple décrits dans WO2004/093235, EP 1 796 191, US 2007/0082254, EP 1 598 892 ou EP 0 568 281.

Des cermets poreux de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium et de nickel (Ni-YSZ) sont couramment utilisés pour fabriquer la couche active d'anode. Ces cermets ont en particulier été étudiés dans les articles intitulés « *Stability of Channeled Ni-YSZ Cermets Produced from Self-assembled NiO-YSZ Directionally Solidified Eutectics* », dans J. Am. Ceram. Soc. – **88** (2005) – pages 3215/3217, et « *Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites* », dans Journal of the European Ceramic Society – **25** (2005) – pages 1455/1462. Ces articles décrivent notamment des procédés permettant de fabriquer une structure lamellaire poreuse,

conductrice ioniquement et électroniquement, qui peut être utilisée pour fabriquer une anode de pile à combustible à oxyde solide.

L'article "*Directionally solidified calcia stabilised zirconia-nickel oxide plates in anode supported solid oxide fuel cells*" dans Journal of the European Ceramic Society – 24 (2004) – pages 1349/1353 décrit également des cermet de zircone stabilisée à l'oxyde de calcium - nickel (Ni-CaSZ).

Par ailleurs, l'article « *CeO₂-CoO Phase Diagram* » dans J. Am. Ceram. Soc. – 86 – pages 1567/1570 divulgue un composé 20 mol% CeO₂ – 80 mol% CoO présentant une structure eutectique irrégulière. La vitesse de refroidissement pendant la solidification, ou « vitesse de solidification », est de 10°C/min, soit 0,16 K/sec. Selon ce document, une structure eutectique est possible pour des teneurs en CoO de 82 ± 1,5 mol%.

Pour optimiser le fonctionnement de la couche active d'anode, il existe un besoin pour un matériau poreux capable de sensiblement maintenir ses propriétés, et en particulier sa porosité, lors de son vieillissement, par exemple après avoir été soumis pendant 300 heures à une température de 750°C.

Un but de l'invention est de répondre à ce besoin.

Résumé de l'invention

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit de cermet fondu comportant un cermet fondu d'oxyde de cérium CeO₂, éventuellement dopé, et de nickel Ni et/ou de cobalt Co, ledit cermet présentant une structure eutectique, les teneurs, en pourcentages molaires, en oxyde de cérium, en dopant éventuel, en nickel et en cobalt étant telles que

$$0,351.Ni + 0,136.Co \leq (CeO_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.Ni + 0,282.Co.$$

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, ce cermet, dit « cermet selon l'invention », présente avantageusement des propriétés qui le rendent adapté à l'application à des piles du type SOFC, en particulier dans une couche active d'anode.

Le complément à 100% d'un produit de cermet selon l'invention est de préférence constitué d'impuretés et d'oxyde de nickel et/ou d'oxyde de cobalt, de préférence dans des proportions telles que : $0,351.NiO + 0,136.CoO \leq (CeO_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.NiO + 0,282.CoO$. De préférence, lorsque le cermet ne comporte pas de Ni, le

complément à 100% ne comporte pas de NiO. De préférence, lorsque le cermet ne comporte pas de Co, le complément à 100% ne comporte pas de CoO.

De préférence, un cermet selon l'invention représente plus de 50%, plus de 70%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 98%, voire sensiblement 100% de la masse d'un produit de cermet selon l'invention.

Un cermet selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs (dans la mesure où elles ne sont pas incompatibles) des caractéristiques optionnelles suivantes :

- $0,370.Ni + 0,176.Co \leq (CeO_2 + \text{dopant}) \leq 0,493.Ni + 0,250.Co$;
- $0,399.Ni + 0,198.Co \leq (CeO_2 + \text{dopant}) \leq 0,460.Ni + 0,227.Co$.
- Le cermet comporte moins de 1 % de nickel, de préférence ne comporte pas de nickel.
- $0,136.Co \leq (CeO_2 + \text{dopant}) \leq 0,282.Co$.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(CeO_2 + \text{dopant})$: 12% - 22%
 - Co : 78% - 88%.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(CeO_2 + \text{dopant})$: 15% - 20%
 - Co : 80% - 85%.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(CeO_2 + \text{dopant})$: 16,5% - 18,5%
 - Co : 81,5% - 83,5%.
- Le cermet présente la composition suivante :
 - $(CeO_2 + \text{dopant})$: 17,5% - 18,2%,
 - Co : 81,8% - 82,5%.
- Le cermet présente la composition suivante :
 - $(CeO_2 + \text{dopant})$: 18%
 - Co : 82%
- Le cermet comporte moins de 1 % de cobalt, de préférence ne comporte pas de cobalt.
- $0,351.Ni \leq (CeO_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.Ni$.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(CeO_2 + \text{dopant})$: 26% - 35%
 - Ni : 65% - 74%
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,

- (CeO_2 + dopant) : 27% - 33%
- Ni : 67% - 73%
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - (CeO_2 + dopant) : 28,5% - 31,5%
 - Ni : 68,5% - 71,5%
- Le cermet présente la composition suivante :
 - (CeO_2 + dopant) : 30,2%
 - Ni : 69,8%
- L'oxyde de cérium CeO_2 n'est pas dopé ou est dopé avec un élément sélectionné parmi les lanthanides (éléments du tableau périodique de numéro atomique compris entre 57 et 71) excepté le cérium, et leurs mélanges, l'yttrium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de préférence sélectionné parmi le samarium et/ou le gadolinium.
- Dans un mode de réalisation, le dopant est choisi parmi les lanthanides exceptés le cérium et le samarium.
- La teneur molaire en dopant de l'oxyde de cérium CeO_2 , sur la base de la somme des teneurs en cation cérium et de cations de dopant, est supérieure à 8% et/ou inférieure à 25%.
- Plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100%, en pourcentage molaire, de l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé, de préférence avec du samarium et/ou du gadolinium.
- L'oxyde de cérium CeO_2 est dopé seulement avec le samarium.
- La teneur molaire en samarium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cérium et en samarium, est supérieure à 16% et/ou inférieure à 24%, de préférence sensiblement égale à 20%.
- L'oxyde de cérium CeO_2 est dopé seulement avec du gadolinium.
- La teneur molaire en gadolinium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cérium et gadolinium, est supérieure à 8% et/ou inférieure à 14%, de préférence sensiblement égale à 10%.
- L'oxyde de cérium, le nickel, le cobalt, le samarium et le gadolinium représentent plus de 95%, plus de 98%, plus de 99%, voire sensiblement 100% du cermet, en pourcentage molaire. De préférence, le complément à 100% est constitué par des impuretés.
- Le cermet présente une porosité totale, de préférence uniformément répartie, supérieure à 20%, de préférence à 25%, voire supérieure à 30% ou 40%, et atteignant même 50%.

- Le cermet présente une porosité ouverte comprise entre 25% et 60%, de préférence entre 30% et 45%, de préférence entre 30% et 40%.
- Le cermet présente une teneur en impuretés inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%, de préférence encore inférieure à 1% en masse.

La présente invention se rapporte encore à une électrode, en particulier à une anode, comportant une région, en particulier une anode fonctionnelle, ladite anode et/ou ladite anode fonctionnelle étant constituées à partir d'une poudre de particules en un produit de cermet fondu selon l'invention. L'invention concerne également une cellule élémentaire d'une pile à combustible à oxyde solide comportant une anode selon l'invention, et une telle pile à combustible.

L'invention concerne aussi un précurseur de cermet fondu dont la composition est adaptée pour conduire, par réduction, à un produit de cermet selon l'invention, à l'exclusion d'un précurseur de cermet $\text{CeO}_2\text{-CoO}$ présentant une structure eutectique irrégulière.

L'invention concerne notamment un précurseur de cermet fondu CeO_2 dopé – CoO , un précurseur de cermet fondu $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, CeO_2 étant optionnellement dopé, et un précurseur de cermet fondu $\text{CeO}_2\text{-CoO}$ présentant une structure eutectique lamellaire et/ou fibreuse.

L'invention concerne en particulier un précurseur de cermet fondu comportant de l'oxyde de cérium CeO_2 , éventuellement dopé, moins de 5% en masse d'impuretés, et comme complément à 100%, de l'oxyde de nickel NiO et/ou de l'oxyde de cobalt CoO , les teneurs, en pourcentages molaires, en oxyde de cérium, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt étant telles que

$$0,351.\text{NiO} + 0,136.\text{CoO} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.\text{NiO} + 0,282.\text{CoO}.$$

Ce précurseur de cermet permet de fabriquer, par l'intermédiaire d'une opération de réduction, un produit de cermet fondu selon l'invention. En particulier, un précurseur de cermet selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- $0,370.\text{NiO} + 0,176.\text{CoO} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,493.\text{NiO} + 0,250.\text{CoO}$;
- $0,399.\text{NiO} + 0,198.\text{CoO} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,460.\text{NiO} + 0,227.\text{CoO}$.

- Le précurseur de cermet ne comporte pas de nickel.
- $0,136.\text{CoO} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,282.\text{CoO}$.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 12% - 22%
 - CoO : 78% - 88%.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 15% - 20%
 - CoO : 80% - 85%.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 16,5% - 18,5%
 - CoO : 81,5% - 83,5%.
- Le précurseur de cermet présente la composition molaire suivante :
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 17,5% - 18,2%,
 - CoO : 81,8% - 82,5%.
- Le précurseur de cermet présente la composition molaire suivante :
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 18%
 - CoO : 82%
- Le précurseur de cermet ne comporte pas de cobalt.
- $0,351.\text{NiO} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.\text{NiO}$.
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 26% - 35%
 - NiO : 65% - 74%
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 27% - 33%
 - NiO : 67% - 73%
- Pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 28,5% - 31,5%
 - NiO : 68,5% - 71,5%
- Le précurseur de cermet présente la composition molaire suivante, correspondant à l'eutectique :
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 30,2%
 - NiO : 69,8%

- L'oxyde de cérium CeO_2 n'est pas dopé ou est dopé avec un élément sélectionné parmi les lanthanides (éléments du tableau périodique de numéro atomique compris entre 57 et 71) excepté le cérium, et leurs mélanges, l'yttrium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de préférence sélectionné parmi le samarium et/ou le gadolinium.
- La teneur molaire en dopant de l'oxyde de cérium CeO_2 , sur la base de la somme des teneurs en cations de cérium et en cations de dopant, est supérieure à 8% et/ou inférieure à 25%.
- Plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100%, en pourcentage molaire, de l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé, de préférence avec du samarium et/ou du gadolinium.
- L'oxyde de cérium CeO_2 est dopé seulement avec du samarium.
- La teneur molaire en samarium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cérium et en samarium, est supérieure à 16% et/ou inférieure à 24%, de préférence sensiblement égale à 20%.
- L'oxyde de cérium CeO_2 est dopé seulement avec du gadolinium.
- La teneur molaire en gadolinium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cérium et en gadolinium, est supérieure à 8% et/ou inférieure à 14%, de préférence sensiblement égale à 10%.
- L'oxyde de cérium, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, le samarium et le gadolinium représentent plus de 95%, plus de 98%, plus de 99%, voire sensiblement 100% du précurseur de cermet, en pourcentage molaire.
- Le précurseur de cermet présente une teneur en impuretés inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%, de préférence encore inférieure à 1% en masse.

Un cermet ou un précurseur de cermet selon l'invention peuvent encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Il(s) présente(nt) une structure lamellaire et/ou fibreuse ; dans la structure lamellaire, l'écartement moyen entre deux lamelles peut en particulier être supérieur à 0,2 μm , de préférence supérieur à 0,3 μm et/ou inférieur à 6 μm , de préférence inférieur à 4 μm .
- Il(s) se présente(nt) sous la forme d'une bille fondue, d'une poudre de particules, d'une plaque fondue, d'un bloc fondu, d'une particule résultant d'un broyage d'une telle plaque fondue ou d'un tel bloc fondu.

- Il(s) se présente(nt) sous la forme d'une poudre apte à être frittée, d'une préforme ou « pièce crue » obtenue à partir d'une telle poudre, d'un produit fritté obtenu à partir d'une telle préforme, en particulier d'une pièce ou d'une couche frittée. La préforme ou le produit fritté peuvent en particulier se présenter sous la forme d'une couche d'épaisseur inférieure à 2 mm, inférieure à 1 mm ou inférieure à 500 μm .
- Il(s) se présente(nt) sous la forme d'un produit fritté présentant une porosité totale supérieure à 20%, de préférence comprise entre 25% et 50% en volume, de préférence entre 27% et 45%, de préférence toujours entre 30% et 40% en volume.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication comportant les étapes successives suivantes :

- a) mélange de matières premières particulières apportant CeO_2 , CoO et/ou NiO , et/ou un ou plusieurs précurseurs de ces oxydes et/ou, optionnellement, un ou plusieurs dopants de l'oxyde de cérium et/ou un ou plusieurs précurseurs de ces dopants, pour former une charge de départ,
- b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion de manière à obtenir un produit fondu présentant une structure eutectique,
- d) optionnellement, broyage dudit produit fondu,
- e) optionnellement mise en forme, voire frittage, du produit fondu, éventuellement broyé,
- f) optionnellement, réduction du produit fondu, éventuellement broyé et/ou mis en forme et/ou fritté, afin d'augmenter la quantité de CoO et/ou NiO transformée en Co et/ou Ni ,

les matières premières étant choisies de manière que, à l'issue de l'étape c), le produit fondu obtenu comporte un produit de cermet fondu selon l'invention, le refroidissement à l'étape c) comportant une mise en contact de la matière en fusion et/ou du produit fondu avec un fluide réducteur.

De préférence, le four utilisé à l'étape b) est choisi parmi un four par induction, une torche à plasma, un four à arc ou un laser.

De préférence toujours, à l'étape f), la réduction s'effectue simultanément à un frittage.

Définitions

On appelle classiquement « cermet » un matériau composite contenant à la fois une phase céramique et une phase métallique. Dans un souci de clarté, on distingue ici le « produit de cermet » et le « cermet », le produit de cermet comportant du cermet et éventuellement d'autres composés, notamment des oxydes de Ni ou de Co n'ayant pas été réduits.

Un produit est classiquement dit « fondu » lorsqu'il est obtenu par un procédé mettant en œuvre une fusion de matières premières et une solidification par refroidissement.

On qualifie classiquement d'« eutectique » une structure ou une morphologie obtenue par fusion d'une composition eutectique puis durcissement de la matière en fusion par refroidissement. Le chapitre « *Solidification microstructure : Eutectic and peritectic* » du document « Fundamentals of Solidification », third edition, W. KURZ and D.J.FISHER, Trans. Tech. Publication Ltd, Switzerland (1989), décrit les structures eutectiques.

A la connaissance des inventeurs, une étape de fusion est indispensable pour obtenir une structure eutectique. En particulier, le procédé décrit dans l'article "*Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode*" DATABASE COMPENDEX ENGINEERING INFORMATION, INC. NEW YORK, US ; CHEN M and Al, décrit un procédé de fabrication d'un cermet par "combustion à l'urée" qui ne conduit pas à une structure eutectique.

L'obtention d'une structure eutectique nécessite également d'utiliser une composition eutectique. Une telle composition n'existe que pour certaines associations d'oxydes et, lorsqu'elle existe, les proportions des oxydes dépendent des oxydes considérés. Même si deux compositions eutectiques ont en commun un même oxyde, la teneur de l'autre oxyde permettant éventuellement d'obtenir une composition eutectique dépend de la nature de cet autre oxyde. Par exemple, les compositions eutectiques MgO-ZrO₂ et SrO-ZrO₂ sont telles que MgO/ZrO₂ est différent de SrO/ZrO₂.

Ainsi, si un document décrit une composition eutectique de deux oxydes, et que l'on envisage de changer un de ces oxydes, on ne peut être assuré qu'il existe encore

une composition eutectique avec le nouvel oxyde, et encore moins déterminer a priori les proportions qui permettront d'obtenir une telle composition eutectique.

Une structure eutectique d'un précurseur de cermet selon l'invention peut être de deux types : régulière (normale) ou irrégulière (anormale).

La structure régulière d'un précurseur de cermet selon l'invention présente deux morphologies de croissance : lamellaire ou fibreuse, dans lesquelles il existe une relation cristallographique marquée entre les phases de l'eutectique :

La morphologie lamellaire correspond à un empilement de plaquettes, alternativement en oxyde de cérium et en oxyde de cobalt ou de nickel. Lors de la solidification des lamelles, le front de croissance D_1 (figure 6B)) se déplace suivant le plan des lamelles. Une structure lamellaire peut notamment résulter d'un procédé de fabrication par fusion d'un mélange eutectique comportant une étape de solidification à une vitesse supérieure à 20 K/s. Des vitesses inférieures, par exemple de 10 K/s, peuvent également conduire à des structures lamellaires, mais des contrôles sont alors nécessaires pour vérification.

La morphologie fibreuse correspond à une morphologie dans laquelle l'une des phases sous la forme de fibres est noyée dans une matrice continue formée par la seconde phase. L'axe des fibres est alors parallèle à la direction de propagation du front de croissance D_f (figure 6A)). Une structure fibreuse peut notamment résulter d'un procédé de fabrication par fusion d'un mélange eutectique comportant une étape de solidification à une vitesse inférieure à 20 K/s, inférieure à 10 K/s ou inférieure à 5 K/s. Cependant, en fonction de la composition, une structure correspondant à un mélange des morphologies lamellaire et fibreuse peut également être obtenu avec une vitesse de solidification inférieure à 20 K/s.

Une vitesse de solidification supérieure à 1 K/s est préférable pour obtenir une structure eutectique régulière. En effet, les inventeurs ont constaté qu'une vitesse de solidification inférieure à 1 K/s favorise la sublimation de l'oxyde présentant le point de fusion le plus bas (CoO et/ou NiO), cette sublimation pouvant générer une phase non eutectique (CeO_2), et ainsi promouvoir une structure eutectique irrégulière. Ce constat est conforme à l'enseignement de l'article « *CeO₂-CoO Phase Diagram* » dans J. Am. Ceram. Soc. – 86 – pages 1567/1570.

La structure eutectique irrégulière ne présente aucune relation entre l'orientation des deux phases, bien que les fibres croissent généralement selon la direction de propagation du front de croissance de l'eutectique (figure 6C) et 6D)).

Par extension, on qualifie également de structure eutectique la structure d'un matériau résultant d'une réduction d'un précurseur de cermet présentant une structure eutectique.

Un « dopant » est un cation métallique autre que le cation cérium, intégré au sein du réseau cristallin de CeO_2 , le plus souvent en solution solide, à savoir des cations métalliques présents à titre de cations d'insertion et/ou de substitution au sein de l'oxyde de cérium.

Lorsque de l'oxyde de cérium CeO_2 est dit « dopé à x% avec un dopant », cela signifie classiquement que dans ledit oxyde de cérium dopé, la quantité de dopant est le pourcentage molaire de cations de dopant sur la base de la quantité totale de cations de dopant et de cations de cérium. Par exemple, dans un oxyde de cérium dopé à 10 mol% de gadolinium (Gd), 10 mol% des cations de cérium sont remplacés par des cations de gadolinium. Un tel oxyde de cérium dopé à 10 mol% de Gd est en général décrit sous la forme $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. De même, dans un oxyde de cérium dopé à 20 mol% de samarium (Sm) 20 mol% des cations de cérium sont remplacés par des cations de samarium. Un tel oxyde de cérium dopé à 20 mol% de Sm est en général décrit sous la forme $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

Par (CeO_2 + dopant), on entend la somme des teneurs molaires en cations de cérium et en dopant.

Un précurseur de CeO_2 , de CoO , de NiO ou de dopant est un composé capable de conduire à la formation de ces oxydes, respectivement, par un procédé comportant une fusion, puis une solidification par refroidissement.

Un précurseur d'un produit de cermet est un matériau capable, dans des conditions réductrices, de conduire à un produit de cermet selon l'invention.

Par « taille d'une particule », on entend la taille d'une particule donnée classiquement par une caractérisation de distribution granulométrique réalisée avec un granulomètre laser. Le granulomètre laser utilisé ici est un Partica LA-950 de la société HORIBA.

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

avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. Par exemple, les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures et espèces métalliques de sodium et autres alcalins, fer, vanadium et chrome sont des impuretés si leur présence n'est pas désirée.

Par « Co » et « Ni », on entend le cobalt et le nickel métallique.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont des pourcentages molaires.

Brève description des figures

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description qui va suivre et à l'examen du dessin annexé dans lequel

- la figure 1 représente schématiquement en coupe une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) selon l'invention ;
- les figures suivantes représentent des photographies de précurseurs de cermet selon l'invention $\text{CeO}_2\text{-CoO}$ (figures 2a à 2f), CeO_2 dopée à 10 mol% Gd_2O_3 - CoO (figures 3a à 3f), de cermets selon l'invention CeO_2 dopée à 10 mol% Gd_2O_3 - CoO (figures 4a à 4d) après un traitement de réduction à 750°C, et de précurseur de cermet selon l'invention $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (figure 5), prises au SEM (Scanning Electron Microscopy). Sur les photographies des précurseurs de cermet, le grossissement et la vitesse de solidification « v » ont été indiqués. Sur les figures 2a à 2f et 3a à 3f, l'oxyde de cérium CeO_2 apparaît de couleur blanche et l'oxyde de cobalt CoO apparaît de couleur grise. Sur les figures 4a à 4d, l'oxyde de cérium CeO_2 apparaît de couleur blanche, le cobalt Co apparaît de couleur grise et les pores apparaissent de couleur noire. Sur la figure 5, l'oxyde de cérium CeO_2 apparaît de couleur blanche et l'oxyde de nickel NiO apparaît de couleur gris foncé ;
- La figure 6 représente des schémas illustrant des morphologies eutectiques régulières (figure 6A) et 6B)) et irrégulières (figure 6C) et 6D)) ;
- les figures 7(a) et 7(b) représentent des schémas illustrant le traitement par réduction mis en œuvre pour les exemples.

Les changements d'orientation dans la direction des lamelles visibles sur les différentes figures seraient liés aux changements de direction du front plan de croissance eutectique.

Description détaillée d'un mode de réalisation de l'invention

L'invention concerne un procédé de fabrication général d'un précurseur de cermet selon l'invention ou d'un produit de cermet fondu selon l'invention, comportant les étapes successives suivantes :

- a) mélange de matières premières particulières apportant CeO_2 , CoO et/ou NiO , et/ou un ou plusieurs des précurseurs de ces oxydes et/ou, optionnellement, un ou plusieurs dopants de l'oxyde de cérium et/ou un ou plusieurs précurseurs de ces dopants, pour former une charge de départ,
- b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion de manière à obtenir un produit fondu présentant une structure eutectique,
- d) optionnellement, broyage dudit produit fondu,
- e) optionnellement mise en forme, voire frittage, du produit fondu, éventuellement broyé,
- f) optionnellement, réduction du produit fondu, éventuellement broyé et/ou mis en forme ou fritté, afin d'augmenter la quantité de CoO et/ou NiO transformée en Co et/ou Ni ,

les matières premières étant choisies de manière que, à l'issue de l'étape c), le produit fondu obtenu soit

- un précurseur de cermet fondu selon l'invention, et en particulier, soit tel qu'il présente une composition telle que :

$$0,351.\text{NiO} + 0,136.\text{CoO} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.\text{NiO} + 0,282.\text{CoO},$$

les teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des oxydes CeO_2 , CoO et NiO , ou

- un produit de cermet fondu selon l'invention, et en particulier, soit tel qu'il présente une composition telle que :

$$0,351.\text{Ni} + 0,136.\text{Co} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.\text{Ni} + 0,282.\text{Co},$$

les teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de cérium, en dopant éventuel, en nickel et en cobalt.

Des procédés de fusion classiques permettent ainsi de fabriquer des précurseurs de cermet fondus ou des produits de cermet de différentes tailles, par exemple sous la forme de particules ou de blocs. La nature du produit obtenu (précurseur de cermet ou produit de cermet) dépend des conditions d'oxydo-réduction rencontrées pendant la mise en œuvre du procédé de fabrication. En particulier, une étape f) augmente la quantité de produit de cermet.

A l'étape a), la charge de départ peut être adaptée pour que le procédé conduise, à l'issue de l'étape c), d) ou e), à un précurseur de cermet selon l'invention présentant éventuellement une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles décrites ci-dessus.

Les oxydes CeO_2 , CoO et/ou NiO , leurs précurseurs, les dopants de l'oxyde de cérium et leurs précurseurs constituent de préférence, avec les impuretés, 100% des oxydes de la charge de départ. De préférence, les impuretés sont telles que, en pourcentages molaires sur la base des oxydes de la charge de départ :

- $\text{ZrO}_2 < 0,5\%$ et/ou
- $\text{Na}_2\text{O} < 0,3\%$ et/ou
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$ et/ou
- $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$ et/ou
- sauf lorsque CaO est ajouté volontairement comme dopant de l'oxyde de cérium, $\text{CaO} < 0,2\%$ et/ou
- sauf lorsque MgO est ajouté volontairement comme dopant de l'oxyde de cérium, $\text{MgO} < 0,2\%$.

Dans un mode de réalisation, la charge de départ ne comporte pas d'urée.

A l'étape b), on peut notamment utiliser un four par induction, une torche à plasma, un four à arc ou un laser. De préférence on utilise un four à arc ou à induction. Avantagusement, il est ainsi possible d'obtenir de grandes quantités de produit, de façon industrielle.

A l'étape b), la fusion est de préférence effectuée en conditions oxydantes. Les conditions oxydantes à l'étape b) peuvent être maintenues à l'étape c).

L'étape c) peut être effectuée, complètement ou partiellement, en conditions, oxydantes ou en conditions réductrices. En conditions oxydantes, une étape f) est nécessaire pour obtenir un produit de cermet selon l'invention. En conditions réductrices, une étape f) peut être avantageusement optionnelle.

A l'étape c), la vitesse de solidification détermine structure, et en particulier, en cas de structure lamellaire, l'écartement moyen entre deux lamelles du précurseur de cermet ou du cermet selon l'invention fabriqué.

La vitesse de solidification peut être adaptée pour fabriquer des cermets selon l'invention de structure eutectique régulière. En particulier, de préférence, elle peut être supérieure à 1 K/s.

Dans le cas où une structure lamellaire est recherchée, la vitesse de solidification est de préférence supérieure à 20 K/s. Si une structure fibreuse est recherchée, la vitesse de solidification est de préférence inférieure à 20 K/s, de préférence inférieure à 10 K/s, de préférence inférieure à 5 K/s.

A l'étape d), optionnelle, le produit fondu issu de l'étape c) peut être broyé afin de faciliter l'efficacité des étapes ultérieures. La granulométrie du produit broyé est adaptée en fonction de sa destination. Le cas échéant, les particules broyées subissent une opération de sélection granulométrique, par exemple par tamisage.

Les particules broyées, et éventuellement tamisées, peuvent notamment présenter une taille supérieure à 0,1 μm , voire supérieure à 1 μm , voire supérieure à 0,3 μm , voire supérieure à 0,5 μm , voire supérieure à 1 μm , voire supérieure à 15 μm , voire supérieure à 20 μm et/ou inférieure à 6 mm, voire inférieure à 4 mm, voire inférieure à 3 mm, voire inférieure à 70 μm , voire inférieure à 50 μm .

A l'étape e), optionnelle, le produit est mis en forme, notamment afin d'être fritté. Toutes les techniques conventionnelles de mise en forme et de frittage peuvent être utilisées.

Dans un mode de réalisation particulier, le frittage est réalisé *in situ*, c'est-à-dire après que le produit fondu, éventuellement broyé, ait été disposé dans sa position de service, par exemple sous la forme d'une couche d'anode.

A l'étape f), la réduction conduit à une transformation d'au moins une partie des oxydes NiO et CoO en Ni et Co, respectivement. A cet effet, le précurseur de cermet selon l'invention issu de l'étape c), d) ou e), est soumis à un environnement réducteur. Par exemple, il peut être mis en contact avec un fluide réducteur comme un gaz hydrogéné.

Ledit fluide réducteur comporte de préférence au moins 5%, de préférence au moins 20%, voire au moins 50%, en volume d'hydrogène (H₂).

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape f) s'effectue partiellement simultanément à l'étape e), la réduction étant effectuée simultanément à un frittage. Autrement dit, le frittage est effectué dans un environnement réducteur. L'efficacité du procédé en est avantageusement, considérablement améliorée.

A l'issue de l'étape f), on obtient une poudre d'un produit de cermet selon l'invention.

De préférence, le procédé ne comprend pas d'étape d'auto-inflammation, ni de combustion auto entretenue, en particulier du type de celle décrite dans l'article "*Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode*" cité ci-dessus.

Un produit de cermet selon l'invention peut présenter une porosité totale élevée, typiquement supérieure à 20% et/ou inférieure à 60%. La porosité du cermet a une grande importance, car les pores sont le siège d'une partie des réactions de catalyse nécessaires au fonctionnement de la pile à combustible. Les pores sont également le moyen de véhiculer le gaz au sein de l'anode. Une stabilité de la porosité dans le temps permet de limiter la dégradation des performances de la pile à combustible lors de son utilisation.

L'invention concerne aussi un premier procédé de fabrication particulier comportant les étapes a), b) décrites ci-dessus dans le cadre du procédé de fabrication général, et notées, pour ce premier procédé, « a₁) » et « b₁) », respectivement, et une étape c) comportant les étapes suivantes :

c₁') dispersion de la matière en fusion sous forme de gouttelettes liquides,

c₁') solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide, de manière à obtenir des particules fondues de précurseur de cermet.

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

permettent ainsi de fabriquer, à partir d'une matière en fusion, des particules en un précurseur de cermet selon l'invention.

Un premier procédé de fabrication particulier peut encore comporter une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles du procédé de fabrication général listées ci-dessus.

A l'étape $c_1')$ et/ou à l'étape $c_1'')$, on peut mettre en contact ladite matière en fusion et/ou lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification avec un fluide oxydant. Si au cours de ces étapes, ni ladite matière en fusion, ni lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification ont été en contact avec un fluide réducteur, une étape f) est indispensable pour obtenir un produit de cermet selon l'invention.

A l'issue de l'étape c), on obtient alors des billes, selon l'invention, en un précurseur de cermet selon l'invention.

Dans une variante particulièrement avantageuse, à l'étape $c_1')$ et/ou à l'étape $c_1'')$, on met en contact ladite matière en fusion et/ou lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification avec un fluide réducteur, de préférence identique pour l'étape $c_1'')$ et l'étape $c_1')$. Avantageusement, l'étape f) n'est dès lors plus indispensable pour obtenir un produit de cermet selon l'invention. Le fluide réducteur peut comporter au moins 5%, de préférence au moins 20%, voire au moins 50%, en volume d'hydrogène (H_2).

Même lorsqu'un fluide réducteur est utilisé à l'étape $c_1')$ et/ou à l'étape $c_1'')$, une étape f) peut être envisagée pour augmenter la quantité de cermet. Le fluide réducteur utilisé à l'étape $c_1')$ et/ou à l'étape $c_1'')$, de préférence gazeux, peut alors être identique ou différent de celui utilisé éventuellement à l'étape f).

Dans un mode de réalisation, les étapes de dispersion $c_1')$ et de solidification $c_1'')$, sont sensiblement simultanées, les moyens mis en œuvre pour la dispersion provoquant un refroidissement de la matière en fusion. Par exemple, la dispersion résulte d'un soufflage de gaz à travers la matière à fusion, la température dudit gaz étant adaptée à la vitesse de solidification souhaitée.

Le contact entre les gouttelettes et le fluide oxydant ou réducteur peut être d'une durée variable. De préférence cependant, on maintient un contact entre les gouttelettes et ce fluide jusqu'à la solidification complète desdites gouttelettes.

L'invention se rapporte encore à un deuxième procédé de fabrication particulier comportant les étapes a) et b) décrites ci-dessus dans le cadre du procédé de fabrication général, et notées, pour ce deuxième procédé de fabrication particulier, « a₂) » et « b₂) », respectivement, et une étape c) comportant les étapes suivantes :

- c₂') coulage de ladite matière en fusion dans un moule ;
- c₂') solidification par refroidissement de la matière coulée dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie, voire totalement, solidifié ;
- c₂') démoulage du bloc.

Ce deuxième procédé de fabrication particulier peut encore comporter une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles de procédé de fabrication général listées ci-dessus.

Dans un mode de réalisation particulier, à l'étape c₂'), on utilise un moule autorisant un refroidissement rapide. En particulier, il est avantageux d'utiliser un moule apte à former un bloc sous la forme d'une plaque, et, de préférence, un moule tel que décrit dans US 3,993,119.

A l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂') et/ou après l'étape c₂'), on peut mettre en contact avec un fluide oxydant ladite matière en fusion et/ou la matière coulée en cours de solidification dans le moule et/ou le bloc démoulé. Si au cours de ces étapes, ni ladite matière en fusion, ni la matière coulée en cours de solidification dans le moule, ni le bloc démoulé ont été en contact avec un fluide réducteur, une étape f) est indispensable pour obtenir un produit de cermet selon l'invention.

Dans une variante avantageuse, à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂') et/ou après l'étape c₂'), on met en contact avec un fluide réducteur, directement ou indirectement, de ladite matière en fusion en cours de coulage ou en cours de solidification et/ou le bloc démoulé. Le fluide réducteur peut comporter au moins 5%, de préférence au moins 20%, voire au moins 50%, en volume d'hydrogène (H₂). La mise en contact avec un fluide réducteur est particulièrement efficace lorsque le moule est conformé pour fabriquer un bloc d'une épaisseur inférieure à 10 mm, voire inférieure à 5 mm, notamment sous la forme d'une plaque.

Le fluide réducteur utilisé à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂') et/ou après l'étape c₂'), de préférence gazeux, peut être identique ou différent de celui utilisé éventuellement à l'étape f).

Même lorsqu'un fluide réducteur est utilisé à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂") et/ou à l'étape c₂''') et/ou après l'étape c₂'''), une étape f) est généralement préférable pour augmenter la quantité de cermet, notamment lors de la fabrication d'un bloc massif. Le fluide réducteur utilisé à l'étape c₂') et/ou à l'étape c₂") et/ou à l'étape c₂''') et/ou après l'étape c₂'''), de préférence gazeux, peut alors être identique ou différent de celui utilisé éventuellement à l'étape f).

De préférence, on commence ledit contact avec le fluide oxydant ou le fluide réducteur dès le coulage de la matière en fusion dans le moule et jusqu'au démoulage du bloc. De préférence encore, on maintient ledit contact jusqu'à la solidification complète du bloc.

A l'étape c₂'''), la vitesse de solidification de la matière en fusion pendant le refroidissement peut être notamment toujours inférieure à 1000 K/s, inférieure à 100 K/s, inférieure à 50 K/s. Dans le cas où une structure lamellaire est recherchée, la vitesse de solidification est de préférence supérieure à 20 K/s. Si une structure fibreuse est recherchée, la vitesse est de préférence inférieure à 20 K/s, de préférence inférieure à 10 K/s, de préférence inférieure à 5 K/s.

A l'étape c₂'''), on procède de préférence au démoulage avant solidification complète du bloc. De préférence, on démoule le bloc dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme. L'effet du contact avec le fluide oxydant ou réducteur est alors augmenté.

Les premier et deuxième procédés particuliers sont des procédés industriels permettant de fabriquer de grandes quantités de produits, avec de bons rendements.

Bien entendu d'autres procédés que ceux décrits ci-dessus pourraient être envisagés pour fabriquer un précurseur de cermet ou un produit de cermet selon l'invention.

Une poudre d'un produit de cermet selon l'invention peut en particulier être utilisée pour fabriquer un produit poreux selon l'invention, notamment une couche active d'anode poreuse, par exemple en suivant un procédé comportant les étapes successives suivantes :

- A) préparation d'une poudre d'un produit de cermet selon l'invention ou d'une poudre de précurseur de produit de cermet selon l'invention;
- B) mise en forme de la poudre préparée à l'étape A) ;
- C) frittage de ladite poudre ainsi mise en forme.

La poudre de produit de cermet utilisée à l'étape A) peut notamment être fabriquée suivant les étapes a) à f) décrites ci-dessus.

A l'étape B), la poudre peut être déposée sous la forme d'une couche.

A l'étape C), la poudre mise en forme est frittée, suivant des techniques de frittage classiques, de préférence par pressage à chaud.

EXEMPLES

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Les produits des exemples 4, 6, 8, 10 et 12 ont été obtenus par fusion en zone flottante sous chauffage laser (« Laser floating zone » en anglais), à l'aide d'un laser CO₂ de puissance 600 Watts.

Les matières premières utilisées sont les suivantes :

- une poudre d'oxyde de cobalt CoO, obtenue à partir d'un oxyde de cobalt Co₃O₄ de la manière suivante : de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ commercialisé par la société Sigma-Aldrich[®], de pureté de l'ordre de 99,7%, est calciné à 1000°C pendant 4 heures sous air dans un creuset en alumine. Après la fin du palier à 1000°C, le creuset en alumine est sorti du four et posé sur une plaque en aluminium refroidie par eau. La vitesse de solidification en est augmentée, ce qui limite la ré-oxydation du CoO obtenu en Co₃O₄. Après refroidissement complet, la teneur en CoO est vérifiée par diffraction X. Une teneur en CoO supérieure ou égale à 95% est visée, cette mesure étant effectuée par la méthode Rietveld. La masse de Co₃O₄ typique traitée lors chaque calcination est de 15 à 20 grammes. Après calcination, la poudre d'oxyde de cobalt CoO est broyée avec des billes de zircone présentant un diamètre de 1 mm de façon à réduire le diamètre médian à environ 1 micron ;
- une poudre d'oxyde de cérium CeO₂, commercialisée par la société Sigma-Aldrich[®], de pureté de l'ordre de 99,9%, de diamètre médian inférieur à 5 µm ;
- une poudre d'oxyde de nickel NiO présentant un diamètre médian d'environ 1 µm et obtenue par broyage, dans un broyeur de type Retsch MM 2000 à billes de zircone, d'une poudre commercialisée par la société Sigma-Aldrich[®], de pureté de l'ordre de 99,9%, et de diamètre médian inférieur à 5 µm ;

- une poudre d'oxyde de cérium CeO_2 dopé à 10 mol% de gadolinium (Gd_2O_3), $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, préparée selon le procédé suivant : du nitrate de cérium en phase aqueuse ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, commercialisé par la société Sigma-Aldrich[®], de pureté de l'ordre de 99,5%, est mélangé à du nitrate de gadolinium en phase aqueuse ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), commercialisé par la société Sigma-Aldrich[®], de pureté de l'ordre de 99,9%, en présence d'acide nitrique (HNO_3) et d'éthylène glycol. Les quantités de nitrate de cérium et de nitrate de gadolinium sont calculées de façon à obtenir en fin de préparation de l'oxyde de cérium dopée à 10 mol% d'oxyde de gadolinium. La solution est chauffée entre 80°C et 90°C afin de former une résine, puis entre 130°C et 140°C de façon à provoquer une réaction exothermique qui permet d'éliminer une grande partie des éléments organiques. Le résidu obtenu présente les bonnes proportions en oxyde de cérium et en gadolinium. Les éventuels éléments organiques résiduels sont éliminés en dispersant ledit résidu dans de l'éthanol, qui est ensuite lentement évaporé à 100°C. Le résidu récupéré ensuite est fritté sous air à 1350°C avec un palier de 4 heures. La poudre récupérée à la suite du traitement thermique est une poudre d'oxyde de cérium dopée à 10 mol% de gadolinium.

Les matières premières en poudre sont choisies et leurs quantités adaptées en fonction du produit à fabriquer. Les matières premières sont mélangées intimement manuellement dans un mortier en agate. Lors du mélange dans le mortier en agate, une solution de 5% de PVA et 95% d'eau est ajoutée dans des proportions de 1 ml par 1,5 à 2 g de mélange de poudres. Le mélange ainsi obtenu est mis sous la forme de baguettes par pressage isostatique à froid (« Cold Isostatique pressing » ou « CIP » en anglais) à 200 Mbar pendant 3 à 4 minutes.

Les baguettes obtenues sont ensuite frittées sous air de la manière suivante :

Montée de la température ambiante à 500°C à 3°C/min ;

Palier de 30 minutes à 500°C ;

Montée de 500°C à 1350°C à 3°C/min ;

Palier de 240 minutes à 1350°C ;

Descente à température ambiante à 10°C/min.

Les baguettes ainsi frittées sont ensuite déplacées en translation (sans rotation des baguettes) à travers le faisceau d'un laser réglé à 60W. Elles subissent ainsi une fusion en zone flottante sous chauffage laser, avec une vitesse de croissance constante comprise

entre 10 et 750 mm/h, ce qui correspond à une vitesse de solidification comprise entre 2 et environ 140 K/s. Après solidification directionnelle, le produit des baguettes est un précurseur de cermet fondu selon l'invention dont la composition est adaptée pour conduire, par réduction, à un produit de cermet fondu selon l'invention.

Les produits des exemples 3, 5, 7, 9, 11, 13 et 15 ont été obtenus par réduction des produits des exemples 4, 6, 8, 10, 12, 14 et 16, respectivement, suivant le protocole décrit ci-dessous :

Un tube de quartz de longueur approximative de 100 cm et de diamètre intérieur égal à 3 cm est introduit dans un four tubulaire à l'arrêt. Le tube de quartz est plus long que le four, afin de permettre un déplacement du tube dans le four, selon le principe décrit dans la figure 7. Un mélange gazeux réducteur consistant en 5 vol% d'hydrogène (H_2) et 95 vol% d'argon (Ar), est mis en circulation dans le tube de quartz avec un débit de 0,7 litre/minute afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le four est ensuite porté à 750°C (montée en température d'environ 10°C/min. La baguette préalablement pesée est ensuite introduite dans le tube de quartz (Fig. 7(a)), et le tube de quartz est déplacé dans le four pour permettre de placer la baguette à traiter dans la zone chaude du four pendant 1 heure (Fig. 7(b)). Le tube en quartz est ensuite déplacé de façon à ce que la baguette soit en dehors du four. La baguette est alors extraite du tube et pesée. La baguette est ensuite remise dans le tube de quartz et subit un nouveau traitement thermique sous mélange gazeux réducteur comme décrit ci-dessus jusqu'à ce que la masse de la baguette n'évolue plus entre deux traitements.

Les précurseurs de cermet fondu des exemples 4, 6, 8, 10, 12, 14 et 16 conduisent, à la fin de ce traitement de réduction, aux cermets fondus des exemples 3, 5, 7, 9, 11, 13 et 15, respectivement.

Le produit de l'exemple comparatif 2 a été obtenu suivant le même procédé que celui décrit ci-dessus pour la fabrication des exemples 4, 6, 8, 10, 12, 14 et 16, mais sans étape de fusion en zone flottante. Ce produit n'est donc pas un produit fondu.

Le produit de l'exemple comparatif 1 a été obtenu à partir du produit de l'exemple 2, en appliquant le traitement de réduction décrit ci-dessus.

Dans les différents exemples, les teneurs en impuretés étaient inférieures à 2%.

Les résultats sont résumés dans le tableau 1 suivant :

e		CeO ₂	dopé à 10 mol% de Gd	1 Co	1 Ni	éventuellement dopé /%mol Co	éventuellement dopé /%mol Ni	solidification lors de la fabrication du précurseur de cermet fondu (K/s)	
1*	Cermet CeO ₂ dopé Gd ₂ O ₃ : Co		18	82				-	Non eutecti
2*	Précurseur de cermet CeO ₂ dopé Gd ₂ O ₃ : CoO		18	82				-	Non eutecti
3	Cermet CeO ₂ : Co	18		82		0,219	-	-	lamellair
4	Précurseur de cermet CeO ₂ : CoO	18		82		0,219		140	lamellair
5	Cermet CeO ₂ : Co	12,8		87,2		0,147		-	lamellair
6	Précurseur de cermet CeO ₂ : CoO	12,8		87,2		0,147		140	lamellair
7	Cermet CeO ₂ : Co	20,8		79,2		0,263		-	lamellair
8	Précurseur de cermet CeO ₂ : CoO	20,8		79,2		0,263		140	lamellair
9	Cermet CeO ₂ dopé Gd ₂ O ₃ : Co		18	82		0,219		-	lamella
10	Précurseur de cermet CeO ₂ dopé Gd ₂ O ₃ : CoO		18	82		0,219		140	lamellair
11	Cermet CeO ₂ : Ni	30			70		0,429	-	lamellair
12	Précurseur de cermet CeO ₂ : NiO	30			70		0,429	10	lamellair
13	Cermet CeO ₂ : Co	18		82		0,219		-	Fibreus
14	Précurseur de cermet CeO ₂ : CoO	18		82		0,219		2	Fibreus
15	Cermet CeO ₂ dopé Gd ₂ O ₃ : Co		18	82		0,219		-	Fibreus
16	Précurseur de cermet CeO ₂ dopé Gd ₂ O ₃ : CoO		18	82		0,219		2	Fibreus

* : exemples comparatifs

Tableau 1

Mesure de la stabilité de la porosité

Cinq échantillons sont prélevés aléatoirement dans chaque baguette des exemples comparatifs 1 et selon l'invention 9.

Chaque baguette subit ensuite le traitement de vieillissement suivant : un tube de quartz de longueur approximative de 100 cm et de diamètre intérieur égal à 3 cm est introduit dans un four tubulaire à l'arrêt. Le tube de quartz est plus long que le four, afin de permettre un déplacement du tube dans le four, selon le principe illustré sur la figure 7. Un mélange gazeux réducteur consistant en 5 vol% d'hydrogène (H_2) et 95 vol% d'argon (Ar), est mis en circulation dans le tube de quartz avec un débit de 0,4 litre/minute afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le four est ensuite porté à 750°C (montée en température d'environ 10°C/min. La baguette est ensuite introduite dans le tube de quartz, et le tube de quartz est déplacé dans le four pour permettre de placer la baguette à traiter dans la zone chaude du four pendant 306 heures. Le tube en quartz est ensuite déplacé de façon à ce que la baguette soit en dehors du four, puis celle-ci est extraite du tube pour être analysée.

Cinq autres échantillons sont alors prélevés aléatoirement, dans la baguette obtenue, afin d'être comparés aux échantillons de la même baguette prélevés avant le traitement de vieillissement.

A cet effet, les échantillons avant et après traitement de vieillissement sont enrobés dans une résine et polis. Chaque section polie est ensuite observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Une photographie par section est réalisée.

Chaque photographie est ensuite traitée à l'aide du programme DigitalMicrograph™ (v3.10, commercialisé par la société Gatan Software) de façon à être convertie en pixels. Les pores sont ensuite isolés grâce à leur couleur, et la surface de chaque pore est calculée en tenant compte du grandissement de la photographie. Pour chaque baguette, une distribution des pores, en nombre, en fonction de leur surface est déterminée, avant et après le traitement de vieillissement. Ces distributions sont évaluées en cumul sur les cinq photographies des cinq échantillons prises de cette baguette, avant et après le traitement de vieillissement, respectivement. Par exemple, la distribution en nombre des pores en fonction de leur surface avant le traitement de vieillissement de la baguette de l'exemple comparatif 1 est le cumul de la distribution des pores mesurée sur

chacune des cinq photographies (une par échantillon) prises sur les cinq échantillons prélevés sur cette baguette avant le traitement de vieillissement.

Par définition des percentiles, 99% en nombre des pores présentent une taille de pore inférieure au percentile 99, ou D_{99} .

De même, 90% en nombre des pores présentent une taille de pore inférieure au percentile 90, ou D_{90} .

Le pourcentage d'augmentation du percentile D_i étant défini par la formule suivante :

$[(D_i \text{ après traitement de vieillissement}) - (D_i \text{ avant traitement de vieillissement})] / (D_i \text{ avant traitement de vieillissement})$:

Les tableaux 2 et 3 suivants résument les résultats obtenus.

	D_{99} avant traitement de vieillissement (μm)	D_{99} après traitement de vieillissement (μm)	% d'augmentation du D_{99}
Exemple comparatif 1	2,55	5,08	99,2
Exemple 9	1,30	1,40	7,7

Tableau 2

	D_{90} avant traitement de vieillissement (μm)	D_{90} après traitement de vieillissement (μm)	% d'augmentation du D_{90}
Exemple comparatif 1	0,89	1,08	21,3
Exemple 9	0,46	0,51	10,8

Tableau 3

Les mesures montrent une évolution de la porosité nettement plus faible sur l'exemple selon l'invention que sur l'exemple comparatif.

De manière surprenante, les inventeurs ont donc mis en évidence qu'un produit selon l'invention présente une plus grande stabilité de la porosité dans le temps.

L'invention concerne ainsi également l'utilisation d'un produit de cermet selon l'invention pour augmenter la stabilité de la porosité dans le temps.

Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit un nouveau produit poreux :

- offrant des régions de contact entre le matériau d'anode, l'électrolyte et le combustible (« points triples », en anglais « Triple Phase Boundary, ou « TPB ») qui sont longues et nombreuses,
- maintenant sensiblement son niveau de porosité dans la durée,
- résistant chimiquement, dans la durée, dans les conditions de service, et
- résistant mécaniquement, dans la durée, notamment pour résister à la mise en forme et aux cycles thermiques en service.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, fournis à titre illustratif.

Par ailleurs, un produit selon l'invention peut comporter des régions présentant des compositions chimiques différentes (mais à l'intérieur du domaine de compositions revendiqué) et/ou des structures différentes (par exemple des régions à structure lamellaire et des régions à structure lamellaires et fibreuse).

REVENDICATIONS

1. Produit de cermet fondu comportant un cermet fondu d'oxyde de cérium CeO_2 , éventuellement dopé, et de nickel Ni et/ou de cobalt Co, ledit cermet présentant une structure eutectique, les teneurs, en pourcentages molaires, en oxyde de cérium, en nickel et en cobalt étant telles que
$$0,351.\text{Ni} + 0,136.\text{Co} \leq (\text{CeO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,538.\text{Ni} + 0,282.\text{Co}.$$
2. Produit selon la revendication précédente, comportant, pour plus de 50% de sa masse, ledit cermet fondu.
3. Produit selon la revendication précédente, comportant, pour plus de 90% de sa masse, ledit cermet fondu.
4. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le cermet ne comporte pas de nickel et est tel que pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 12% - 22%
 - Co : 78% - 88%.
5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le cermet ne comporte pas de cobalt et est tel que pour un total, hors impuretés, de 100%,
 - $(\text{CeO}_2 + \text{dopant})$: 26% - 35%
 - Ni : 65% - 74%
6. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé avec un élément sélectionné parmi les lanthanides excepté le cérium, et leurs mélanges, l'yttrium, le magnésium, le calcium, le strontium, et le baryum.
7. Produit selon la revendication précédente, dans lequel l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé avec du samarium et/ou du gadolinium.
8. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de cérium CeO_2 n'est pas dopé.
9. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé avec un élément sélectionné parmi les lanthanides exceptés le cérium et le samarium.
10. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur molaire en dopant de l'oxyde de cérium CeO_2 , sur la base de la somme des teneurs

molaires en cations de cérium et en cations de dopant, est supérieure à 8% et inférieure à 25%.

11. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
 - l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé seulement avec du samarium, la teneur molaire en cations de samarium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cations de cérium et en cations de samarium, étant supérieure à 16% et inférieure à 24%, ou
 - l'oxyde de cérium CeO_2 est dopé seulement avec du gadolinium, la teneur molaire en cations de gadolinium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cations de cérium et en cations de gadolinium, étant supérieure à 8% et inférieure à 14%.
12. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une structure lamellaire, l'écartement moyen entre deux lamelles étant supérieur à $0,2\ \mu\text{m}$ et inférieur à $6\ \mu\text{m}$ et/ou une structure fibreuse.
13. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le complément à 100 % est constitué d'impuretés et d'oxyde de nickel et/ou d'oxyde de cobalt.
14. Electrode comportant une région constituée à partir d'une poudre de particules en un produit de cermet fondu selon l'une quelconque des revendications précédentes.
15. Précurseur de cermet fondu, dont la composition est adaptée pour conduire, par réduction, à un produit de cermet selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à l'exclusion d'un précurseur de cermet $\text{CeO}_2\text{-CoO}$ présentant une structure irrégulière.
16. Procédé de fabrication comportant les étapes successives suivantes :
 - a) mélange de matières premières particulières apportant CeO_2 , CoO et/ou NiO , et/ou un ou plusieurs des précurseurs de ces oxydes et/ou, optionnellement, un ou plusieurs dopants de l'oxyde de cérium et/ou un ou plusieurs précurseurs de ces dopants, pour former une charge de départ,
 - b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
 - c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion de manière à obtenir un produit fondu présentant une structure eutectique,
 - d) optionnellement, broyage dudit produit fondu,

- e) optionnellement mise en forme, voire frittage, du produit fondu, éventuellement broyé,
- f) optionnellement, réduction du produit fondu, éventuellement broyé et/ou mis en forme et/ou fritté, afin d'augmenter la quantité de CoO et/ou NiO transformée en Co et/ou Ni,

les matières premières étant choisies de manière que, à l'issue de l'étape c), le produit fondu obtenu soit un produit de cermet fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et le refroidissement à l'étape c) comportant une mise en contact de la matière en fusion en cours de refroidissement et/ou du produit fondu avec un fluide réducteur.

- 17. Procédé selon la revendication précédente, ne comportant pas d'étape f).
- 18. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel à l'étape b), on utilise un four choisi parmi un four par induction, une torche à plasma, un four à arc ou un laser.
- 19. Procédé selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape f), la réduction s'effectue simultanément à un frittage.
- 20. Procédé selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape c), la vitesse de solidification est supérieure à 1 K/s.
- 21. Procédé selon l'une quelconque des cinq revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape c), la vitesse de solidification est supérieure à 20 K/s ou inférieure à 10 K/s.
- 22. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel, à l'étape c), la vitesse de solidification est inférieure à 5 K/s.

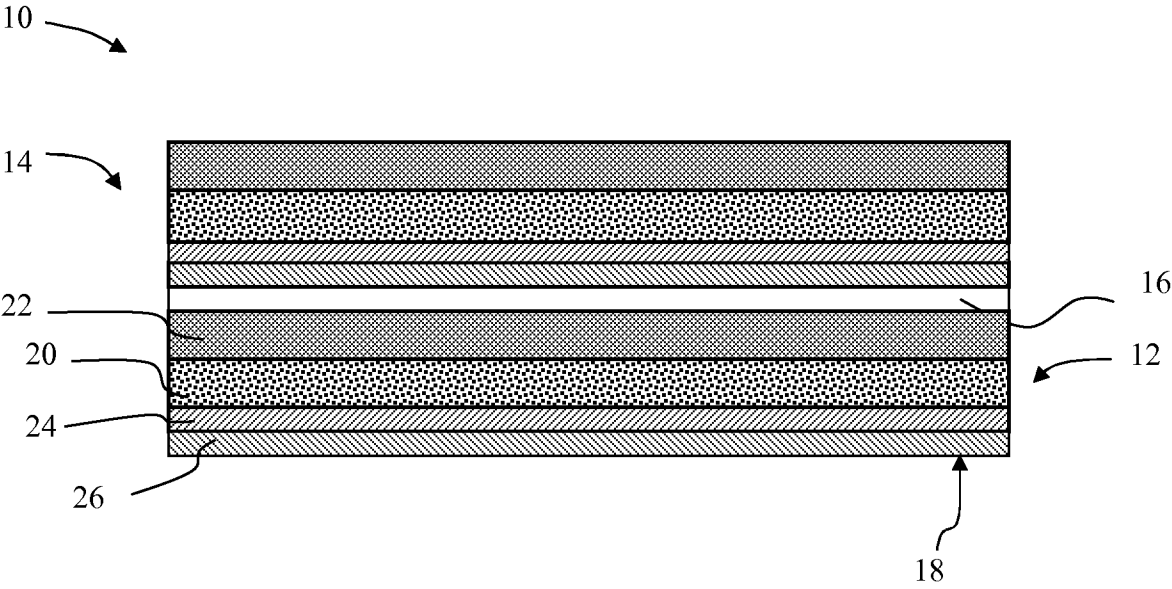
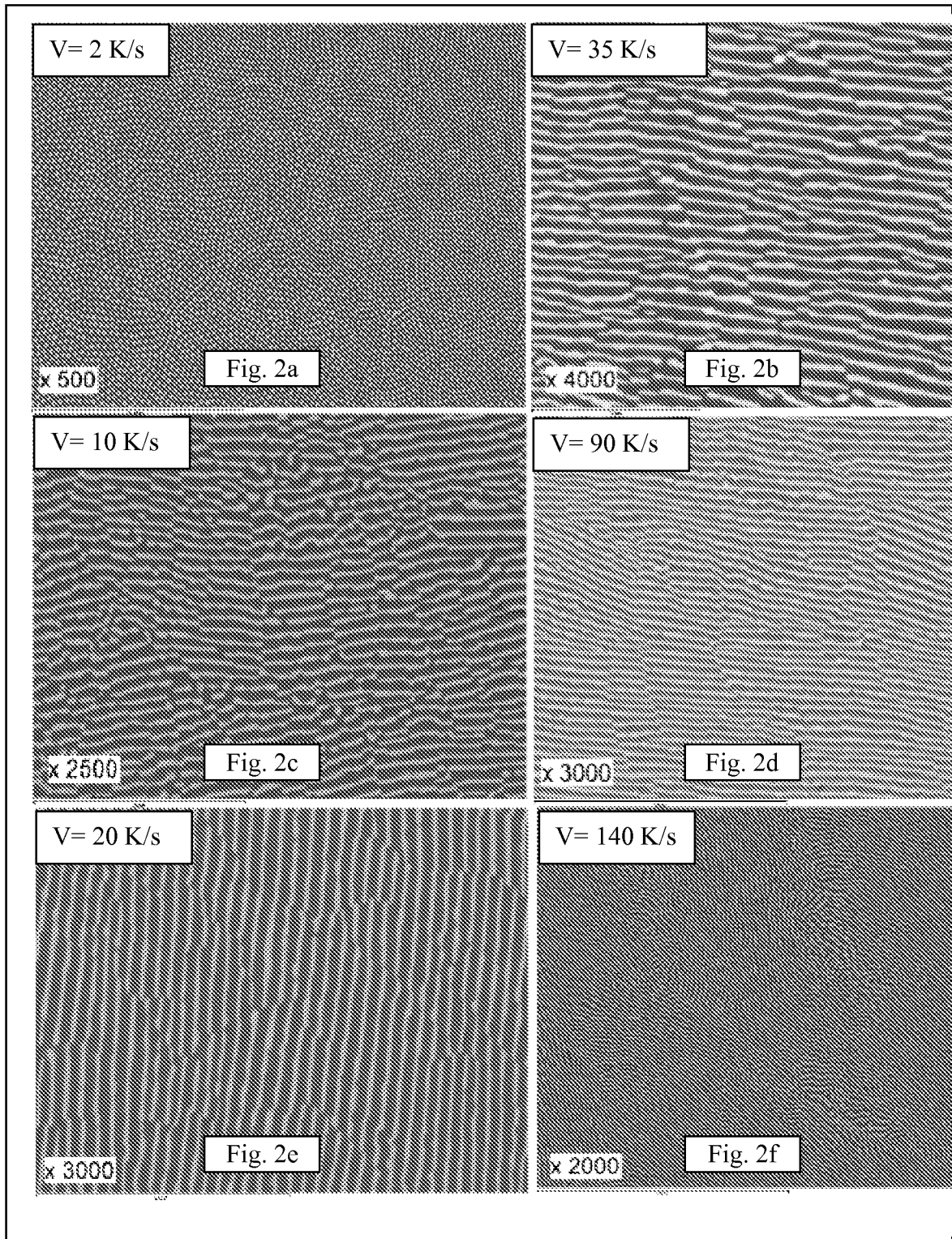
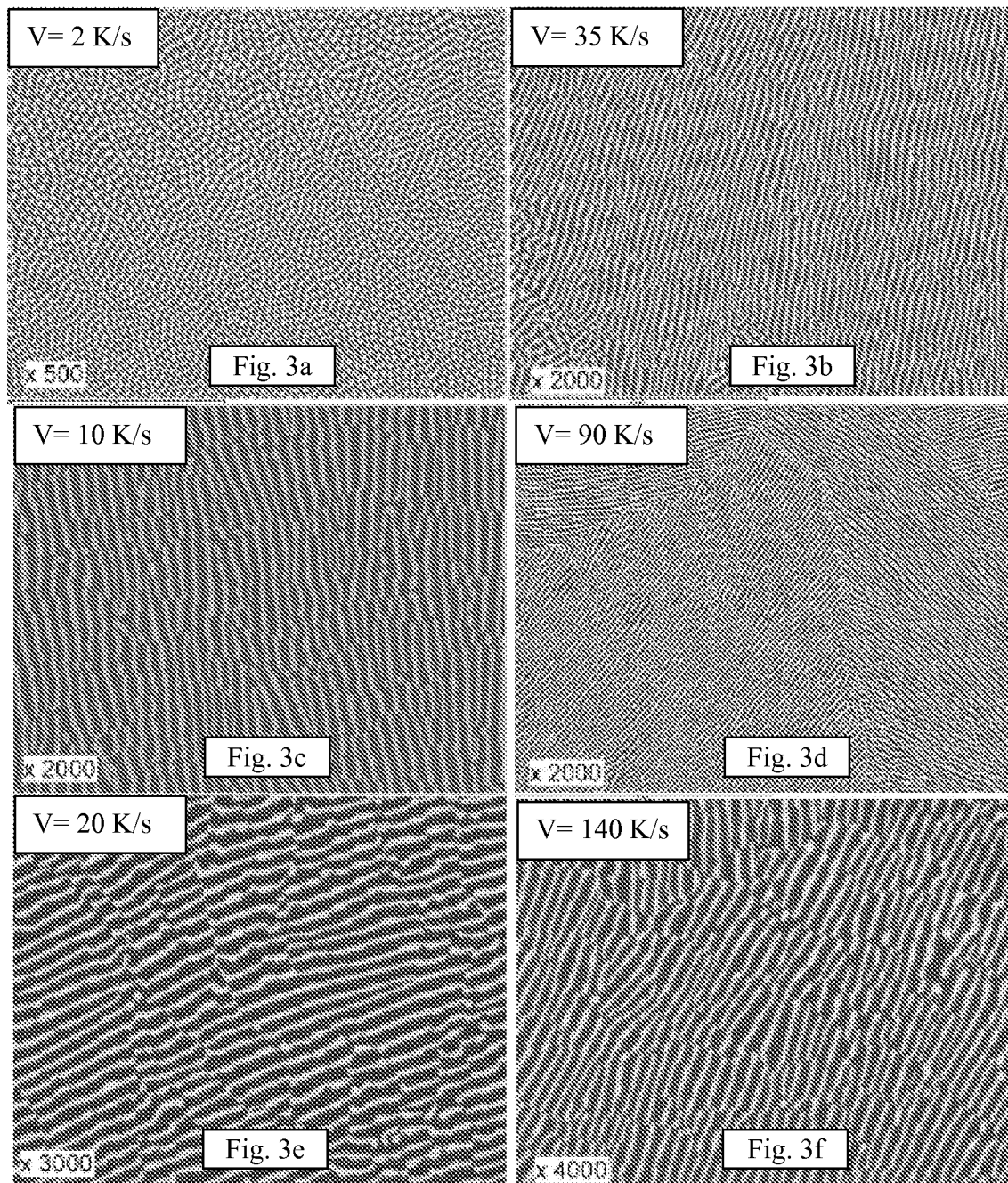


Fig. 1

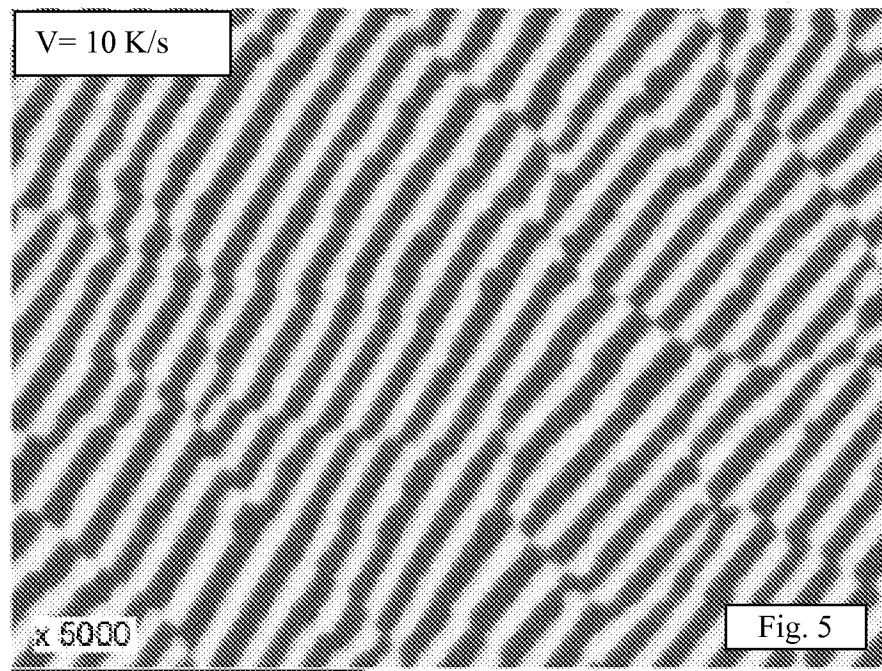
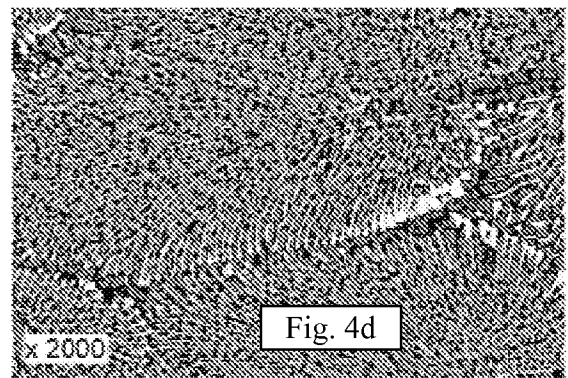
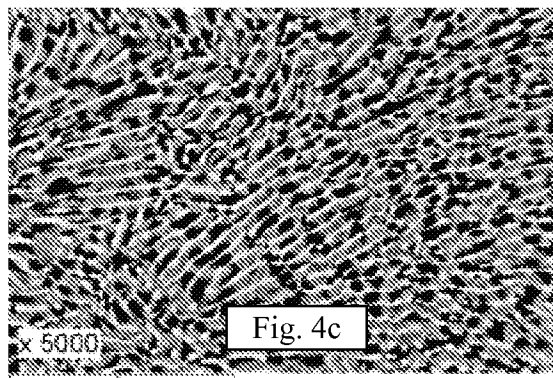
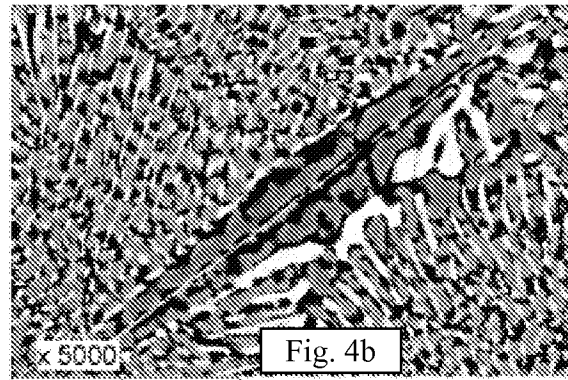
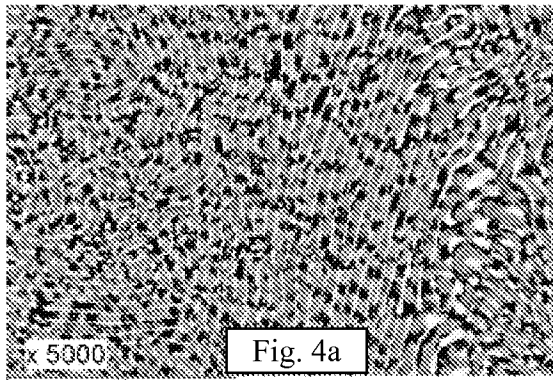
2/5



3/5



4/5



5/5

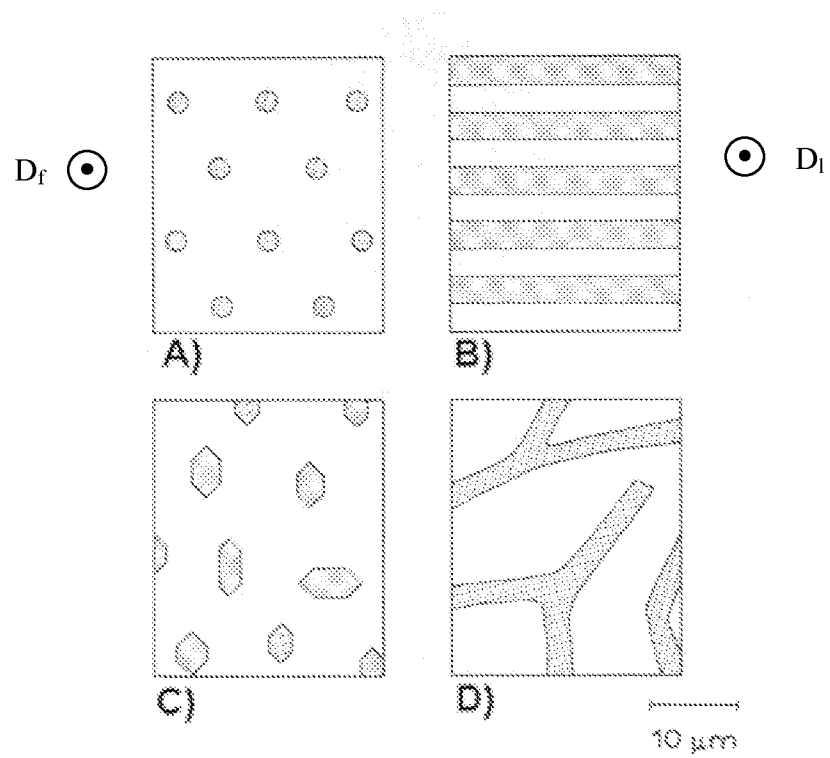


Fig. 6

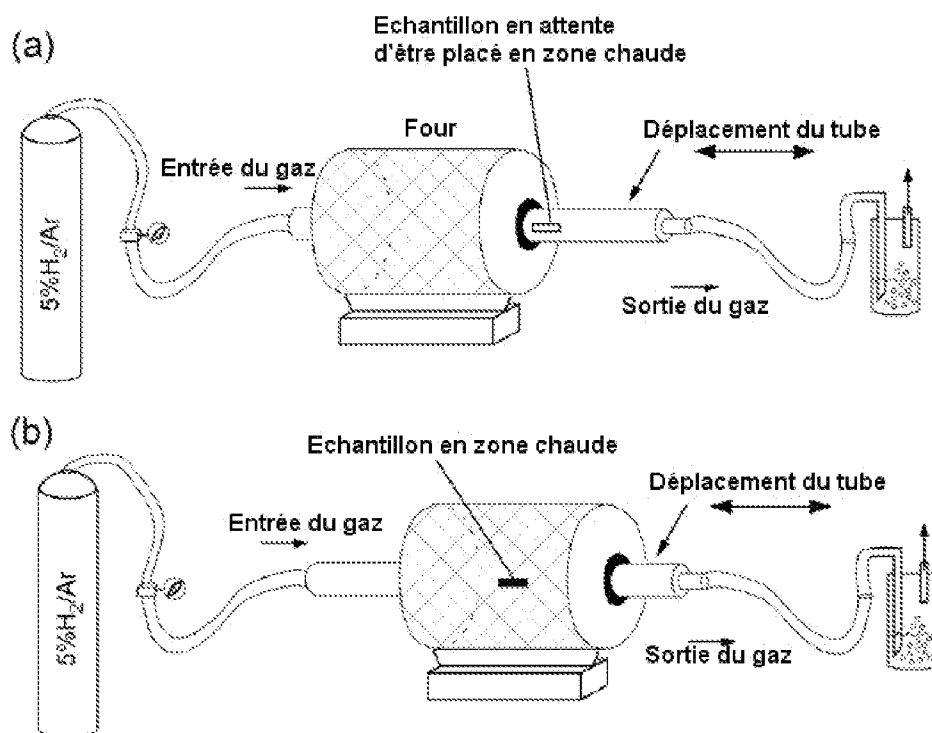


Fig 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2010/051086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/01 C22C32/00 B22F3/11 H01M8/12 C22C1/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M C04B C22C B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LAGUNA-BERCERO M A ET AL: "Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, no. 8, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 1455-1462, XP004848951 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB ISSN: 0955-2219 cited in the application page 1455, column DROITE, lines 5-7 page 1456, column GAUCHE, lines 34-45 page 1457, column GAUCHE, lines 21-24 page 1457, column DROITE, line 1 page 1457, column DROITE, lines 14-16 ----- -/--	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2010

Date of mailing of the international search report

07/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Forestier, Gilles

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2010/051086

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEN M ET AL: "Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 28, no. 15, November 2008 (2008-11), pages 2947-2953, XP002551726 ELSEVIER LTD; THE BOULEVARD, GB cited in the application page 2947, left-hand column, lines 10-15 page 2948, left-hand column, lines 30,31 -----	1-22
A	GIL V ET AL: "Redox behaviour of Gd-doped ceria-nickel oxide composites" JOURNAL OF POWER SOURCES 20090701 ELSEVIER NLD LNKD- DOI:10.1016/J.JPOWSOUR.2008.12.053, vol. 192, no. 1, 24 December 2008 (2008-12-24), pages 180-184, XP002582435 pages 180-181 -----	1-22
A	MINH NGUYEN Q: "Ceramic fuel cells" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY 1993 MAR, vol. 76, no. 3, March 1993 (1993-03), pages 563-588, XP002582436 pages 563-567 -----	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2010/051086

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C04B35/01 C22C32/00 B22F3/11 H01M8/12 C22C1/08
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

H01M C04B C22C B22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	LAGUNA-BERCERO M A ET AL: "Structured porous Ni- and Co-YSZ cermetts fabricated from directionally solidified eutectic composites" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, no. 8, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 1455-1462, XP004848951 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB ISSN: 0955-2219 cité dans la demande page 1455, colonne DROITE, ligne 5-7 page 1456, colonne GAUCHE, ligne 34-45 page 1457, colonne GAUCHE, ligne 21-24 page 1457, colonne DROITE, ligne 1 page 1457, colonne DROITE, ligne 14-16 ----- -/--	1-22



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 mai 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Forestier, Gilles

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2010/051086

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CHEN M ET AL: "Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 28, no. 15, novembre 2008 (2008-11), pages 2947-2953, XP002551726 ELSEVIER LTD; THE BOULEVARD, GB cité dans la demande page 2947, colonne de gauche, ligne 10-15 page 2948, colonne de gauche, ligne 30,31 -----	1-22
A	GIL V ET AL: "Redox behaviour of Gd-doped ceria-nickel oxide composites" JOURNAL OF POWER SOURCES 20090701 ELSEVIER NLD LNKD- DOI:10.1016/J.JPOWSOUR.2008.12.053, vol. 192, no. 1, 24 décembre 2008 (2008-12-24), pages 180-184, XP002582435 pages 180-181 -----	1-22
A	MINH NGUYEN Q: "Ceramic fuel cells" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY 1993 MAR, vol. 76, no. 3, mars 1993 (1993-03), pages 563-588, XP002582436 pages 563-567 -----	1-22