



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C01G 31/00, B01D 53/32, H01M 8/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/01619</p> <p>(43) Date de publication internationale: 13 janvier 2000 (13.01.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01559</p> <p>(22) Date de dépôt international: 29 juin 1999 (29.06.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/08522 3 juillet 1998 (03.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant: L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs: STEIL, Marlu, César; 46, avenue Félix Viallet, F-38000 Grenoble Cedex (FR). FOULETIER, Jacques; 2, rue Auguste Ravier, F-38100 Grenoble (FR). KLEITZ, Michel; 10, rue Lieutenant Chanaron, F-38000 Grenoble (FR). LAGRANGE, Gilles; 12, rue de la Villouvette, F-91470 Forges les Bains (FR). DEL GALLO, Pascal; 12, rue Guillaume de Voisin, F-91190 Gif sur Yvette (FR). MAIRESSE, Gaetan; Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq (FR). BOIVIN, Jean-Claude; Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq (FR).</p> <p>(74) Mandataire: CONAN, Philippe; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CN, IL, JP, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING A COMPOSITE BIMEVOX ELECTROLYTE, USE OF SAID COMPOSITE FOR SEPARATING OXYGEN FROM A GAS MIXTURE</p> <p>(54) Titre: PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN ELECTROLYTE COMPOSITE A BASE DE BIMEVOX, UTILISATION DUDIT COMPOSITE DANS LA SEPARATION DE L'OXYGENE D'UN MELANGE GAZEUX</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for preparing a solid composite electrolyte consisting of at least a compound of the BIMEVOX family characterised in that it comprises: a) at least a step which consists in preparing a mixture of one or several compounds of the BIMEVOX family with one or several chemically inert compounds; b) at least a step which consists in compacting the mixture resulting from step a); c) at least a sintering step during which the temperature reaches, for a non null time interval, a value higher than the optimal temperature for sintering said compound of the BIMEVOX family.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé de préparation d'un électrolyte composite solide constitué d'au moins un composé de la famille des BIMEVOX caractérisé en ce qu'il comprend: a) au moins une étape de préparation d'un mélange d'un ou plusieurs composés de la famille des BIMEVOX avec un ou plusieurs composés chimiquement inertes, b) au moins une étape de compactage du mélange obtenu à l'issue de l'étape a), et c) au moins une étape de frittage au cours de laquelle la température atteint, pendant un intervalle de temps non nul, une valeur supérieure à la température de frittage optimale dudit composé de la famille des BIMEVOX.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de préparation d'un électrolyte composite à base de Bimevox, utilisation dudit composite dans la séparation de l'oxygène d'un mélange gazeux.

5

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un électrolyte composite solide constitué d'au moins un composé de la famille des BIMEVOX et de l'utilisation dudit composite pour extraire l'oxygène de l'air ou d'un mélange gazeux en contenant.

10

Pour la séparation de l'oxygène de l'air ou d'un mélange de gaz le contenant, au moyen d'une cellule ou d'une membrane à électrolyte solide, que ce soit selon un procédé purement électrochimique engendré par un générateur de courant ou selon un procédé de semi-perméabilité électrochimique, engendré par la différence de pression partielle en oxygène entre chacune des faces de la cellule

15 ou de la membrane, les électrolytes solides utilisés sont généralement des zircons stabilisés, telles que décrites par exemple dans le brevet américain publié sous le numéro US 4,879,016, ou des oxydes dérivés de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, tels que décrits dans la demande internationale de brevet publiée sous le numéro WO 91/01274 et connus sous le nom générique de BIMEVOX. Ces derniers, dans lesquels une

20 fraction variable du vanadium est remplacée par un métal choisi, notamment parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les terres rares ou les éléments des groupes III à V de la classification périodique des éléments chimiques de Mendéléev, sont des conducteurs par ions O^{2-} et leur conductivité anionique à 500 °C est du même ordre de grandeur que celle, à 800°C, des zircons stabilisés.

25 La substitution partielle des éléments constitutifs de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, stabilise le type structural de la phase gamma et maintient, dans le réseau des ions O^{2-} , un taux de lacunes suffisant pour permettre la conductivité anionique. Les atomes d'oxygène des couches $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_y\text{O}_2$ fortement liés aux atomes de bismuth, ne pouvant se déplacer, il s'agit donc d'une conductivité essentiellement bidimensionnelle;

30 la conductivité anionique de cette phase est remarquable, puisqu'elle atteint $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ vers 200°C.

Ces BIMEVOX sont mis en œuvre dans des cellules électrochimiques, telles que celles décrites dans les demandes internationales de brevet publiées sous les

numéros WO 94/06544 et WO 94/06545, et dans des cellules fonctionnant par semi-perméabilité électrochimique, telles que celles décrites dans la demande de brevet français publiée sous le numéro FR 2698016.

Cependant, l'obtention des propriétés intrinsèques de ces électrolytes à base de BIMEVOX, qu'elles soient mécaniques ou électriques, est conditionnée à une bonne maîtrise des paramètres de leur synthèse. On entend par paramètres de synthèse, essentiellement la taille des particules de départ ainsi que, lors du frittage, les températures, les vitesses de montée et descente en température et les durées de palier à une température donnée. De même, en fonction du métal choisi comme dopant et de sa teneur, entre 0% et 50%, il est nécessaire de définir de manière très précise les conditions de frittage. Ces dernières vont influencer directement sur la taille des grains du matériau fritté, qui elle même régit la stabilité et la qualité des propriétés électriques et mécaniques du BIMEVOX. Il a ainsi été constaté qu'une élévation de quelques dizaines de degrés des températures de frittage, par exemple 800°C au lieu de 750°C, pour $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{3,55}$, dénommé dans ce qui suit BICOVOX.10, a pour conséquence de modifier les propriétés électriques du matériau, et qu'une élévation de température trop importante a pour effet de favoriser une croissance cristalline anormale des grains de BIMEVOX, conduisant alors à une microstructure du matériau non homogène dans laquelle la taille de grains moyenne dépasse la valeur critique de 5 μm . Dans ces conditions, d'une part les propriétés mécaniques se dégradent et la résistivité électrique augmente et d'autre part les propriétés électriques ne sont plus, ni stables dans le temps, ni au cours des cycles thermiques.

De plus la mauvaise adhérence de l'électrode sur l'électrolyte dans une cellule électrochimique élémentaire du type électrolyte BIMEVOX/électrode volumique, telle que celle décrite dans la demande internationale de brevet publiée sous le numéro WO 95/32050, peut être constatée et des phénomènes de décollement ont été mis en évidence lors du fonctionnement de celle-ci. C'est ainsi qu'il peut être observé que l'adhérence d'une électrode composite de type LSM- $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ (30% en volume) sur un électrolyte de composition $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$, après chauffage à 750 °C, qui est la température maximale pour éviter un grossissement de grains anormal de l'électrolyte, se révèle très mauvaise.

La demanderesse a donc cherché à développer un procédé de préparation d'un électrolyte solide comprenant au moins un composé de la famille des BIME-

VOX, qui permette la maîtrise de la taille des grains du matériau après frittage et qui conduise ainsi à des propriétés mécaniques renforcées comparées audit matériau BIMEVOX seul, sans pour autant détériorer les propriétés électronique et ionique dudit matériau.

5 Les problèmes exposés ci-dessus sont résolus grâce à la mise en œuvre du procédé qui constitue l'objet de la présente invention.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un électrolyte composite solide constitué d'au moins un composé de la famille des BIMEVOX, caractérisé en ce qu'il comprend:

10 a) au moins une étape de préparation d'un mélange d'un ou plusieurs composés de la famille des BIMEVOX avec un ou plusieurs composés chimiquement inertes,

b) au moins une étape de compactage du mélange obtenu à l'issue de l'étape a), et

15 c) au moins une étape de frittage au cours de laquelle la température atteint, pendant un intervalle de temps non nul, une valeur supérieure à la température de frittage optimale dudit composé de la famille des BIMEVOX .

Par au moins un composé de la famille des BIMEVOX, il est signifié qu'il peut s'agir d'un seul ou d'un mélange de ces dits composés . Par le terme générique de BIMEVOX, il est désigné les oxydes dérivés de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, dans lesquels une fraction variable du vanadium est remplacée par un métal, et notamment les composés de formule (I) :

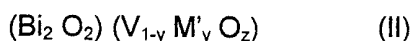


dans laquelle :

25 - M représente un ou plusieurs métaux de substitution du bismuth, choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur ou égal à 3, et

- M' représente un ou plusieurs éléments de substitution du vanadium choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur, égal ou supérieur à 5, les valeurs limites de x, y et donc z étant fonctions de la nature des éléments substituants M et M' .

30 Parmi les composés de formule (I), telle que définie précédemment, on peut citer ceux dans lesquels seul l'atome de vanadium est partiellement substitué par un ou plusieurs éléments. Ces composés répondent alors à la formule (II) :



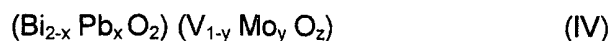
dans laquelle M' , est tel que défini ci-dessus, y étant non nul et est, plus particulièrement supérieur ou égal à environ 0,05 et inférieur ou égal à 0,5 .

- M' est avantageusement sélectionné parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les éléments des groupes III à V de la classification périodique des éléments chimiques de Mendéléev, ou parmi les terres rares . Quand M' représente un métal de transition, il est plus particulièrement choisi parmi les atomes de zinc, de cuivre, de manganèse, de nickel, de cobalt de fer ou de cadmium . Quand M' représente un métal alcalino-terreux, il est plus particulièrement choisi parmi les atomes de calcium, de strontium ou de baryum . En tant que métal ayant un degré d'oxydation égal à 3, M' peut aussi représenter un atome d'indium , d'aluminium ou d'antimoine . En tant que métal ayant un degré d'oxydation égal à 4, M' peut aussi représenter un atome d'étain, de titane ou de ruthénium . En tant que métal ayant un degré d'oxydation égal à 5, M' peut aussi représenter un atome de nobium, de tantale ou de phosphore . M' peut aussi représenter un atome de métal alcalin comme le sodium ou, en tant que métal ayant un degré d'oxydation égal à 2, représenter un atome de Pb . Parmi les composés de formule (I), telle que définie précédemment, on peut citer ceux dans lesquels seul l'atome de bismuth est substitué partiellement par un ou plusieurs métaux . Ces dérivés répondent alors à la formule (III) :



dans laquelle x est non nul et M est tel que défini ci-dessus et est plus particulièrement choisi parmi les terres rares tel que le lanthane.

On peut encore citer parmi les composés de formule (I), ceux dans lesquels l'atome d'oxygène est partiellement substitué par du fluor, ou bien ceux comportant des substitutions mixtes du bismuth et du vanadium et correspondent à la formule (I) ci-dessus dans laquelle x et y sont non nuls, et plus particulièrement les composés de formule (IV):



Par composés chimiquement inertes, on désigne tout composé n'interagissant pas chimiquement avec le/ou les BIMEVOX . Les matériaux choisis sont plus particulièrement des carbures, tels que le carbure de tungstène ou le carbure de silicium, des nitrures, tels que le nitrure de silicium ou des oxydes, tels que l'oxyde de titane, l'alumine ou $BiVO_4$ ou encore la zircone, l'oxyde de cérium, l'oxyde d'hafnium, ou la thorine, lesdits zircone, oxyde de cérium, oxyde d'hafnium, ou

thorine étant stabilisés par un ou plusieurs composés choisis parmi les oxydes d'yttrium, de baryum, de magnésium, de calcium, de strontium, de scandium ou de lanthane . L'exemple exposé ci-après, illustre l'utilisation comme composé inerte, de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, appelée zircone YZS .

5 L'étape a) du procédé décrit précédemment consiste, soit à mélanger mécaniquement le ou les composés BIMEVOX avec un ou plusieurs composés chimiquement inertes, soit à déposer par imprégnation successive un ou plusieurs sels précurseurs contenant le ou les agents chimiquement inertes, puis à calciner sous air . Dans ce dernier cas, la dispersion après calcination de particules d'oxydes, par
10 exemple de zirconium ou de titane, est réalisée de manière relativement homogène en surface du composé ou de mélange de composés BIMEVOX . Selon une variante de l'étape a), le ou les composés inertes chimiquement sont ajoutés lors de la synthèse du ou des composés BIMEVOX, soit sous forme d'oxyde si cette synthèse est réalisée par voie solide-solide, soit sous forme de sel si cette synthèse
15 est réalisée par co-précipitation.

De manière générale mais non limitative, le mélange issu de l'étape a) du procédé tel que défini précédemment, comprend jusqu'à 30% en volume de composé chimiquement inerte et l'étape a) est mise en œuvre avec des composés de départ ayant une taille moyenne de grains d'environ 1 μm (10^{-6} mètre) .

20 De manière générale mais non limitative, l'étape b) du procédé tel que défini précédemment, est réalisée sous une pression de compactage comprise entre 1500 bars et 4000 bars ; le mélange ainsi compacté présente un taux de compacité à cru compris entre environ 30% et 70% ; Par température optimale de frittage, on désigne dans l'étape c) du procédé tel que défini précédemment, la température que l'on peut atteindre pour un matériau donné, dans le cas présent un
25 composé ou un mélange de composés BIMEVOX, en contrôlant la croissance cristalline jusqu'à ce que la taille des grains après frittage soit inférieure à 5 μm et de préférence inférieure à 3 μm . L'étape c) du procédé, tel que défini précédemment, est notamment mise en oeuvre à une température pouvant dépasser généralement 700°C, souvent 800°C, et, plus particulièrement, supérieure à 820°C .
30

Selon un autre aspect de la présente invention celle-ci a pour objet une cellule électrochimique dans laquelle l'électrolyte solide, constitué d'un ou de plusieurs dérivés BIMEVOX mélangés à un ou plusieurs composés chimiquement

inertes appelés par la suite , phase non miscible ou phase inerte, est obtenu par le procédé tel que défini précédemment et est, soit en contact avec deux électrodes dites volumiques, respectivement une anode et une cathode poreuses aux gaz, soit constitue en lui-même, une structure homogène constituée d'un ou de plusieurs dérivés électrolytes solides composites (BIMEVOX + phase non miscible) à 5 électrodes dynamiques créées « in situ », réversibles et auto-adaptatives .

Par structure homogène, il est signifié dans la définition précédente que, contrairement aux dispositifs de l'état de la technique, comme la cellule à électrode volumique citée plus haut, qui sont constitués d'un électrolyte solide et de deux 10 électrodes reliées à des collecteurs de courant, lesdites électrodes pouvant se distinguer physiquement dudit électrolyte, la structure homogène, est un noyau d'un ou plusieurs BIMEVOX se comportant à la fois comme électrolyte et comme électrodes. Dans la définition qui précède, l'homme du métier appréciera aisément la différence qu'il y a entre un collecteur de courant, dont la fonction est uniquement 15 de permettre la circulation du courant électrique en apportant les électrons à la cathode et en les récoltant à l'anode, et une électrode, dont la fonction est de catalyser la dissociation électrochimique.

Par électrodes dynamiques créées « in situ », il est signifié dans la définition précédente, que la conductivité électronique est due à la transformation :



du côté cathodique .

Par créées « in situ », il est signifié dans la définition précédente, que la structure homogène ne devient une structure électrode-électrolyte-électrode que par l'application d'une différence de potentiel non nulle sur les faces opposées 25 dudit dispositif ; dans l'exposé suivant, on parlera de « zones électrodes » et de « zone électrolyte » de ladite structure .

Par réversible, il est signifié dans la définition précédente, que le dispositif peut fonctionner dans un sens ou dans un autre par simple inversion de polarité du générateur de courant

30 Par auto-adaptatif, il est signifié que le dispositif s'adapte par lui-même aux deux types de fonctions citées ci-dessus, à savoir : la fonction dynamique et la fonction réversibilité.

L'homme du métier appréciera aussi que l'un des avantages de la structure homogène mise en œuvre par le procédé, objet de la présente invention, est que

l'épaisseur des « zones électrodes » et de la « zone électrolyte » de ladite structure varie notamment en fonction de la température et de l'intensité du courant électrique qui lui sont appliquées, et que ce caractère dynamique permet ainsi de réguler le débit d'extraction de l'oxygène .

5 Selon un autre aspect de la présente invention celle-ci a pour objet une membrane céramique, fonctionnant selon le principe de semi-perméabilité électrochimique, dans laquelle cette membrane céramique conductrice par ions O^{2-} et constituée d'un ou de plusieurs dérivés BIMEVOX mélangés à un ou plusieurs composés chimiquement inertes appelés par la suite , phase non miscible, est obtenu par le procédé tel que défini précédemment

10 Lorsque la cellule, telle que définie précédemment, à base d'électrolytes solides, fonctionne par électrochimie, elle est intercalée dans un circuit d'alimentation en courant électrique permettant la création d'une différence de potentiel entre ses faces opposées, par l'intermédiaire de collecteurs de courant .

15 Ces collecteurs de courant qui assurent à la fois l'apport des électrons à la cathode et leur évacuation à l'anode, doivent naturellement être en un métal, ou en un alliage de métaux, compatible avec les BIMEVOX, comme par exemple, l'or, l'argent, le platine, le palladium, le cuivre ou l'acier inoxydable. La forme des collecteurs de courant est déterminée de manière à optimiser l'apport des électrons à la cathode

20 et leur évacuation de l'anode . Il s'agit généralement d'une grille, d'une laque ou d'une pointe ; si nécessaire, une partie non nulle de chacun des collecteurs de courant de la cellule électrochimique mise en œuvre, se trouve à l'intérieur de la couche d'électrode ou le cas échéant de la structure homogène ; lorsque le collecteur est une grille, elle présente de préférence plusieurs dizaines de nœuds /

25 cm^2 .

La cellule électrochimique mise en œuvre est notamment une structure plane à faces parallèles ou une structure cylindrique creuse à section circulaire ou ovale, comportant deux faces cylindriques coaxiales . Une cellule électrochimique élémentaire à électrodes volumiques peut être représentée par le schéma (A):

30 CC / BIMEVOX'-CE' / électrolyte composite (BIMEVOX+ phase inerte) / BIMEVOX''-CE'' / CC' (A)

dans lequel CC et CC' représentent les collecteurs de courant anodique et cathodique, BIMEVOX'-CE' et BIMEVOX''-CE'' représentent les deux constituants caractéristiques des électrodes volumiques en des proportions variables, c'est-à-

dire d'une part un BIMEVOX et/ou d'autre part un conducteur électronique (CE), notamment un métal ou un oxyde métallique. Ce métal ou le métal de l'oxyde métallique peut être différent ou identique par rapport aux métaux des BIMEVOX. De même les métaux ME' et ME'' de BIMEVOX' et BIMEVOX'' peuvent être identiques ou différents de celui ou ceux contenus dans l'électrolyte composite BIMEVOX-phase inerte. Les proportions pondérales varient, par exemple de 0 à 100 % de l'un des constituants de l'électrode volumique et de 100 à 0 % de l'autre (si l'on fait abstraction d'autres composés chimiques éventuellement également présents dans les électrodes volumiques). Une cellule électrochimique élémentaire à électrodes dynamiques créées « in situ », réversibles et auto-adaptatives peut être représentée par le schéma (B):

CC/(BIMEVOX'+ phase inerte)/(ELECTROLYTE+phase inerte)/BIMEVOX''+phase inerte/CC (B)

dans lequel ELECTROLYTE représente la « zone électrolyte », solide et imperméable aux gaz, BIMEVOX, CC représente les collecteurs de courant, BIMEVOX' et BIMEVOX'' représentent les deux constituants caractéristiques des « zones électrodes ». Les métaux ME' et ME'' de BIMEVOX' et BIMEVOX'' peuvent être identiques ou différents de celui ou ceux contenus dans l'électrolyte composite BIMEVOX-phase inerte

L'invention a aussi pour objet une composition consistant en un mélange contenant au moins 70% en volume d'un ou plusieurs composés de la famille des BIMEVOX avec jusqu'à 30% en volume d'au moins un ou plusieurs composés chimiquement inertes choisis parmi les carbures, tels que le carbure de tungstène ou le carbure de silicium, les nitrures, tels que le nitrure de silicium ou les oxydes, tel que l'oxyde de titane, l'alumine, BiVO₄, la zircone, l'oxyde de cérium, l'oxyde d'hafnium, ou la thorine, lesdits zircone, oxyde de cérium, oxyde d'hafnium, ou thorine étant stabilisés par un ou plusieurs composés choisis parmi les oxydes d'yttrium, de baryum, de magnésium, de calcium, de strontium, de scandium ou de lanthane; particulièrement une composition telle que définie précédemment, dans laquelle le composé de la famille des BIMEVOX est un composé de formule (II) :



dans laquelle M' représente un métal de transition, choisi parmi les atomes de zinc, de cuivre, de manganèse, de nickel, de cobalt, de fer ou de cadmium et y est supérieur ou égal à environ 0,05 et inférieur ou égal à environ 0,5 et, tout particuliè-

rement une composition contenant de 90 à 95% en volume de : $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ et de 5% à 10% en volume de zircone YZS.

De manière générale, les dispositifs, mettant en oeuvre électrolyte solide, préparé par le procédé tel défini précédemment, sont utilisés pour extraire
5 l'oxygène d'un mélange de gaz ou pour analyser l'oxygène présent dans une atmosphère gazeuse donnée.

On peut ainsi, soit produire de l'oxygène ultra pur soit, pour les applications nécessitant des atmosphères sans oxygène telles que l'industrie des composants électroniques ou l'industrie alimentaire, éliminer l'oxygène de ladite atmosphère,
10 ladite atmosphère gazeuse se trouvant au-dessus d'un liquide ou d'un solide.

A titre d'exemple non limitatif, le procédé est mis en oeuvre pour éliminer l'oxygène de l'atmosphère gazeuse se trouvant au-dessus de produits alimentaires, notamment de produits alimentaires frais ou au-dessus de bains d'huiles de friture pour en améliorer leur conservation.

15 L'expérience décrite ci-après, illustre l'invention sans toutefois la limiter.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - Préparation des échantillons

Afin de mettre en évidence l'importance de la deuxième phase sur la croissance cristalline des grains et donc sur les propriétés mécaniques et électriques
20 des matériaux, quatre cellules à base de BIMEVOX, avec une teneur de 10% en ME, ont été réalisées. Le BIMEVOX choisi est le : $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ (notée BICO-VOX.10). Après synthèse de la poudre, la taille moyenne des particules est inférieure ou égale au micron. Quatre matériaux ont été testés :

25 Echantillon (a) : $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ (frittage : 750°C/0.5h)

Echantillon (b) : $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ (frittage : 820°C/12h)

Echantillon (c) : $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ /YSZ (5%) (mélange mécanique + frittage : 830°C/4h)

30 Echantillon (d) : $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ /YSZ (10%) (mélange mécanique + frittage : 850°C/4h)

Les conditions opératoires pour la préparation de chacun de ces échantillons, qu'il s'agisse des vitesses de montée et de descente en température, de la pré-compaction uniaxiale, ou du pressage isostatique, sont identiques ; seules les

températures finales de frittage sont différentes selon l'échantillon préparé.

Les compacités finales obtenues varient entre 95 et 97 %. Les pastilles après mise en forme et frittage sont recouvertes par des électrodes en or déposées sous forme de laque . Celle-ci, une fois appliquée, est séchée au environ de
5 100 °C. Le liant organique est éliminé par cuisson à 700 °C/0.5 h .

B - Analyse des échantillons

1) Analyse des photographies MEB (Figure 3)

Les caractérisations de la microstructure des matériaux frittés ont été réalisées par
10 microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés électriques des matériaux ont été déterminées par spectroscopie d'impédance dans un premier temps à 150°C puis les mesures de conductivité ont été réalisées entre 150 et 600 °C. L'analyse des photos MEB des trois premiers échantillons révèle:

pour l'échantillon (a), une microstructure homogène, la taille maximale des
15 grains ne dépassant pas 10 µm ;

pour l'échantillon (b), une microstructure inhomogène avec présence de grains de quelques dizaines de microns présentant des fissures . La présence de ces fissures est à relier à une forte croissance cristalline anormale du matériau, lors du frittage à des températures supérieures à 750 °C ;

pour les échantillons (c) et (d), des microstructures assez homogènes, similaires à celle de l'échantillon (a) ; les tailles des grains sont inférieures à 5µm . L'ajout de la deuxième phase (dans ce cas de la zircone stabilisée), s'est révélée efficace pour le blocage des grains de BIMEVOX à température élevée (> 820 °C) et renforce la tenue mécanique (absence de fissures);
25

2) Caractérisation électrique

La figure 1 comprend les diagrammes d'impédance des échantillons (a), (b) et (c) à 150 °C :

- pour l'échantillon (a), on observe deux arcs de cercle bien définis et bien
30 séparés. Le premier arc de cercle observé aux hautes fréquences (HF) est attribué aux propriétés intragranulaires du matériau. Le second arc de cercle apparaissant aux basses fréquences (BF) correspond au blocage des porteurs de charges dû aux joints de grains.

- pour l'échantillon (b), on observe la présence d'un troisième demi-cercle

aux fréquences intermédiaires (MF). En raison de la taille moyenne des grains, largement supérieure à la taille critique de 10 μm , la résistivité totale de l'échantillon est 7 fois plus forte que celle de l'échantillon (a) . De plus, la résistivité totale évolue dans le temps et lors des cycles thermiques.

5 pour l'échantillon (c), le diagramme a la même allure que celui de l'échantillon (a) On en déduit que la présence de la deuxième phase, en empêchant la croissance cristalline des grains de BICOVOX.10 à 830°C, permet de stabiliser les propriétés électriques du matériau, tout en autorisant un frittage de celui-ci à des températures supérieures à 800°C . La résistivité totale n'augmente que
10 d'un facteur 5 par rapport à celle de l'échantillon (a) .

3) Evolution de la conductivité avec la température

La figure 2 permet de comparer les conductivités électriques des échantillons (a), (b), (c) et (d), en fonction de la température, en coordonnées d'Arrhenius:

15 L'échantillon (b) présente la courbe généralement observée pour ces matériaux, avec un "saut" de conductivité vers 450°C .

 L'échantillon (a) présente une courbe d'Arrhenius sans saut de conductivité vers 450°C avec seulement un changement d'énergie d'activation (0,37 eV à haute température et 0,64 eV à température inférieure à 400 °C) . La courbe est parfaitement réversible au cours des cycles thermiques . De plus, la conductivité à température ordinaire est sept fois plus élevée que dans le cas de l'échantillon (b) .
20

 Dans le cas des échantillons (c) et (d) les courbes ne font pas apparaître, contrairement à celle de l'échantillon (b), de saut de conductivité à 450°C . De plus, les courbes sont réversibles au cours de cycles thermiques successifs, et les baisses en conductivité observées, comparées à celle de l'échantillon (a), sont faibles .
25 En effet, pour les échantillons (c) et (d), la transition, haute température-basse température, est réalisée à des températures plus élevées et l'écart de conductivité par rapport à celle de l'échantillon (a), diminue à température élevée (>500°C).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un électrolyte composite solide constitué d'au moins un composé de la famille des BIMEVOX caractérisé en ce qu'il comprend:

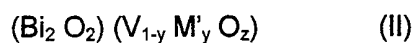
5 a) au moins une étape de préparation d'un mélange d'un ou plusieurs composés de la famille des BIMEVOX avec un ou plusieurs composés chimiquement inertes,

b) au moins une étape de compactage du mélange obtenu à l'issue de l'étape a), et

10 c) au moins une étape de frittage au cours de laquelle la température atteint, pendant un intervalle de temps non nul, une valeur supérieure à la température de frittage optimale dudit composé de la famille des BIMEVOX.

2. Procédé tel que défini à la revendication 1, dans lequel le mélange issu de l'étape a), comprend jusqu'à 30% en volume de composés chimiquement inertes.

15 3. Procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans le quel le composé de la famille des BIMEVOX répond à la formule (II) :



20 dans laquelle M' représente un métal de transition, choisi parmi les atomes de zinc, de cuivre, de manganèse, de nickel, de cobalt de fer ou de cadmium et y est supérieur ou égal à environ 0,05 et inférieur ou égal à environ 0,5.

25 4. Procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le matériau chimiquement inerte est choisi parmi les carbures, tels que le carbure de tungstène ou le carbure de silicium, les nitrures, tels que le nitrure de silicium ou les oxydes, tel que l'oxyde de titane, l'alumine, BiVO₄, la zircone, l'oxyde de cérium, l'oxyde d'hafnium, ou la thorine, lesdits zircone, oxyde de cérium, oxyde d'hafnium, ou thorine étant stabilisés par un ou plusieurs composés choisis parmi les oxydes d'yttrium, de baryum, de magnésium, de calcium, de strontium, de scandium ou de lanthane, et est plus particulièrement de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium

30 5. Cellule électrochimique dans laquelle l'électrolyte solide est obtenu par le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 4.

6. Utilisation de l'électrolyte composite solide tel qu'obtenu à l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour extraire l'oxygène d'un mélange gazeux en contenant.

7. Utilisation de l'électrolyte composite solide tel qu'obtenu à l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour analyser la présence d'oxygène dans une atmosphère gazeuse.

5 8. Utilisation telle que définie à la revendication 6, soit pour produire l'oxygène ultra pur, soit, pour, dans des applications nécessitant des atmosphères sans oxygène, telles que l'industrie des composants électroniques ou l'industrie alimentaire, éliminer l'oxygène de ladite atmosphère, ladite atmosphère gazeuse se trouvant au-dessus d'un liquide ou d'un solide.

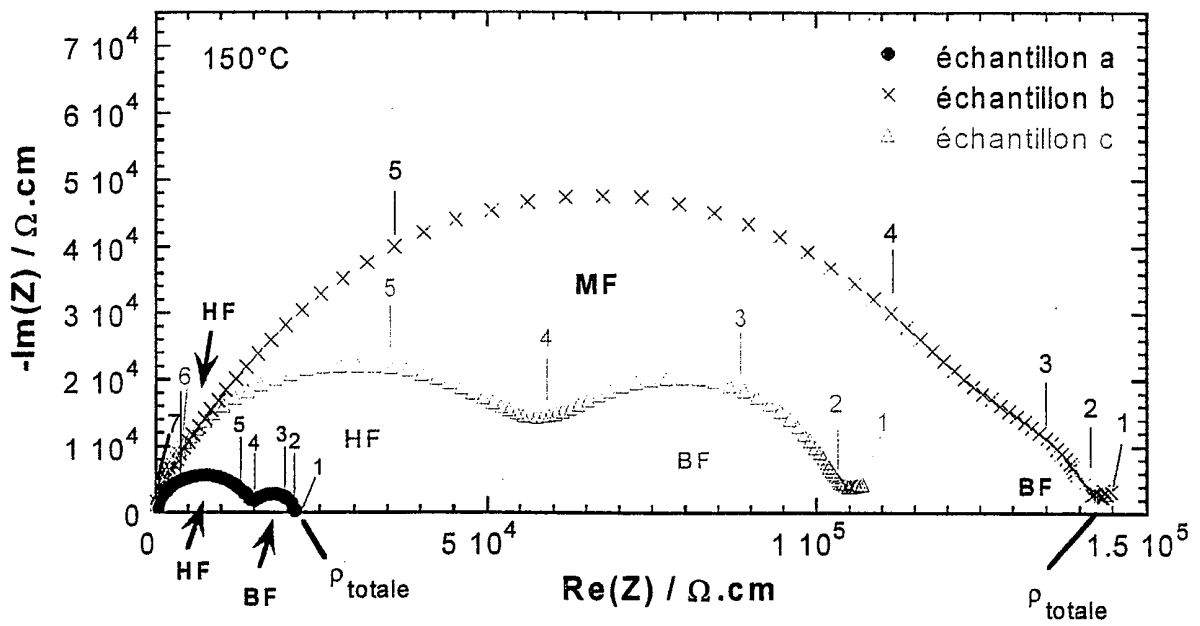


Figure 1 : Diagrammes d'impédance obtenus à 150°C pour les échantillons (a), (b) et (c).
 Les chiffres indiquent le logarithme de la fréquence de mesure.

FIG. 1

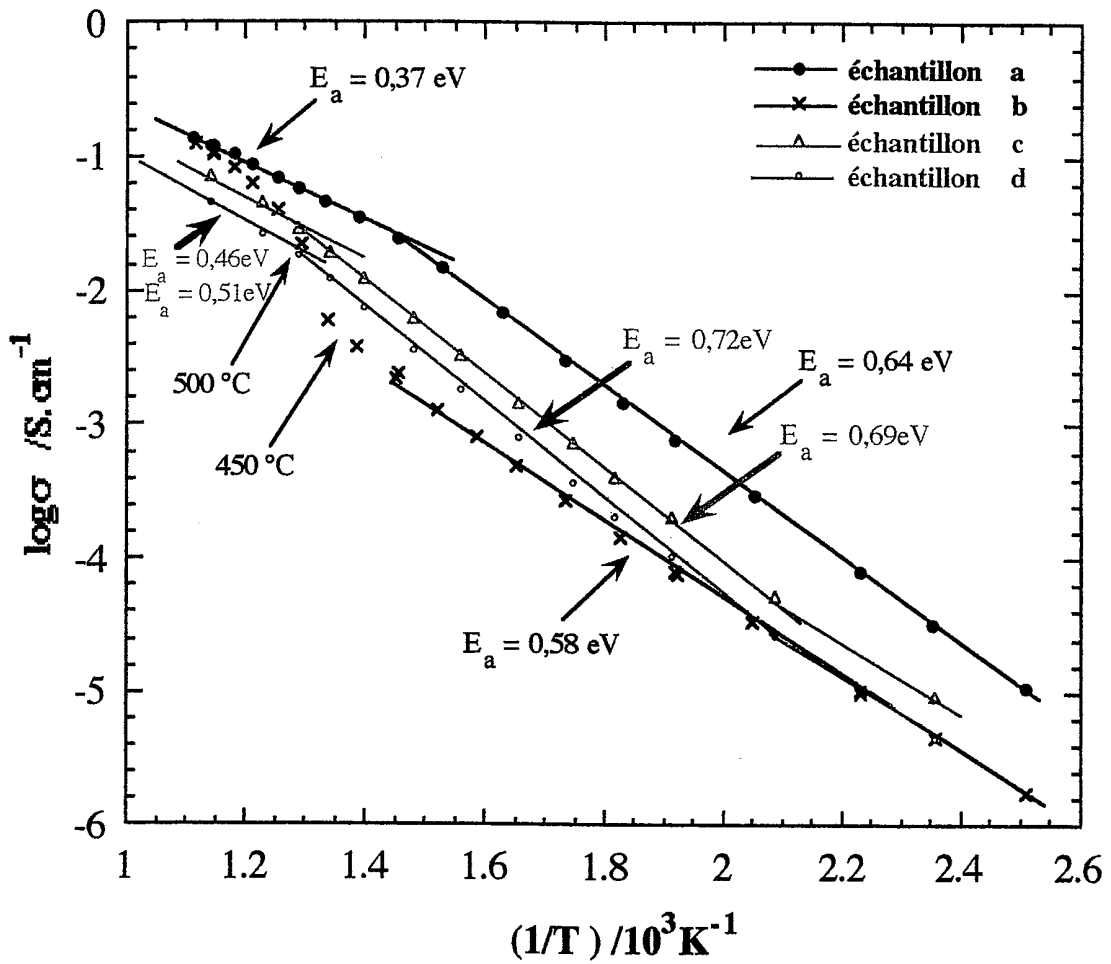
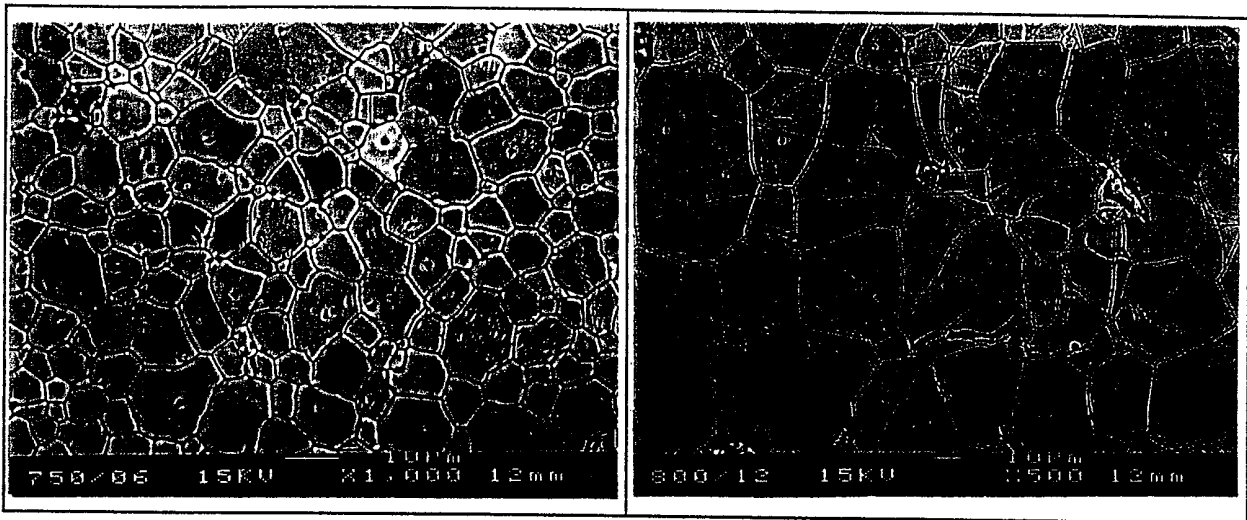


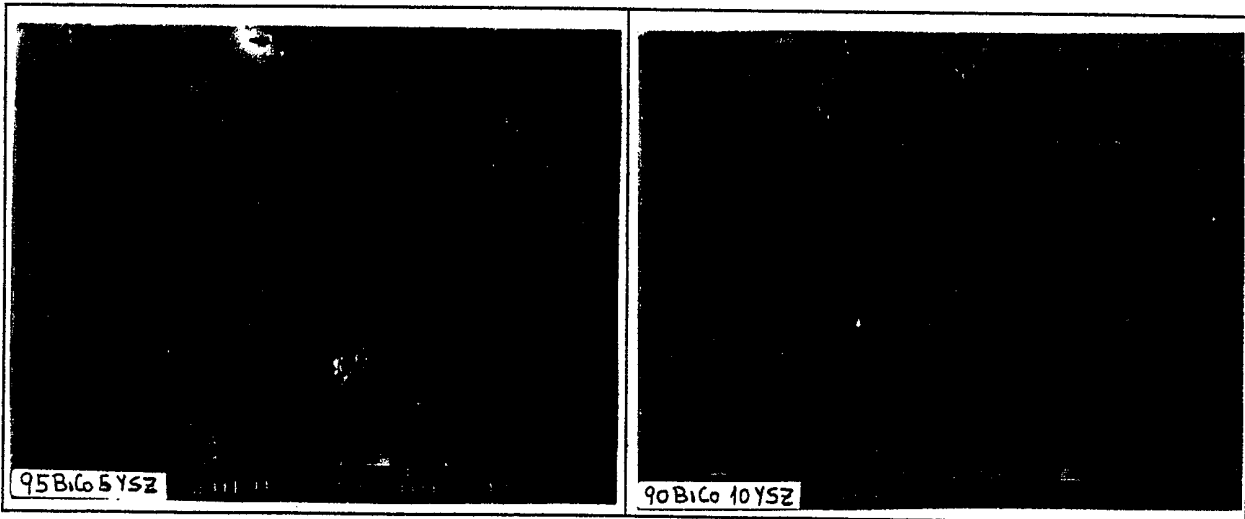
Figure 2 : Diagramme d'Arrhenius pour les échantillons (a), (b), (c) et (d).

FIG. 2



Echantillon (a) échelle : — 10 μ m

Echantillon (b) échelle : — 10 μ m



Echantillon (c) échelle : — 1 μ m

Echantillon (d) échelle : — 1 μ m

FIG 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 99/01559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01G31/00 B01D53/32 H01M8/12

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)

IPC 7 C01G B01D H01M

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 32050 A (AIR LIQUIDE ;KLEITZ MICHEL (FR); LAGRANGE GILLES (FR); MAIRESSE GA) 30 November 1995 (1995-11-30) the whole document -----	1, 3, 4, 6-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 September 1999

Date of mailing of the international search report

28/09/1999

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9532050 A	30-11-1995	FR 2720080 A	24-11-1995
		AU 2619795 A	18-12-1995
		CA 2190741 A	30-11-1995
		DE 69503244 D	06-08-1998
		DE 69503244 T	18-02-1999
		EP 0759803 A	05-03-1997
		JP 10506041 T	16-06-1998
		US 5785839 A	28-07-1998
		ZA 9504073 A	23-08-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derrière internationale No

PCI/FR 99/01559

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01G31/00 B01D53/32 H01M8/12

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)

CIB 7 C01G B01D H01M

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

A	WO 95 32050 A (AIR LIQUIDE ;KLEITZ MICHEL (FR); LAGRANGE GILLES (FR); MAIRESSE GA) 30 novembre 1995 (1995-11-30) le document en entier -----	1, 3, 4, 6-8
---	--	-----------------

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 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/09/1999

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Derivé de Internationale No

PC I/FR 99/01559

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9532050 A	30-11-1995	FR 2720080 A	24-11-1995
		AU 2619795 A	18-12-1995
		CA 2190741 A	30-11-1995
		DE 69503244 D	06-08-1998
		DE 69503244 T	18-02-1999
		EP 0759803 A	05-03-1997
		JP 10506041 T	16-06-1998
		US 5785839 A	28-07-1998
		ZA 9504073 A	23-08-1996
