

(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  
04 octobre 2018 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2018/178583 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
G01N 23/20033 (2018.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2018/050782

(22) Date de dépôt international :  
29 mars 2018 (29.03.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
17 52782 31 mars 2017 (31.03.2017) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
[FR/FR] ; Bat le Ponant 25 rue Leblanc, 75015 Paris  
(FR). UNIVERSITÉ DE TOURS FRANÇOIS RABE-  
LAIS [FR/FR] ; 60, Rue du Plat d'Etain, 37000 Tours (FR).

(72) Inventeurs : VULLIET, Julien ; 7 allée de la Forêt, 37170  
Chambray-Les-Tours (FR). AUTRET, Cécile ; 3, résidence  
Bel-Air, 37800 Saint-Epain (FR). HONSTETTRE, Chris-  
tophe ; La Billette, 37320 Esvres-Sur-Indre (FR).

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien ; Brevaex, 95, rue  
d'Amsterdam, 75378 Paris Cedex 8 (FR).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) Title: DEVICE, SYSTEM AND METHOD FOR X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF AN ELECTRODE OF AN ELECTROCHEMICAL CELL, AT OPERATING TEMPERATURE AND UNDER CURRENT

(54) Titre : DISPOSITIF, SYSTÈME ET PROCÉDÉ POUR L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X D'UNE ÉLECTRODE D'UNE CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE, EN TEMPÉRATURE ET SOUS COURANT

(57) Abstract: A device for keeping an electrochemical cell under current and at operating temperature during an X-ray beam diffraction analysis of a first electrode, the cell comprising a solid electrolyte interposed between the first electrode and a second electrode. The device comprises: first and second interconnectors, the first (second) interconnector having a contact face intended to come into contact with the first (second) electrode, configured to allow a gas flow and exchange between the first (second) interconnector and the first (second) electrode; the contact face of the first interconnector is configured to allow an X-ray beam to pass to the first electrode; a thermal and atmospheric containment chamber having an inner cavity for housing a stack formed from the cell between the interconnectors and a cover for closing the cavity, provided with a window allowing X-rays to pass through, the first interconnector being intended to be arranged facing the cover; means for supplying the chamber with a reactive gas; means for discharging a gas from the chamber; means for supplying current to the interconnectors; means for heating the cell and/or the reactive gas in the chamber to an operating temperature of the cell. The contact face of the first (second) interconnector is a slotted (grooved) element; the slotted portions of the slotted element are arranged in a uniform manner and form between 30% and 80% of the surface area of this element.

(57) Abrégé : Dispositif pour maintenir une cellule électrochimique sous courant et en température de fonctionnement au cours d'une analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode, la cellule comportant un électrolyte solide intercalé entre la première électrode et une deuxième électrode. Il comprend: un premier et un deuxième interconnecteur, le premier (deuxième) interconnecteur ayant une face de contact destinée à venir au contact de la première (deuxième) électrode, configurée pour permettre une circulation et un échange gazeux entre le premier (deuxième) interconnecteur et la première (deuxième) électrode; la face de contact du premier interconnecteur est configurée pour permettre un passage d'un faisceau de rayons X jusqu'à la première électrode; une chambre de confinement thermique et atmosphérique ayant une cavité intérieure pour loger un empilement formé de la cellule entre les interconnecteurs et un couvercle pour fermer la cavité, muni d'une fenêtre laissant passer des rayons X, le premier interconnecteur étant destiné à être disposé face au couvercle; des moyens pour alimenter la chambre en un gaz réactif; des moyens pour évacuer un gaz de la chambre; des moyens pour alimenter en courant les interconnecteurs; des moyens pour chauffer la cellule et/ou le gaz réactif dans la chambre à une température de fonctionnement de la cellule. La face de contact du premier (deuxième) interconnecteur est un élément ajouré (rainuré); les parties ajourées de l'élément ajouré sont agencées homogènes et forment de 30% à 80% de la surface de cet élément.

WO 2018/178583 A1

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

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

**DISPOSITIF, SYSTÈME ET PROCÉDÉ POUR L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X  
D'UNE ÉLECTRODE D'UNE CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE, EN TEMPÉRATURE  
ET SOUS COURANT**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne le domaine des piles à combustibles à oxyde solide (SOFC, acronyme anglais pour « Solid Oxid Fuel Cell ») et celui de l'électrolyse de l'eau à haute température (soit EHT ou EVHT pour « Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température » (correspondant respectivement aux acronymes anglais HTE et HTSE)).

L'invention se rapporte plus particulièrement à l'étude des électrodes des cellules électrochimiques à oxydes solides (SOC) fonctionnant à haute température utilisées dans les piles SOFC et les électrolyseurs EHT. Elle permet en particulier d'étudier le comportement d'une électrode d'une cellule électrochimique SOC en fonctionnement, c'est-à-dire dans des conditions réelles de température et de courant, dans le but de mieux connaître le fonctionnement de piles SOFC et d'électrolyseurs EHT.

**ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

Les piles SOFC et les électrolyseurs EHT sont formés d'une pluralité de cellules électrochimiques élémentaires à oxydes solides (SOC) qui sont empilées et sont raccordées électriquement en série au moyen de plaques d'interconnexion, également appelées interconnecteurs. Ces cellules SOC fonctionnent à haute température (généralement entre 600°C et 1000°C) et sont chacune formées d'une cathode et d'une anode, séparées par un électrolyte conducteur ionique en oxydes solides.

Par exemple, dans le cas de l'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène à hautes températures (mode EHT), de la vapeur d'eau circule au niveau de la cathode où est généré de l'hydrogène sous forme gazeuse, et un gaz drainant, généralement de l'air, circule au niveau de l'anode et collecte ainsi l'oxygène généré sous forme gazeuse à l'anode.

La réversibilité des cellules électrochimiques permet de les faire fonctionner en mode SOFC ou en mode EHT en fonction du sens de passage du courant, mais des mécanismes réactionnels différents pour ces deux modes de fonctionnement entraînent des surtensions de polarisation ou des surtensions de concentration différentes. En outre, le fonctionnement en mode SOFC ou en mode EHT peut nécessiter des architectures et des microstructures différentes pour apporter/évacuer les réactifs/les produits de réactions. Concernant les mécanismes de dégradation, certains sont identiques pour ces deux modes de fonctionnement et d'autres sont spécifiques à l'électrolyse.

En fonctionnement, tout endommagement des matériaux d'électrodes et de leurs interfaces conduit inévitablement à une dégradation des performances électrochimiques de la cellule. Ainsi, les développements menés ces dernières années sur les matériaux et procédés de mise en forme utilisés pour élaborer les cellules électrochimiques et qui ont permis d'atteindre des niveaux de performances élevés en mode SOFC, ne donnent pas forcément les mêmes bons résultats en mode EHT.

Afin de limiter ces détériorations et d'augmenter la durée de vies des cellules, il est crucial de comprendre les mécanismes impliqués. Or, ces mécanismes de dégradation sont relativement difficiles à identifier et dépendent des conditions de test (densité de courant, pourcentage de vapeur dans le mélange  $H_2O/H_2$  électrolysé, taux de conversion, température, etc.).

Actuellement, les études des mécanismes de dégradation sont réalisées à la fin d'une utilisation d'une cellule électrochimique et non au cours de son fonctionnement. A titre d'exemple, les analyses microstructurales réalisées sur les cellules électrochimiques élémentaires sont faites après le fonctionnement du système (pile SOFC ou électrolyseur EHT) et après une redescende en température. Elles ne sont donc pas toujours représentatives des dégradations du matériau en fonctionnement.

Les caractérisations électrochimiques fines, par exemple par spectroscopie d'impédance et par voltampérométrie, ne sont jamais associées à un suivi en ligne (*in situ*) des modifications de la structure cristallographique des électrodes étudiées.

Les analyses menées par diffraction des rayons X permettent de détecter et de mesurer l'espacement des couches atomiques dans les matériaux cristallins. Elles permettent notamment d'identifier des phases cristallines et de déterminer l'arrangement structural et la microstructure des matériaux. Ces analyses ne sont cependant pas effectuées sur le matériau d'électrode sous courant et ne sont donc pas toujours représentatives du vieillissement réel de l'électrode.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention vise à proposer un dispositif de maintien en température et sous courant d'une cellule électrochimique qui permette de réaliser une analyse *in situ* d'une électrode de la cellule électrochimique dans des conditions de température et de courant qui sont celles de fonctionnement de la cellule électrochimique. Ce dispositif permettrait d'étudier *in situ* la durabilité d'une cellule électrochimique élémentaire, notamment en fonctionnement EHT.

A cet effet, l'invention propose un dispositif pour maintenir une cellule électrochimique sous courant et à une température de fonctionnement au moins égale à 450°C au cours d'une analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode, la cellule comportant un électrolyte solide intercalé entre la première électrode et une deuxième électrode, ledit dispositif comprenant :

- un premier et un deuxième interconnecteur en un matériau électriquement conducteur, le premier interconnecteur ayant une face de contact destinée à venir au contact de la première électrode et étant configurée pour permettre une circulation et un échange gazeux et/ou électrique entre le premier interconnecteur et la première électrode, ainsi qu'un passage d'un faisceau de rayons X jusqu'à la première électrode, le deuxième interconnecteur ayant une face de contact destinée à venir au contact de la deuxième électrode et étant configurée pour permettre une circulation et un échange gazeux entre le deuxième interconnecteur et la deuxième électrode ; et

- des moyens pour alimenter en courant les premier et deuxième interconnecteurs ;

le dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

- une chambre de confinement thermique et atmosphérique qui comprend un corps définissant une cavité intérieure pour le logement d'un empilement formé de la cellule électrochimique prise en sandwich entre les premier et deuxième interconnecteurs et qui comprend un couvercle configuré pour fermer la cavité, ledit  
5 couvercle étant muni d'une fenêtre laissant passer des rayons X, le premier interconnecteur étant destiné à être disposé face au couvercle de sorte que des rayons X traversant la fenêtre du couvercle traversent le premier interconnecteur pour parvenir à la première électrode ;

- des moyens pour alimenter la chambre en un gaz réactif ;  
10 - des moyens pour évacuer au moins un gaz de la chambre ; et  
- des moyens pour chauffer la cellule et/ou le gaz réactif dans la chambre à une température de fonctionnement de la cellule électrochimique ;

dans lequel la face de contact du premier interconnecteur est un élément ajouré, par exemple une grille, dont les parties ajourées sont agencées de  
15 manière homogène et forment de 30% à 80% de la surface de l'élément ajouré,

et dans lequel la face de contact du deuxième interconnecteur est un élément rainuré, par exemple un ressaut nervuré, adapté pour une distribution et/ou une collecte d'un gaz.

La cellule électrochimique fonctionne sous une atmosphère unique, par  
20 exemple sous air, la cellule étant donc alimentée en un seul et même gaz réactif. L'air présente l'avantage d'être à la fois un gaz réactif (en ce sens qu'il va participer à la réaction électrochimique dans la cellule) et qu'il sert également de gaz drainant permettant d'évacuer le gaz produit par la réaction électrochimique (typiquement l'oxygène généré sous forme gazeuse à l'anode lorsque les première et deuxième  
25 électrodes sont des électrodes à oxygène et que le gaz réactif est de l'air).

La cellule électrochimique fonctionne à hautes températures, c'est-à-dire à une température au moins égale à 450°C, typiquement comprise entre 600°C et 1000°C.

Les interconnecteurs sont, de façon connue, des dispositifs  
30 d'interconnexion électrique et fluide, qui assurent des fonctions d'amenée et de

collecte de courant à une électrode, ainsi que de circulation de gaz (distribution et/ou collecte).

Ces interconnecteurs sont réalisés en un matériau électriquement conducteur. Le matériau choisi doit pouvoir résister à des atmosphères qui peuvent être très réductrices ou oxydantes aux températures de fonctionnement de la cellule électrochimique (typiquement comprises entre 600 et 1000°C), comme c'est le cas, par exemple, des atmosphères réductrices riches en vapeur d'eau  $H_2O/H_2$  du côté cathode des électrolyseurs EHT, des atmosphères réductrices riches en  $H_2$  du côté anode dans les piles SOFC, des atmosphères oxydantes riches en  $O_2$  du côté anode dans les réacteurs EHT et des atmosphères oxydantes riches en air du côté cathode dans les piles SOFC.

De préférence, les parties ajourées de l'élément ajouré forment 65% de la surface de l'élément ajouré.

De préférence, la face de contact du premier et du deuxième interconnecteur est en un matériau chimiquement stable dont le spectre de diffraction des rayons X n'interfère pas avec le diffractogramme de la cellule étudiée. A titre d'exemples, la face de contact du premier et du deuxième interconnecteur peut être en or ou en platine.

De préférence, le corps de la chambre comporte une enveloppe, par exemple en aluminium, délimitant un volume intérieur qui est garni avec un isolant thermique, par exemple un garnissage thermiquement isolant à base de silicate de calcium, permettant d'isoler thermiquement la cavité de l'extérieur de la chambre.

Avantageusement, la chambre comprend en outre des moyens pour refroidir une paroi extérieure de l'enveloppe, par exemple un circuit de refroidissement liquide disposé autour de l'enveloppe.

De préférence, la chambre est équipée de moyens pour mesurer une température de la cellule électrochimique ; il peut par exemple s'agir d'un thermocouple.

De préférence, le couvercle comporte une enveloppe, par exemple en aluminium, délimitant un volume intérieur qui est garni avec un isolant thermique, par exemple un garnissage thermiquement isolant à base de silicate de calcium, permettant

d'isoler thermiquement la cavité de l'extérieur de la chambre, lorsque le couvercle ferme la cavité.

Le couvercle comporte une fenêtre qui est perméable aux rayons X et permet donc leur passage. De préférence, cette fenêtre est composée d'une feuille en un matériau perméable aux rayons X ayant une absorption des rayons X comprise entre 10% et 80% et résistant à une température d'au moins 800°C.

De préférence, le dispositif comprend en outre des moyens de réglage de la distance entre le premier interconnecteur et le couvercle, conçus pour amener la cellule en rapprochement ou en éloignement du couvercle par déplacement relatif en translation selon un axe central. Ces moyens de réglage peuvent par exemple être un élément fileté, comme une bague filetée, servant à supporter la cellule dans la cavité de la chambre et qui coopère avec l'enveloppe de la chambre de sorte qu'une rotation de l'élément fileté autour de l'axe central se traduit par une translation de la cellule en rapprochement ou en éloignement du couvercle.

L'invention concerne également un système d'analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode d'une cellule électrochimique sous courant et à une température de fonctionnement au moins égale à 450°C, ledit système comprenant un dispositif de maintien tel que décrit ci-dessus, une source de rayons X pour émettre un faisceau de rayons X et un détecteur de rayons X pour collecter le faisceau diffracté depuis la première électrode, la source étant positionnée de sorte qu'un faisceau de rayons X émis depuis la source puisse traverser la fenêtre du couvercle du dispositif de maintien et atteindre la première électrode de la cellule électrochimique et le détecteur étant positionné de sorte à détecter un faisceau de rayons X diffracté par la première électrode.

Avantageusement, le système comprend en outre des moyens de réglage de la position du dispositif de maintien par rapport à la source de rayons X et au détecteur. Ces moyens de réglage permettent d'ajuster la position en x, y et z du dispositif, et donc de la première électrode, par rapport à la source de rayons X et au détecteur. De préférence, ces moyens de réglage sont un goniomètre, le dispositif de maintien étant positionné sur le porte-échantillon du goniomètre.

Les moyens de réglage de la distance entre le premier interconnecteur et le couvercle, dont nous avons parlé un peu plus haut, sont donc ici conçus pour amener la cellule en rapprochement ou en éloignement du couvercle, et en l'occurrence, en rapprochement ou en éloignement du plan du goniomètre, par déplacement relatif en translation selon un axe central.

Préférentiellement, la source et le détecteur appartiennent à un diffractomètre à rayons X équipé d'un goniomètre et le dispositif est dimensionné de sorte à être positionné à la place du spinner (c'est-à-dire le porte-échantillon tournant) du goniomètre. On rappelle qu'un goniomètre est un appareil qui permet le réglage séquentiel de positions angulaires relatives successives entre la source de rayons X, l'échantillon sur lequel est dirigé le faisceau de rayons X et le détecteur de rayons X.

L'invention concerne également un procédé d'analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode d'une cellule électrochimique en fonctionnement au moyen d'un système tel que décrit ci-dessus, ledit procédé comprenant les étapes de :

- mise en place de la cellule élémentaire entre les premier et deuxième interconnecteurs, la première électrode étant mise en contact avec la face de contact du premier interconnecteur et la deuxième électrode étant mise en contact avec la face de contact du deuxième interconnecteur ;

- mise en place de l'empilement formé par la cellule élémentaire et les premier et deuxième interconnecteurs dans la cavité de la chambre de confinement et fermeture de la cavité à l'aide du couvercle, le premier interconnecteur étant disposé face au couvercle ;

- alimentation de la cellule en un gaz réactif ;

- chauffage de la cellule et/ou du gaz réactif dans la cavité et son maintien à une température de fonctionnement de la cellule, la température de fonctionnement étant au moins égale à 450°C ;

- réglage de la position de la première électrode de la cellule élémentaire par rapport à la source de rayons X et au détecteur de rayons X ;

- alimentation de la cellule en courant ;

- réalisation d'un diffractogramme de la première électrode.

De préférence, la cellule n'est alimentée en courant que lorsque la cellule a atteint sa température de fonctionnement.

Le diffractogramme est obtenu par diffractométrie du faisceau de rayons X, c'est-à-dire par mesure de la diffraction d'un faisceau de rayons X émis à partir de la source de rayons X, le faisceau passant au travers de la fenêtre et du premier interconnecteur pour atteindre la première électrode et détection, par le détecteur, du faisceau de rayons X diffracté par la première électrode.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé d'analyse comprend en outre, avant la mise en place de la cellule élémentaire entre les premier et deuxième interconnecteurs, la formation d'une première couche de contact sur la première électrode et d'une deuxième couche de contact sur la deuxième électrode, les première et deuxième couches de contact étant en un matériau électriquement conducteur et ayant des trous traversants, la première et la deuxième couche recouvrant respectivement de 25 à 60% de la surface de la première et de la deuxième électrodes.

La présence de ces première et deuxième couches électriquement conductrices, réalisées directement sur les première et deuxième électrodes de la cellule élémentaire, permet d'obtenir une résistance de contact minimale (de préférence inférieure à  $0,1 \text{ ohm.cm}^2$ ) entre les interconnecteurs et la cellule élémentaire étudiée, tout en permettant le passage du faisceau X (pour la face en regard du premier interconnecteur) et la circulation des gaz. Ces couches de contact avec leurs trous traversants peuvent par exemple avoir la forme d'une grille. Classiquement, une résistance de contact supérieure à  $0,3 \text{ ohm.cm}^2$  est obtenue sans ces première et deuxième couches de contact. Ainsi, la présence de ces première et deuxième couches de contact permet de pouvoir étudier l'échantillon sous une densité de courant représentative des conditions de fonctionnement d'une cellule électrochimique, sans générer de surtensions néfastes pour les matériaux de la cellule.

Les première et deuxième couches de contact sont en un matériau électriquement conducteur, de préférence ayant une conductivité électrique supérieure à 500 S/cm, typiquement en or ou en platine.

Elles peuvent être déposées par des technologies de dépôt telles que par pulvérisation, PVD, etc. De préférence, elles sont sérigraphiées.

Selon une variante de l'invention, au moins la première électrode est une électrode à oxygène. Par exemple, tandis que la première électrode (électrode travail) est une électrode à oxygène, la deuxième électrode (contre électrode) peut être en platine. En ayant une première électrode en un matériau différent de celui de la deuxième électrode, la cellule électrochimique est alors ce que l'on appelle une demi-cellule.

Les première et deuxième électrodes peuvent également être toutes les deux des électrodes à oxygène, la cellule électrochimique élémentaire étant alors une cellule symétrique à électrodes à oxygène.

Selon une variante préférée de l'invention, les deux électrodes de la cellule sont des électrodes à oxygène et le gaz réactif est de l'air. On entend par « air » un mélange gazeux comprenant au moins 5% d'O<sub>2</sub> dans un gaz neutre de type azote ou argon.

On rappelle que, dans une cellule électrochimique en fonctionnement, une des électrodes consomme de l'oxygène et fonctionne en mode SOFC et l'autre électrode produit du dioxygène O<sub>2</sub> et fonctionne en mode EHT. On choisit donc le mode de fonctionnement de la cellule en fonction du sens de passage du courant.

Le dispositif selon l'invention présente de nombreux avantages.

Le dispositif de maintien selon l'invention permet d'assurer le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire alimenté en gaz réactif, par exemple une cellule symétrique à électrodes à oxygène alimenté en air, ainsi que son analyse par des moyens de caractérisation électrochimiques classiques (spectroscopie d'impédance et voltamétrie notamment), tout en permettant l'analyse de la surface de la première électrode (fonctionnant en polarisation anodique ou cathodique) par diffraction des rayons X.

L'invention permet un test non destructif de la cellule électrochimique en fonctionnement. Elle permet notamment l'analyse *in situ* des mécanismes de dégradation du matériau de la première électrode. Elle permet notamment d'identifier les mécanismes de dégradation spécifiques du matériau en fonction d'un paramètre  
5 choisi parmi la température, la densité de courant et la polarisation anodique ou cathodique du matériau (selon le sens du passage du courant choisi).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit et qui se réfère aux figures annexées.

### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

10 Les figures 1a et 1b sont, respectivement, une vue de dessus (figure 1a) et une vue de côté en coupe (figure 1b) selon la ligne AA d'un exemple de réalisation d'un premier interconnecteur selon l'invention.

Les figures 2a et 2b sont, respectivement, une vue de dessus (figure 2a) et une vue de côté en perspective (figure 2b) d'un exemple de réalisation d'un deuxième  
15 interconnecteur selon l'invention.

La figure 3 est une représentation schématique des premier et deuxième interconnecteurs une fois assemblés. On reprend ici respectivement la représentation de la figure 1b, pour le premier interconnecteur, et celle de la figure 2b, pour le deuxième interconnecteur.

20 La figure 4 est une vue de côté, en coupe, d'un exemple de réalisation d'une chambre de confinement thermique et atmosphérique selon l'invention.

Les figures 5a et 5b sont, respectivement, une vue de côté en coupe (figure 5a) et une vue de dessus (figure 5b) d'un exemple de réalisation d'un couvercle selon l'invention.

25 La figure 6 est une vue de côté d'un exemple de réalisation d'un dispositif de maintien selon l'invention.

La figure 7 est une représentation schématique d'un exemple de réalisation du système d'analyse selon l'invention.

La figure 8 est un diffractogramme d'un échantillon obtenu avec le système d'analyse selon l'invention.

### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

L'invention permet d'assurer le fonctionnement électrochimique d'une cellule électrochimique élémentaire, de préférence le fonctionnement sous air d'une cellule symétrique à électrode à oxygène, tout en permettant l'analyse de la surface de l'électrode en contact avec le premier interconnecteur (fonctionnant en polarisation anodique ou cathodique) par diffraction de rayons X. L'analyse de la cellule par des moyens de caractérisation électrochimiques classiques (spectroscopie d'impédance de voltamétrie notamment) reste également possible.

En d'autres termes, l'invention permet de respecter les contraintes suivantes :

- maintenir la cellule électrochimique élémentaire à une température au moins égale à 450°C et sous courant de fonctionnement pendant l'analyse de l'électrode ; on peut notamment maintenir des cycles de vieillissement de 1000 heures de fonctionnement en continu, ce qui permet de réaliser une caractérisation électrochimique de l'électrode de la cellule en conditions réelles d'utilisation ;

- utiliser une température de fonctionnement de la cellule électrochimique supérieure à 450°C, de préférence comprise entre 600 et 1000°C, par exemple une température de 800°C, tout en réalisant une analyse de la première électrode par diffraction de rayons X.

Les électrodes de la cellule électrochimiques, de manière connue, doivent supporter la densité de courant qui les traverse. De préférence, on choisit des électrodes pouvant supporter une densité de courant d'au moins 2 Ampères/cm<sup>2</sup>.

Bien évidemment, l'électrode à analyser (la première électrode) est choisie en un matériau permettant la diffraction des rayons X (c'est-à-dire en un matériau laissant passer au moins 30% d'un faisceau de rayons X). On rappelle que les rayons X ont une longueur d'onde comprise approximativement entre 0,01 nm et 10 nm (10<sup>-11</sup>m et

$10^{-8}$ m. On peut notamment utiliser une électrode à oxygène qui permet un échange d'oxygène entre la cellule électrochimique élémentaire et un flux d'air.

Les premier et deuxième interconnecteurs doivent permettre un contact électrique avec l'électrode avec laquelle ils sont en contact. Il faut donc choisir un matériau qui soit un bon conducteur électrique ( $>10$  S/cm). Mais les interactions chimiques entre le matériau de l'interconnecteur et de son électrode doivent être limitées ; idéalement, le matériau de l'interconnecteur ne doit pas interférer chimiquement avec l'électrode avec laquelle il est en contact. En outre, les pics du diffractogramme (obtenu par diffraction de rayons X) du matériau du premier interconnecteur, ne doivent pas se superposer aux pics du diffractogramme de la première électrode. On choisit donc généralement de l'or ou du platine. Pour des raisons de coûts, on réalise de préférence la structure 3 des interconnecteurs en inox 316L ou en Inconel™ et seule la partie en contact avec l'électrode (élément ajouré 2 ou élément rainuré 4) est réalisée en or ou en platine, ou en tout autre matériau chimiquement stable dont le spectre n'interfère pas avec le diffractogramme de la cellule étudiée et dont la température de fusion est supérieure à  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Dans les figures 1a et 1b sont représentés le premier interconnecteur 1 destiné à être en contact avec la première électrode de la cellule. Selon le sens du courant appliqué dans la cellule, la première électrode pourra être l'anode (la cathode) de la cellule et le premier interconnecteur un interconnecteur anodique (cathodique). La face de contact du premier interconnecteur avec la première électrode est un élément ajouré 2, qui permet à la fois un contact électrique entre le premier interconnecteur et la première électrode, une circulation et un échange gazeux avec la première électrode de la cellule électrochimique et le passage du faisceau de rayons X jusqu'à la première électrode. Cet élément ajouré 2 est ici une grille en or ou en platine, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- diamètre des fils constituant la grille :  $60\text{ }\mu\text{m}$  ;
- espace nominal entre les fils :  $250\text{ }\mu\text{m}$  ;
- densité surfacique :  $32\times 32$  fils par  $\text{cm}^2$  ;
- surface ajourée : 65%.

Généralement,  $400\text{g/cm}^2$  sont nécessaires pour avoir un effort de contact satisfaisant entre une grille et une électrode. Ici, pour garantir un contact satisfaisant, la grille est déposée directement sur la première électrode.

Le premier interconnecteur comporte en outre des vis 5 en un matériau électriquement isolant et résistant à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ , permettant l'assemblage du premier interconnecteur avec le deuxième interconnecteur, et des ouvertures 6, pour permettre la circulation d'un gaz.

Dans la figure 1a, on peut apercevoir l'emplacement 7 pour le logement de la cellule, ainsi que deux alimentations en courant 8 (en fait, un fil d'arrivée de courant et un fil de mesure de tension).

Dans les figures 2a et 2b sont représentés le deuxième interconnecteur 10. Sa face de contact avec la deuxième électrode comporte un élément rainuré 4, ici un ressaut nervuré, qui permet une circulation et un échange gazeux avec la deuxième électrode de la cellule électrochimique, avec laquelle il est en contact.

Le deuxième interconnecteur comporte également deux alimentations en courant 9 (en fait, un fil d'arrivée de courant et un fil de mesure de tension) et deux conduites de circulation 11 de gaz (distribution pour l'une (gaz réactif) et collecte pour l'autre (gaz drainant et gaz produits par la réaction électrochimique)), un logement 12 pour les moyens de chauffage du gaz réactif et/ou de la cellule dans la chambre et un logement 13 (représenté en pointillés dans la figure 2b) pour les moyens de mesure de la température de la cellule.

Les conduites de circulation 11 de gaz peuvent par exemple être réalisées en inox 316.

Afin de maintenir le contact, d'une part, entre le premier interconnecteur 1 et la première électrode et, d'autre part, entre le deuxième interconnecteur 10 et la deuxième électrode, la cellule (non représentée) est placée entre les deux interconnecteurs (emplacement 7) et ces derniers sont ensuite assemblés (figure 3). L'assemblage des interconnecteurs peut être assuré par deux vis en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (référence 5 dans la figure 1, mais non représentées dans la figure 3) garantissant une isolation électrique entre les deux interconnecteurs et offrant une excellente tenue

thermique.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, une première et une deuxième couche de contact sont déposées respectivement sur la première et sur la deuxième électrode de la cellule électrochimique. Ces couches de contact sont par exemple sérigraphiées sur les électrodes en température et sous l'atmosphère d'étude de la cellule et sont typiquement en or ou en platine. Le matériau conducteur des première et deuxième couches de contact doit être uniformément réparti sur la toute la surface de la première et de la deuxième électrode pour garantir une bonne répartition des lignes de courant, tout en présentant des trous traversants permettant la circulation des gaz produits, ainsi que le passage du faisceau X pour la première électrode en regard du premier interconnecteur. C'est ainsi que chaque couche de contact recouvre entre 25 et 60% de la surface de l'électrode sur laquelle elle est déposée.

Les trous traversants sont configurés pour permettre la circulation des gaz de manière homogène sur toute la cellule électrochimique et permettre au faisceau X d'atteindre la cellule selon au moins l'axe de déplacement du faisceau, de préférence avec un angle allant de 20 à 160° par rapport au plan formé par la surface de la première électrode.

Un exemple de couches de contact est une grille d'or sérigraphiée, composée de traits horizontaux et verticaux ayant une largeur de 500  $\mu\text{m}$ , qui sont espacés de 500  $\mu\text{m}$  dans le sens horizontal et de 300  $\mu\text{m}$  dans le sens vertical. On obtient ainsi des trous traversants ayant la forme de rectangles de 300  $\mu\text{m}$   $\times$  500  $\mu\text{m}$ , qui sont accessibles par le faisceau X. En orientant le faisceau dans le sens du plus grand côté des rectangles, on autorise des angles incidents dans une gamme la plus large possible (20 à 160°). L'épaisseur du dépôt des couches de contact est choisie de manière à obtenir un contact suffisant avec l'électrode (soit une épaisseur d'au moins 200 nm) et permettre au faisceau X d'atteindre l'électrode. L'épaisseur maximale est par exemple calculée pour qu'un faisceau X incident avec un angle de 20 et 160° puisse atteindre le matériau de l'échantillon (soit une épaisseur typiquement de 2  $\mu\text{m}$ ).

Dans la figure 3, les interconnecteurs adoptent une configuration de mesure de type Kelvin (mesure 4 points), c'est-à-dire que deux fils d'arrivée de courant et

deux fils de mesure de tension sont prévus, afin de pouvoir effectuer des mesures électrochimiques à quatre fils.

Dans la figure 4 est représentée la chambre de confinement thermique et atmosphérique 14. Elle comporte une enveloppe 15 qui délimite un espace intérieur  
5 qui est garni avec un isolant thermique 16 de manière à définir une cavité 17 pour le logement de la cellule électrochimique.

Des moyens 18 pour refroidir la paroi extérieure de l'enveloppe 15 sont disposés autour de la chambre. Par exemple, ces moyens de refroidissement 18 sont une circulation de liquide de refroidissement en circuit fermé qui entoure la chambre, de  
10 sorte que le delta de températures entre la température à l'intérieur de la chambre et la température à l'extérieur de la chambre soit au minimum de 750°C. En effet, au-dessus de 50°C, la source de rayons X et le détecteur risqueraient d'être endommagés.

Dans cet exemple de réalisation, la chambre 14 comporte également une bague filetée 23 qui coopère avec un filetage correspondant situé sur l'enveloppe 15  
15 du corps de la chambre. En tournant la bague filetée 23 autour d'un axe central passant par les premier et deuxième interconnecteurs 1 et 10, on peut régler la distance entre la première électrode de la cellule 2 et le plan du goniomètre, afin de rapprocher la première électrode de la cellule de la fenêtre du couvercle.

Le couvercle 19 permet de confiner l'atmosphère à l'intérieur de la  
20 chambre 14, tout en assurant une barrière thermique avec l'extérieur. Il peut par exemple être composé d'une enveloppe 20 dont l'intérieur est tapissé d'un isolant thermique 21 (figure 5a).

Les isolants thermiques 16 et 17 utilisés dans la chambre doivent résister à la température d'utilisation de la cellule électrochimique, sans émettre de  
25 polluants par dégazage. Dans cet exemple de réalisation, la température d'utilisation de la cellule électrochimique est prévue pour être de 800°C. L'enveloppe 15 formant le corps de la chambre et l'enveloppe 20 formant le couvercle 19 peuvent donc par exemple être réalisées en aluminium et les isolants thermiques 16 et 17 peuvent être à base de silicate de calcium, par exemple en Duratec™ 750 ou Duratec™ 1000.

Le couvercle 19 comporte une fenêtre 22 dont la fonction est de permettre le passage d'un faisceau de rayons X, tout en conservant le confinement thermique et atmosphérique de la chambre. La fenêtre 22 doit donc être faiblement absorbante vis-à-vis des rayons X. De préférence, elle est conçue pour permettre le passage des rayons X aux angles supérieurs à 20°.

La fenêtre 22 de passage des rayons X doit résister à la température de fonctionnement de la cellule électrochimique élémentaire (dans notre exemple, 800°C) sans émettre de polluants par dégazage. En outre, il est préférable qu'elle soit inerte en atmosphère oxydante ou réductrice.

Enfin, la fenêtre de passage des rayons X doit permettre d'éviter au maximum les pertes thermiques par convection, tout en pouvant réaliser des diffractogrammes de rayons X.

Dans notre exemple de réalisation, le couvercle 19 comporte une enveloppe 20 en aluminium, dont l'intérieur est garni de Duratec™ 1000 et la fenêtre de passage des rayons X est réalisée dans une feuille de graphite (pureté de 99,9% atomique) d'une épaisseur de 250 µm. Le facteur d'atténuation du signal est ainsi de 0,35. Nous aurions également pu utiliser du béryllium à la place du graphite.

Dans la figure 6 est représenté un exemple de réalisation du dispositif de maintien 30 selon l'invention.

La cellule électrochimique élémentaire 28 a été placée entre les premier et deuxième interconnecteurs 1 et 10.

Des moyens de chauffage 24 du gaz réactif et/ou de la cellule dans la chambre à une température de fonctionnement de la cellule électrochimique ont été insérés dans le logement 12. Il est préférable de choisir un élément compact et fiable pouvant supporter des charges thermiques surfaciques de l'ordre de 30 Watts/cm<sup>2</sup>. Les moyens de chauffage 24 sont ici une cartouche chauffante haute charge en nitrure de bore (diamètre : 10 mm ; longueur : 40 mm ; puissance : 150 W ; tension : 230 V ; longueur des câbles : 250 mm). La cartouche chauffante est de préférence noyée dans de la magnésie fortement comprimée et protégée par un blindage en acier inoxydable (inox 316 ou Inconel™) et la sortie se fait sur des fils perlés céramique. La cartouche est en

contact avec le deuxième interconnecteur et va donc le chauffer par conduction thermique, de même que le ou les gaz contenus dans les conduites 11 de circulation. Les moyens de chauffage 24 permettent donc ici de chauffer à la fois le gaz réactif et la cellule.

5 Des moyens 25 pour mesurer la température de la cellule électrochimique ont été insérés dans le logement 13. Il s'agit par exemple d'un thermocouple de type K : chromel/alumel.

De préférence, les moyens pour alimenter la chambre en gaz réactif, c'est-à-dire les ouvertures 6 dans le premier interconnecteur et les conduites de circulation 11 dans le deuxième interconnecteur, ainsi que les parties ajourées de l'élément ajouré du premier interconnecteur et la ou les rainures de l'élément rainuré du deuxième interconnecteur, sont disposés de sorte à obtenir une distribution homogène et symétrique du gaz réactif sur la cellule électrochimique.

De préférence, la chambre est alimentée par un flux gazeux constant en gaz réactif.

Dans cet exemple de réalisation, le dispositif de maintien 30 est équipé de moyens 26 permettant de régler la position du dispositif de maintien par rapport à la source de rayons X et au détecteur. Ces moyens 26 de réglage peuvent par exemple être une table de positionnement micrométrique équipée de molettes permettant une translation selon la direction x, une translation selon la direction y et une translation selon la direction z.

Un diffractomètre à rayons X comporte généralement un dispositif, appelé goniomètre, qui permet une rotation synchrone de la source 29 de rayons X et du détecteur 31 de rayons X autour d'un axe passant par le plan de l'échantillon. On utilise généralement un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano avec une configuration ( $\theta$ - $\theta$ ) dans laquelle la distance échantillon-détecteur reste constante quel que soit l'angle. Dans la figure 7, un cercle gradué matérialise les angles de diffraction fixé au goniomètre du diffractomètre.

Le dispositif de maintien selon l'invention peut être conçu pour s'adapter sur le goniomètre d'un diffractomètre, par exemple un diffractomètre de type

D8 de chez Bruker, en lieu et place du spinner d'origine du goniomètre. L'emplacement du spinner (porte-échantillon tournant) est symbolisé par la référence 32 dans la figure 7. Afin que le dispositif de maintien puisse prendre la place du spinner du goniomètre, son encombrement maximal doit correspondre aux dimensions du spinner. Son

5 encombrement maximal devra généralement être contenu dans un cylindre de 20 cm de hauteur pour un diamètre de 10 cm.

Pour réaliser un diffractogramme, on utilise la source 29 de rayons X (généralement un tube de cuivre) qui émet un faisceau 27 de rayons X sur l'échantillon à caractériser. Les faisceaux diffractés sont collectés par le détecteur 31. Les cercles de

10 focalisation passent par la source 29, le détecteur 31 et sont toujours tangents à l'échantillon. Ce dernier doit donc tourner autour de son centre de telle sorte qu'il fasse toujours un angle  $\theta$  avec le faisceau de rayon X. Cet angle est donc différent à chaque position angulaire.

Pour illustrer l'invention, nous avons réalisé un diffractogramme sur une

15 cellule électrochimique élémentaire symétrique à électrodes à oxygène en utilisant le dispositif de maintien tel que décrit ci-dessus.

Pour les électrodes à oxygène, nous avons choisi deux électrodes en ferro-cobaltites de lanthane dopés au strontium de formule générale  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\sigma}$  (LSCF), ici deux électrodes en  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{2,9}$ , disposées de part et d'autre d'un

20 électrolyte solide en oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ), ici du  $\text{Y}_{1,2}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$ .

La chambre a été alimentée en air avec un flux gazeux constant d'un débit moyen de 0,5 L/min et la cellule a été chauffée à une température de 800°C pendant une durée de 150 h.

Sur le graphe de la figure 8, on constate que les pics provenant de l'or de la grille du premier interconnecteur (pics repérés par le symbole \*) n'interfèrent pas

25 avec ceux de la première électrode (ou de la deuxième électrode) (repérés par le symbole  $\Delta$ ) ou ceux de l'électrolyte solide (repérés par le symbole o).

## REVENDICATIONS

1. Dispositif pour maintenir une cellule électrochimique sous courant et à une température de fonctionnement au moins égale à 450°C au cours d'une analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode, la cellule comportant un électrolyte solide intercalé entre la première électrode et une deuxième électrode, ledit dispositif comprenant :

- un premier et un deuxième interconnecteur en un matériau électriquement conducteur, le premier interconnecteur ayant une face de contact destinée à venir au contact de la première électrode et étant configurée pour permettre une circulation et un échange gazeux entre le premier interconnecteur et la première électrode, ainsi qu'un passage d'un faisceau de rayons X jusqu'à la première électrode, le deuxième interconnecteur ayant une face de contact destinée à venir au contact de la deuxième électrode et étant configurée pour permettre une circulation et un échange gazeux entre le deuxième interconnecteur et la deuxième électrode ; et

- des moyens pour alimenter en courant les premier et deuxième interconnecteurs ;

le dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

- une chambre de confinement thermique et atmosphérique qui comprend un corps définissant une cavité intérieure pour le logement d'un empilement formé de la cellule électrochimique prise en sandwich entre les premier et deuxième interconnecteurs et qui comprend un couvercle configuré pour fermer la cavité, ledit couvercle étant muni d'une fenêtre laissant passer des rayons X, le premier interconnecteur étant destiné à être disposé face au couvercle de sorte que des rayons X traversant la fenêtre du couvercle traversent le premier interconnecteur pour parvenir à la première électrode ;

- des moyens pour alimenter la chambre en un gaz réactif ;

- des moyens pour évacuer au moins un gaz de la chambre ; et

- des moyens pour chauffer la cellule et/ou le gaz réactif dans la chambre à une température de fonctionnement de la cellule électrochimique, cette température de fonctionnement étant au moins égale à 450°C ;

dans lequel la face de contact du premier interconnecteur est un élément ajouré, par exemple une grille, dont les parties ajourées sont agencées de manière homogène et forment de 30% à 80% de la surface de l'élément ajouré ;

dans lequel la face de contact du deuxième interconnecteur est un élément rainuré, par exemple un ressaut nervuré, adapté pour une distribution et/ou une collecte d'un gaz.

**2.** Dispositif selon la revendication 1, dans lequel le corps de la chambre comporte une enveloppe, par exemple en aluminium, délimitant un volume intérieur qui est garni avec un isolant thermique, par exemple un garnissage thermiquement isolant à base de silicate de calcium, permettant d'isoler thermiquement la cavité de l'extérieur de la chambre

**3.** Dispositif selon la revendication 2, dans lequel la chambre comprend en outre des moyens pour refroidir une paroi extérieure de l'enveloppe, par exemple un circuit de refroidissement liquide disposé autour de l'enveloppe.

**4.** Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la fenêtre du couvercle est en graphite.

**5.** Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant en outre des moyens de réglage de la distance entre le premier interconnecteur et le couvercle, conçus pour amener la cellule en rapprochement ou en éloignement du couvercle par déplacement relatif en translation selon un axe central.

**6.** Dispositif selon la revendication 5, dans lequel les moyens de réglage sont un élément fileté servant à supporter la cellule dans la cavité de la chambre et qui

coopère avec l'enveloppe de la chambre de sorte qu'une rotation de l'élément fileté autour de l'axe central se traduit par une translation de la cellule en rapprochement ou en éloignement du couvercle.

5                    **7.** Système d'analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode d'une cellule électrochimique sous courant et à une température de fonctionnement au moins égale à 450°C, ledit système comprenant un dispositif de maintien tel que décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, une source de rayons X pour émettre un faisceau de rayons X et un détecteur de rayons X pour collecter  
10 le faisceau diffracté depuis la première électrode, la source étant positionnée de sorte qu'un faisceau de rayons X émis depuis la source puisse traverser la fenêtre du couvercle du dispositif de maintien et atteindre la première électrode de la cellule électrochimique et le détecteur étant positionné de sorte à détecter un faisceau de rayons X diffracté par la première électrode.

15                    **8.** Système selon la revendication 7, comprenant en outre des moyens de réglage de la position du dispositif de maintien par rapport à la source de rayons X et au détecteur.

20                    **9.** Système selon la revendication 8, dans lequel les moyens de réglage de la position du dispositif sont un goniomètre, le dispositif de maintien étant positionné sur le porte-échantillon du goniomètre.

25                    **10.** Procédé d'analyse, par diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une première électrode d'une cellule électrochimique en fonctionnement à l'aide d'un système selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, ledit procédé comprenant les étapes de :

- mise en place de la cellule élémentaire entre les premier et deuxième interconnecteurs, la première électrode étant mise en contact avec la face de contact du

premier interconnecteur et la deuxième électrode étant mise en contact avec la face de contact du deuxième interconnecteur ;

- mise en place de l'empilement formé par la cellule élémentaire et les premier et deuxième interconnecteurs dans la cavité de la chambre de confinement et  
5 fermeture de la cavité à l'aide du couvercle, le premier interconnecteur étant disposé face au couvercle ;

- alimentation de la cellule en un gaz réactif ;

- chauffage de la cellule et/ou du gaz réactif dans la cavité et son maintien à une température de fonctionnement de la cellule, la température de  
10 fonctionnement étant au moins égale à 450°C ;

- réglage de la position de la première électrode de la cellule élémentaire par rapport à la source de rayons X et au détecteur de rayons X ;

- alimentation de la cellule en courant ;

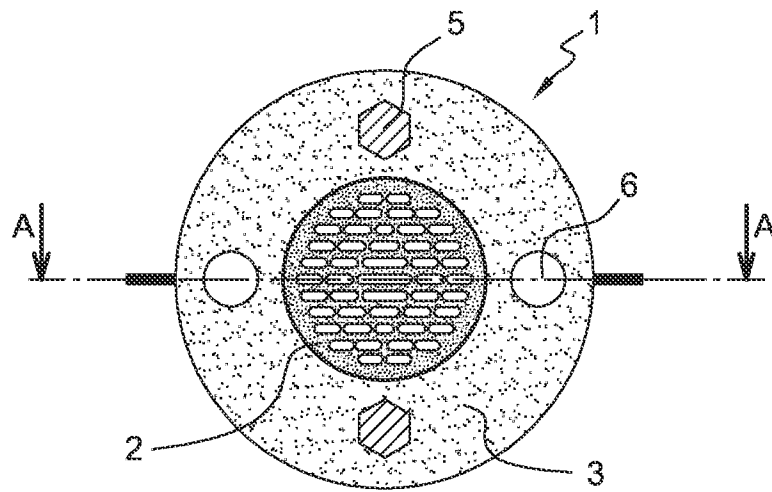
- réalisation d'un diffractogramme de la première électrode.

15  
**11.** Procédé d'analyse selon la revendication 10, comprenant en outre, avant la mise en place de la cellule élémentaire entre les premier et deuxième interconnecteurs, la formation d'une première couche de contact sur la première électrode et d'une deuxième couche de contact sur la deuxième électrode, les première  
20 et deuxième couches de contact étant en un matériau électriquement conducteur et ayant des trous traversants, la première et la deuxième couche recouvrant respectivement de 25 à 60% de la surface de la première et de la deuxième électrodes.

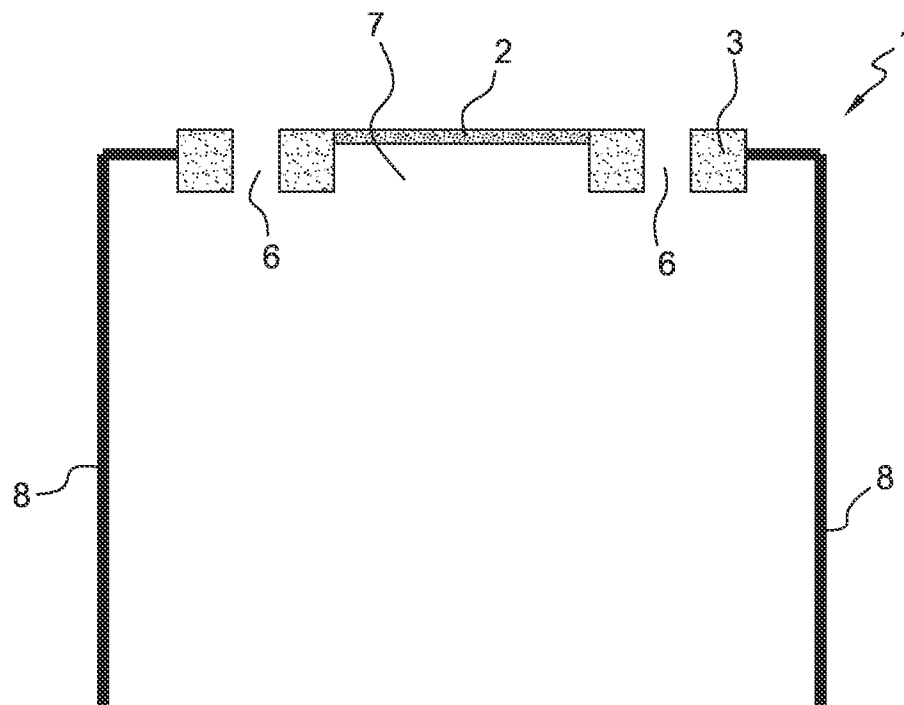
25 **12.** Procédé d'analyse selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans lequel au moins la première électrode est une électrode à oxygène.

**13.** Procédé d'analyse selon la revendication 11, dans lequel les deux électrodes sont des électrodes à oxygène et le gaz réactif est de l'air.

1/7

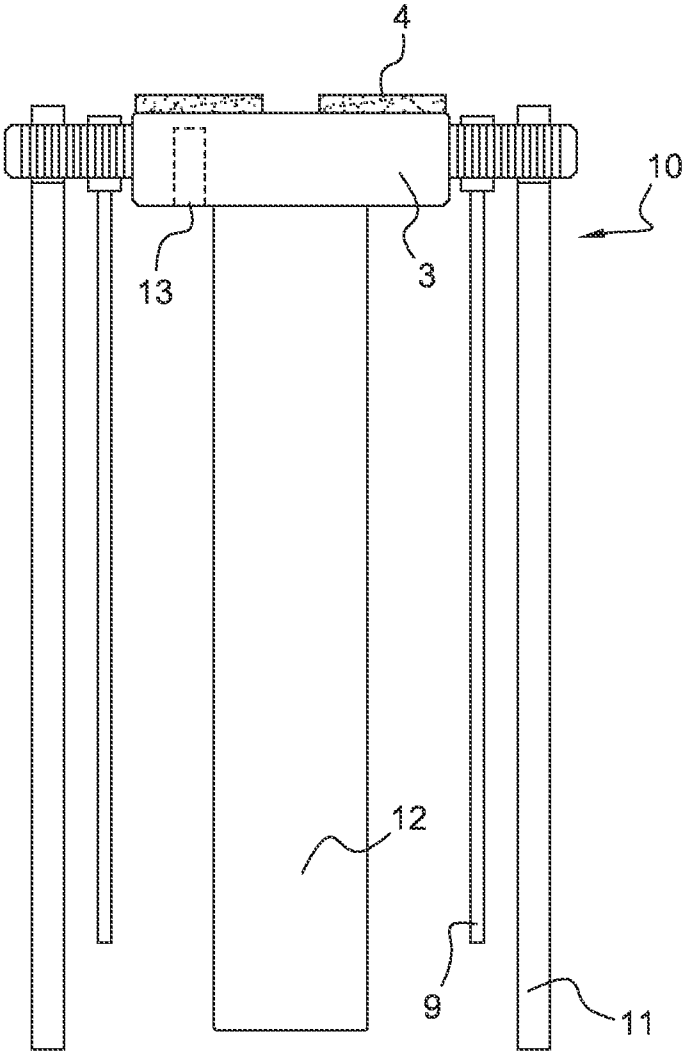
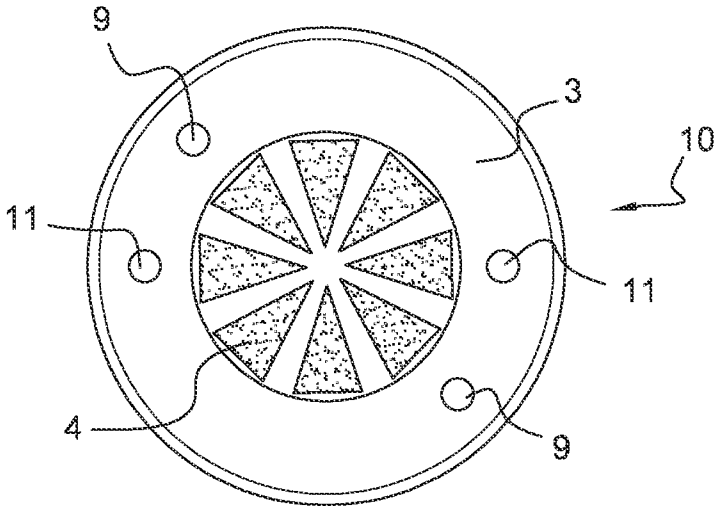


**Fig. 1a**



**Fig. 1b**

**Fig. 2a**



**Fig. 2b**

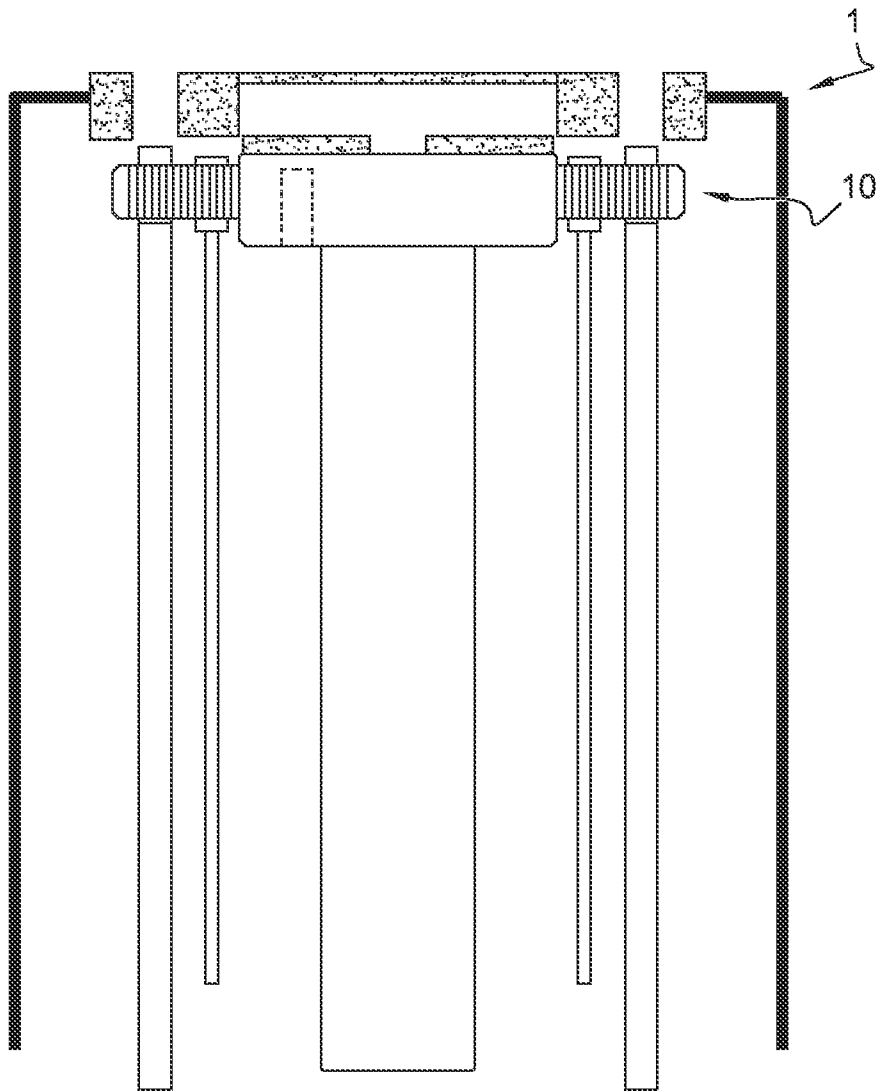
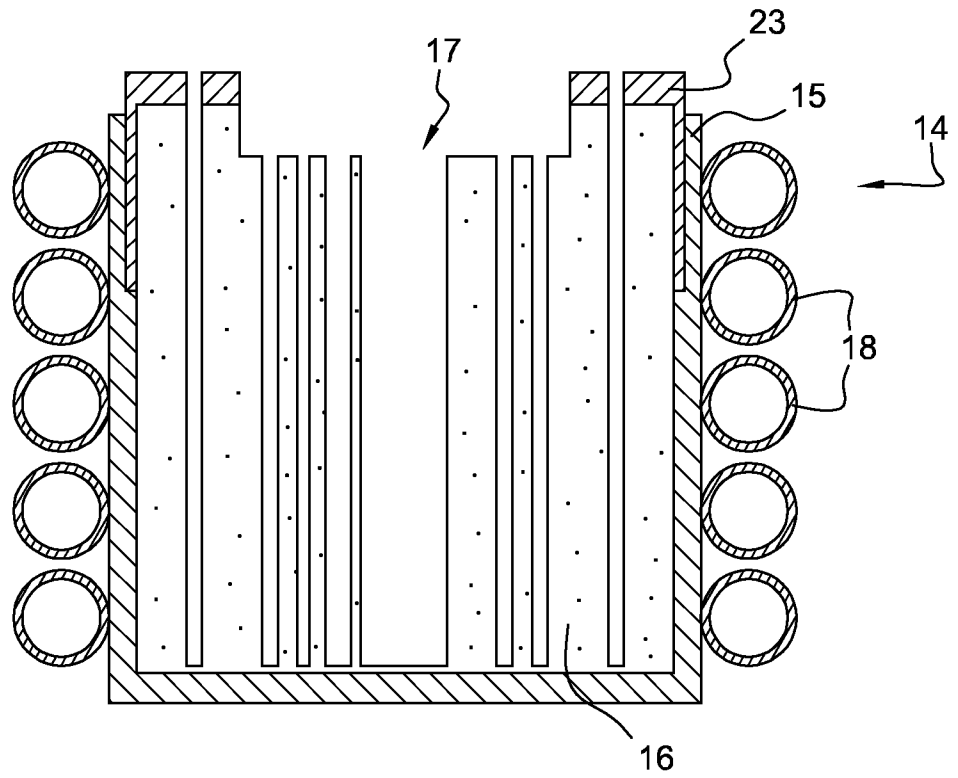


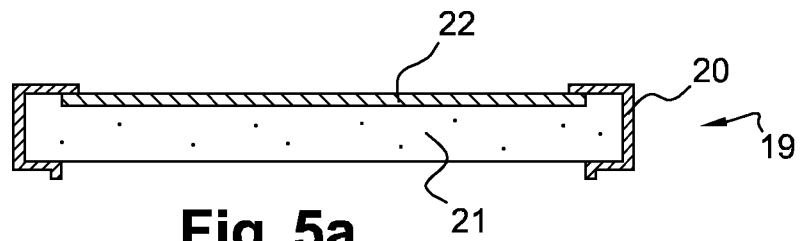
Fig. 3

4 / 7

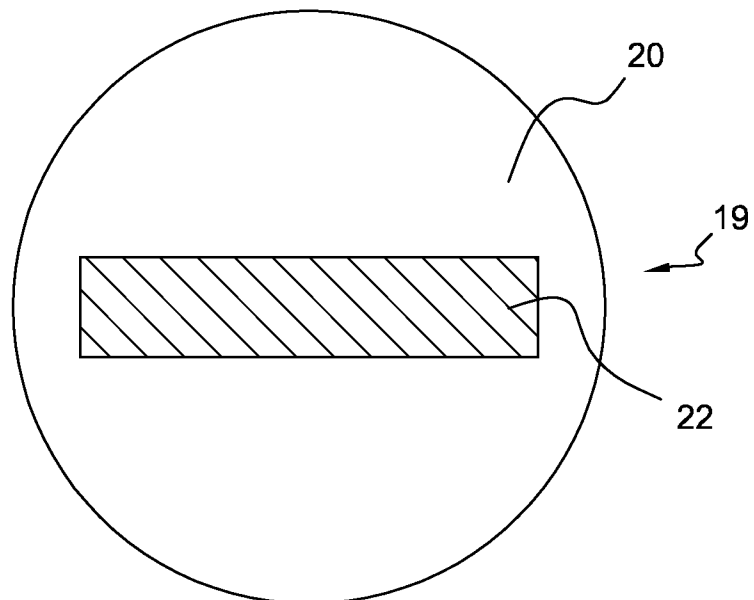
**Fig. 4**



**Fig. 5a**



**Fig. 5b**



5 / 7

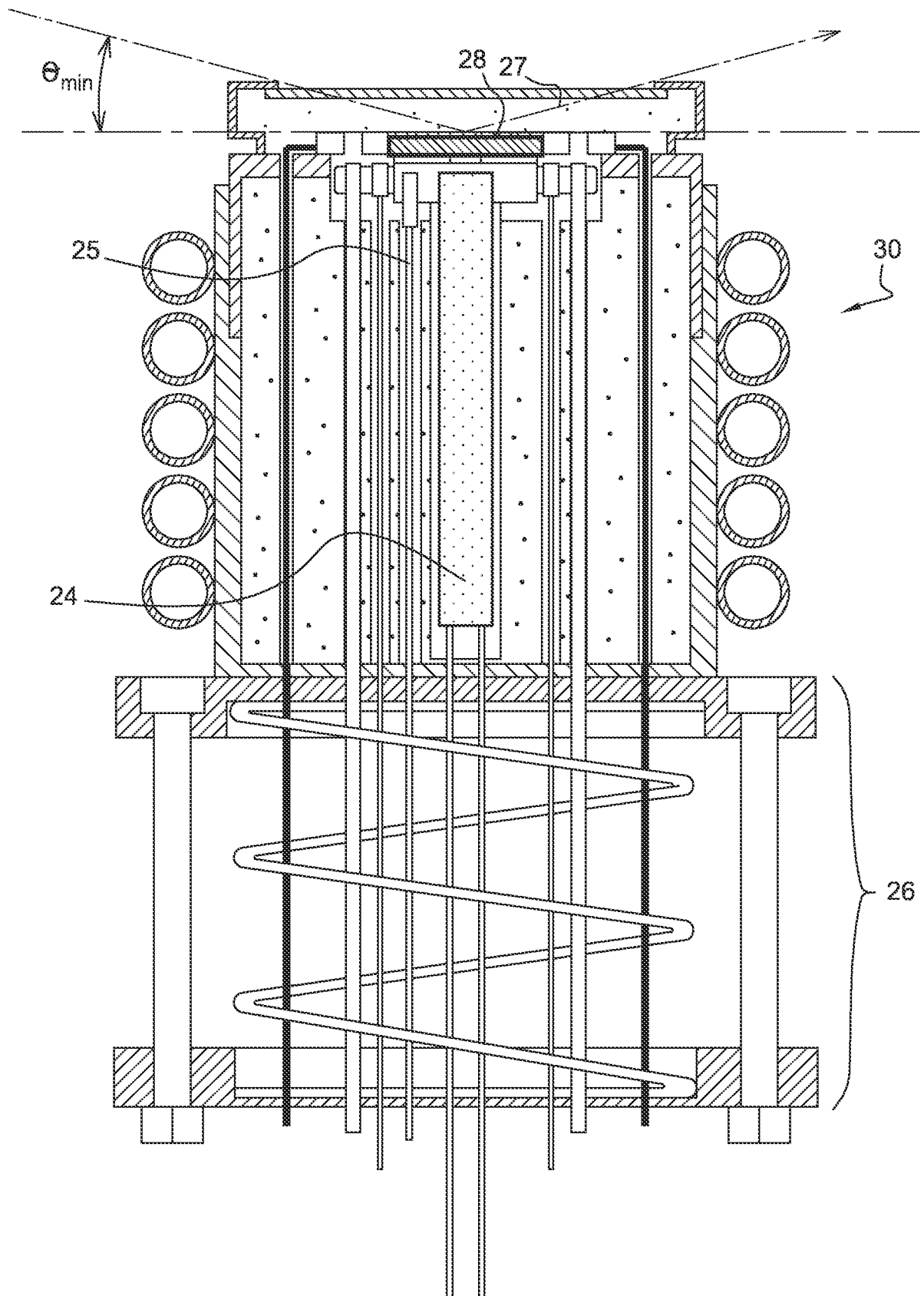


Fig. 6

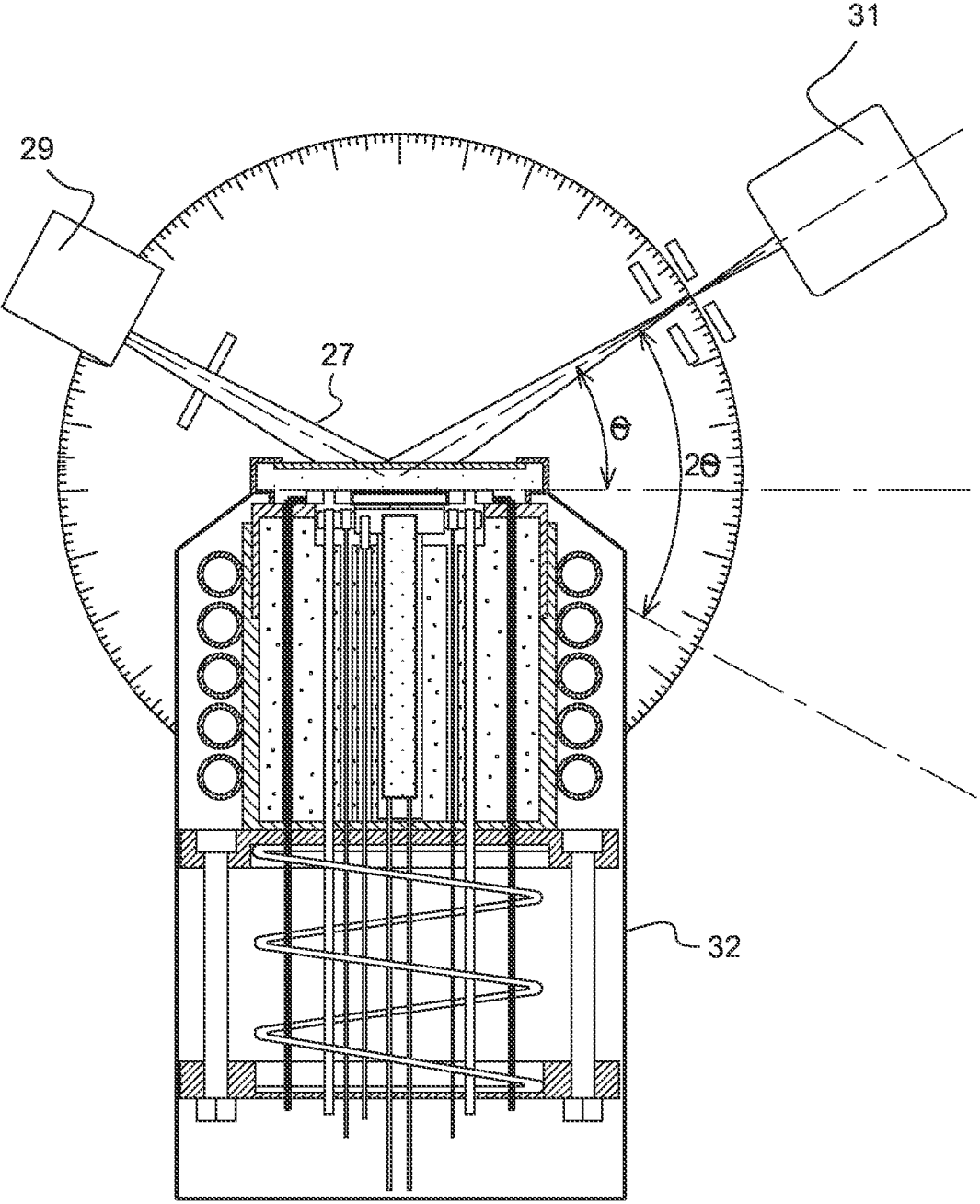


Fig. 7

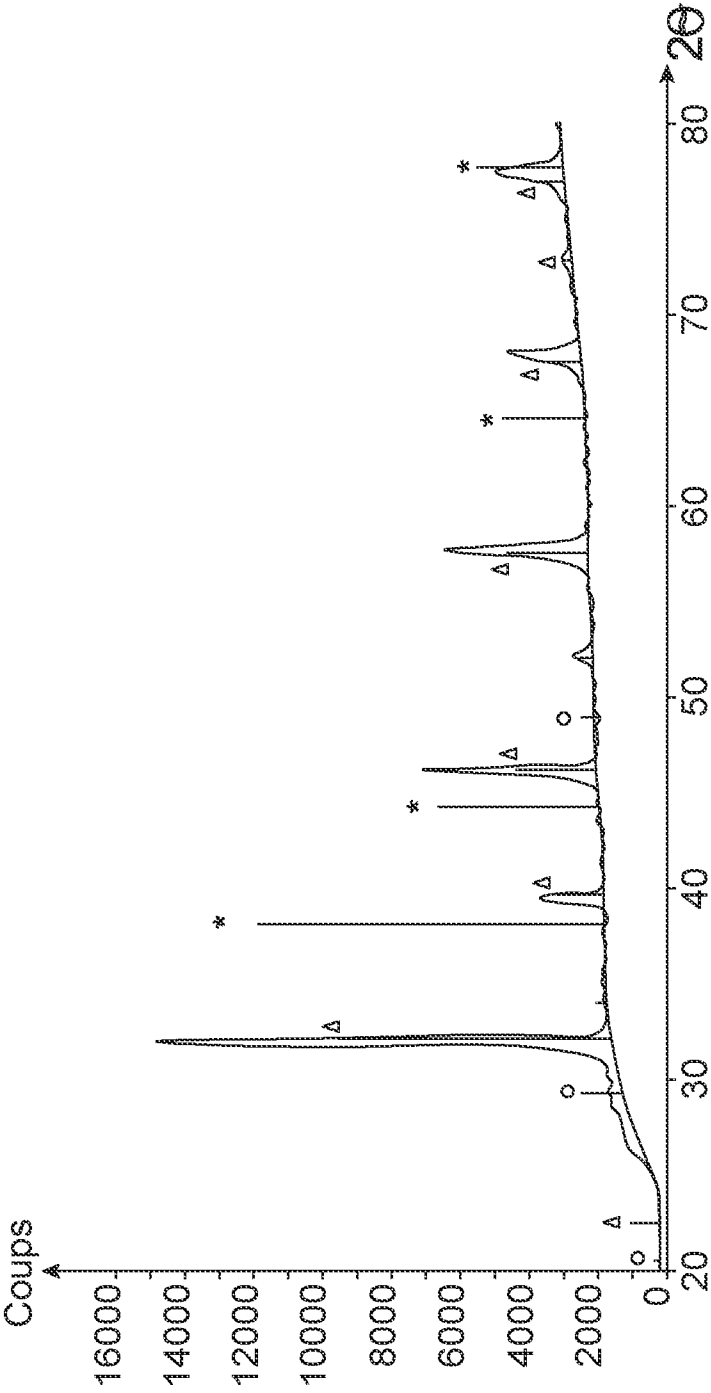


Fig. 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2018/050782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. G01N23/20033  
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)  
G01N

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2016 162587 A (UNIV OF ELECTRO-COMMUNICATIONS)<br>5 September 2016 (2016-09-05)                                                                                     | 1-9                   |
| A         | paragraphs [0002], [0003]<br>paragraph [0006]<br>paragraphs [0021] - [0026], [0032], [0033]; figure 1<br>paragraph [0043]<br>paragraphs [0034], [0036], [0038], [0039] | 10-13                 |
| Y         | -----<br>US 5 848 122 A (KURTZ DAVID S [US])<br>8 December 1998 (1998-12-08)                                                                                           | 1-9                   |
| A         | column 4, line 43 - column 5, line 49;<br>figure 1<br>column 6, line 61 - column 7, line 42<br>-----<br>-/--                                                           | 10-13                 |



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 application or patent 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

31 May 2018

Date of mailing of the international search report

11/06/2018

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

Marzocchi, Olaf

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/050782

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                  |                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No. |
| A                                                    | FR 3 030 892 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE<br>ATOMIQUE [FR]) 24 June 2016 (2016-06-24)<br>the whole document<br>----- | 1-13                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050782

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| JP 2016162587                             | A                   | 05-09-2016                 | NONE                        |
| -----                                     |                     |                            |                             |
| US 5848122                                | A                   | 08-12-1998                 | NONE                        |
| -----                                     |                     |                            |                             |
| FR 3030892                                | A1                  | 24-06-2016                 | EP 3235043 A1 25-10-2017    |
|                                           |                     |                            | FR 3030892 A1 24-06-2016    |
|                                           |                     |                            | US 2017365873 A1 21-12-2017 |
|                                           |                     |                            | WO 2016096793 A1 23-06-2016 |
| -----                                     |                     |                            |                             |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050782

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. G01N23/20033  
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)  
G01N

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                      | no. des revendications visées |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Y          | JP 2016 162587 A (UNIV OF ELECTRO-COMMUNICATIONS)<br>5 septembre 2016 (2016-09-05)                                                                                  | 1-9                           |
| A          | alinéas [0002], [0003]<br>alinéa [0006]<br>alinéas [0021] - [0026], [0032], [0033];<br>figure 1<br>alinéa [0043]<br>alinéas [0034], [0036], [0038], [0039]<br>----- | 10-13                         |
| Y          | US 5 848 122 A (KURTZ DAVID S [US])<br>8 décembre 1998 (1998-12-08)                                                                                                 | 1-9                           |
| A          | colonne 4, ligne 43 - colonne 5, ligne 49;<br>figure 1<br>colonne 6, ligne 61 - colonne 7, ligne 42<br>-----                                                        | 10-13                         |
| A          | FR 3 030 892 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 juin 2016 (2016-06-24)<br>le document en entier<br>-----                                                    | 1-13                          |



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

31 mai 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/06/2018

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

Marzocchi, Olaf

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050782

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication      |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|
| JP 2016162587                                   | A                      | 05-09-2016                              | AUCUN                       |
| US 5848122                                      | A                      | 08-12-1998                              | AUCUN                       |
| FR 3030892                                      | A1                     | 24-06-2016                              | EP 3235043 A1 25-10-2017    |
|                                                 |                        |                                         | FR 3030892 A1 24-06-2016    |
|                                                 |                        |                                         | US 2017365873 A1 21-12-2017 |
|                                                 |                        |                                         | WO 2016096793 A1 23-06-2016 |