

(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
29 juin 2006 (29.06.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/067301 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 8/10 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/003118

(22) Date de dépôt international :
13 décembre 2005 (13.12.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0413588 20 décembre 2004 (20.12.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **HUET,
Stéphanie** [FR/FR]; Les Petits Plessis, F-45630 Beaulieu
sur Loire (FR). **DUCROS, Cédric** [FR/FR]; 19 quai de la
Graille, F-38000 Grenoble (FR). **SANCHETTE, Frédéric**
[FR/FR]; Route de Biliou, Le Vernay, F-38620 Montferrat
(FR). **PIET, Gérard** [FR/FR]; 19, rue du Planchamp,
F-38830 Saint Pierre d'Allevard (FR).

(74) Mandataires : **HECKE, Gérard** etc.; Cabinet Hecke,
WTC Europole, 5, place Robert Schuman, B.P. 1537,
F-38025 Grenoble Cedex 1 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A SOLID OXIDE FUEL CELL IN THE FORM OF THIN FILMS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE SOUS FORME DE COUCHES
MINCES

(57) Abstract: The invention concerns a solid oxide fuel cell (SOFC) produced in the form of thin films, by depositing in particular
a dense solid electrolyte (1b), directly on a porous electrode (2), by electron beam-assisted physical vapour deposition. The tem-
perature at which the dense electrolyte is deposited ranges between 500 °C and 900 °C and the pressure ranges preferably between
5.10⁻⁵ and 7.10⁻⁴ Torr.

(57) Abrégé : Une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est réalisée sous forme de couches minces, en déposant notamment
un électrolyte solide dense (1b), directement sur une électrode poreuse (2), par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau
d'électrons. La température à laquelle le dépôt de l'électrolyte dense est réalisé est comprise entre 500°C et 900°C et la pression est,
de préférence, comprise entre 5.10⁻⁵ et 7.10⁻⁴ Torr.

WO 2006/067301 A1

Procédé de fabrication d'une pile à combustible à oxyde solide sous forme de couches minces.

5 Domaine technique de l'invention

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une pile à combustible à oxyde solide sous forme de couches minces comprenant au moins une étape de dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons d'un
10 électrolyte solide dense.

État de la technique

15 Les piles à combustible à oxyde solide, également appelées piles SOFC, sont généralement fabriquées sous forme de couches minces, en utilisant des techniques de la microélectronique. Les piles SOFC fabriquées sous forme de couches minces permettent, notamment, une amélioration des coûts de fabrication, d'efficacité et de densité d'énergie par rapport à d'autres
20 piles à combustibles.

Par ailleurs, les conditions de fonctionnement des piles SOFC imposent, un électrolyte solide ayant une conductivité ionique élevée pour permettre le passage des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode. Ainsi, l'électrolyte est,
25 généralement, réalisé sous forme d'un dépôt d'une couche mince en zircone dopée par de l'yttrium également notée YSZ, sur une des deux électrodes poreuses de la pile SOFC. Le fait de réaliser l'électrolyte solide sous forme d'une couche mince ayant une épaisseur comprise entre 1 et 100 μm réduit, en effet, la résistance ionique de l'électrolyte, lorsque la température de
30 fonctionnement de la pile SOFC est inférieure ou égale à 700°C.

De plus, l'électrolyte mince devant être parfaitement étanche aux gaz d'électrodes, le procédé de dépôt utilisé est généralement adapté de manière à obtenir une couche mince la plus dense possible. Ainsi, pour améliorer la densité de l'électrolyte, certains ont tenté de réaliser un recuit à haute température (1300°C à 1500°C) après dépôt. Cependant, cette étape de recuit peut provoquer des fissures dans les couches minces déposées et générer une différence de coefficients thermiques entre l'électrolyte et l'électrode sur laquelle il est déposé. Or, l'électrolyte doit conserver un coefficient de dilatation thermique compatible à ceux des autres constituants de la pile SOFC.

A titre d'exemple, le brevet US5741406 décrit un procédé de dépôt physique en phase vapeur d'un film électrolyte dense en YSZ, sur une électrode poreuse en manganite de lanthane dopé au strontium (LSM ou "Lanthanum Strontium Manganite"). Ainsi, un film de YSZ est déposé, par pulvérisation cathodique, sur une électrode en LSM disposée sur un support en nickel. Le support en nickel est maintenu à un potentiel négatif continu et à une température de 450°C. Le dépôt est réalisé par pulvérisation d'une cible composite comprenant du zirconium et de l'yttrium et ayant un diamètre de 5 centimètres, dans un mélange d'argon et d'oxygène. La pression totale dans l'enceinte, lors du dépôt, est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$ Torr, avec une pression partielle en oxygène de $0,2 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Bien que permettant d'obtenir des couches minces denses, le procédé de pulvérisation cathodique présente, cependant, l'inconvénient d'avoir une vitesse de dépôt faible, de l'ordre de 0,15 à 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$. De plus, la qualité du dépôt obtenu par pulvérisation cathodique dépend de la morphologie du support sur lequel il est réalisé. Ainsi, une couche mince électrolyte dense, déposée par pulvérisation cathodique sur une électrode poreuse et non polie est rugueuse et elle présente les mêmes défauts que l'électrode sur laquelle elle est déposée, notamment des trous ou des craquelures.

Pour remédier à ce problème, le brevet US6007683 propose de réaliser un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'une couche mince intermédiaire lisse en YSZ, sur une électrode poreuse en nickel et en YSZ, avant que
5 l'électrolyte dense en YSZ ne soit déposé par pulvérisation cathodique. Cette solution n'est, cependant, pas satisfaisante dans la mesure où le dépôt chimique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique ont toujours des vitesses de dépôt relativement faibles. De plus, l'élaboration d'un électrolyte en couche mince par un tel procédé s'avère être complexe à mettre en
10 œuvre.

Il a déjà été proposé à titre expérimental de réaliser un électrolyte dense par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons. Ainsi, le document EP-A-1403954 propose de réaliser une couche en YSZ d'une
15 épaisseur de 6µm par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons et de la plaquer ensuite sur une couche d'électrode à faible porosité.

L'article « Preparation of thin film zirconia cells » de Michibata et al.
20 (Extended abstracts, Electrochemical Society. Princeton, New Jersey, Vol 87-2, pages 268-269) mentionne la réalisation de films en zircone stabilisée sur un support recouvert d'un film en oxyde de nickel. Le film en zircone stabilisée est, alors, réalisé en évaporant avec un faisceau d'électrons, à une température de 250°C, du zirconium et de l'yttrium à la surface du film en
25 oxyde de nickel, puis en oxydant le dépôt de zirconium et d'yttrium à une température de 700°C pendant une heure de manière à obtenir la zircone stabilisée.

Objet de l'invention

L'invention a pour but un procédé de fabrication d'une pile à combustible à oxyde solide sous forme de couches minces remédiant aux inconvénients de l'art antérieur.

Plus particulièrement, l'invention a pour but d'obtenir, de manière simple et rapide, une pile à combustible à oxyde solide présentant, lors de son fonctionnement, des risques réduits de déformation thermo-mécaniques de l'électrolyte dense et une durée de vie accrue, tout en ayant une excellente interface entre l'électrolyte dense et l'électrode poreuse sur laquelle l'électrolyte est déposé.

Selon l'invention, ce but est atteint par les revendications annexées.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

Les figures 1 et 2 représentent, respectivement des premier et second clichés obtenus par microscopie électronique à balayage d'un électrolyte solide dense en YSZ déposé par pulvérisation cathodique sur une anode poreuse en cermet NiO:YSZ.

Les figures 3 et 4 représentent respectivement des premier et second clichés obtenus par microscopie électronique à balayage d'un électrolyte solide dense en YSZ déposé par EB-PVD sur une anode poreuse en cermet NiO:YSZ.

Description de modes particuliers de réalisation

Une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est réalisée sous forme de couches minces, en déposant notamment un électrolyte solide dense, directement sur une électrode poreuse, par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons.

Par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons, également appelé dépôt EB-PVD ("Electron Beam Physical Vapor Deposition"), on entend un dépôt obtenu par évaporation ou par sublimation d'un matériau contenu dans un creuset sous vide et chauffé à haute température à l'aide d'un faisceau d'électrons. Le matériau évaporé ou sublimé se dépose, alors, par condensation sur l'électrode poreuse, sous forme d'une couche mince formant un électrolyte solide. La couche mince a, de préférence, une épaisseur comprise entre 1 et 100 micromètres. L'électrode poreuse peut être disposée sur un support fixe ou en rotation et la distance entre le creuset et le support est, par exemple, de 29 centimètres et elle peut être ajustée.

La température à laquelle le dépôt de l'électrolyte dense est réalisé, est déterminée de manière à obtenir un électrolyte dense et donc étanche aux gaz d'électrodes. Elle est comprise entre 500°C et 900°C. Le choix d'une telle fourchette de températures pour la température de dépôt de l'électrolyte dense permet également de réaliser l'électrolyte dense à une température proche de la température de fonctionnement de la pile SOFC (500°C-900°C). Ceci permet en effet de réduire les risques de déformation thermo-mécaniques de l'électrolyte dense formé sur l'électrode poreuse, lors du fonctionnement de la pile SOFC et donc d'accroître la durée de vie de la pile SOFC. Le dépôt de l'électrolyte dense est, de préférence, réalisé à une pression comprise entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $7 \cdot 10^{-4}$ Torr, en présence d'oxygène.

Une étape supplémentaire de traitement par faisceau d'électrons pulsé peut, également, être réalisée, après le dépôt de l'électrolyte dense sur l'électrode poreuse, de manière à améliorer la densification et l'étanchéité de l'électrolyte solide. L'intensité et la durée d'impulsion du faisceau d'électrons
5 utilisé lors de cette étape supplémentaire sont, alors, déterminées de manière à ajuster la densité et l'étanchéité aux gaz d'électrodes de l'électrolyte dense.

L'électrolyte solide dense est, de préférence, constitué par un matériau
10 céramique à base d'oxyde et comprenant au moins un agent dopant. Plus particulièrement, l'électrolyte solide dense est constitué par un matériau céramique choisi parmi :

- la zircone dopée par au moins un élément chimique choisi parmi l'yttrium, le scandium et l'ytterbium,
- 15 - la cérine dopée par au moins un élément chimique choisi parmi le gadolinium et le samarium
- et leurs mélanges.

Par ailleurs, l'électrolyte solide dense peut être déposé sur une électrode
20 poreuse formant indifféremment l'anode ou la cathode de la pile à combustible à oxyde solide. De plus, l'électrode poreuse sur laquelle est déposé l'électrolyte solide dense peut être réalisée par tout type de méthode connue.

25 Lorsque l'électrode poreuse forme la cathode de la pile SOFC, elle est, de préférence, constituée par un matériau choisi parmi :

- le manganite de lanthane dopée par au moins un élément chimique choisi parmi le strontium, le calcium et le fer,
- le cobaltate de lanthane dopé par le strontium,
- 30 - et leurs mélanges.

Lorsque l'électrode poreuse forme l'anode, elle est, de préférence, constituée par un matériau choisi parmi :

- un cermet (matériau composite céramique-métal) de nickel et de zircone dopée par au moins un élément chimique choisi parmi l'yttrium, le scandium et l'ytterbium,
- un cermet de nickel et de cériine dopée par au moins un élément chimique choisi parmi le gadolinium et le samarium,
- la zircone stabilisée à l'yttrium et dopée par un oxyde de titane,
- la manganite de lanthane dopée par du strontium
- et leurs mélanges.

A titre d'exemple, deux électrolytes denses d'une épaisseur de 6,5µm ont été déposés, respectivement par dépôt EB-PVD et par pulvérisation cathodique, sur des anodes poreuses. Les électrolytes denses sont en zircone dopée par l'yttrium (YSZ) tandis que les anodes sont en cermet de nickel et de zircone dopée par l'yttrium (NiO:YSZ).

Le dépôt d'YSZ par EB-PVD est réalisé dans une enceinte de dépôt EB-PVD comportant un support en nickel sur lequel est disposée une électrode poreuse en NiO:YSZ et un creuset comprenant de la zircone et de l'yttrium. Le creuset et le support en nickel sont espacés d'une distance de l'ordre de 29 centimètres. La pression totale dans l'enceinte, lors du dépôt, est comprise entre 5.10^{-5} Torr et 7.10^{-4} Torr, avec un débit d'oxygène de l'ordre de 4 à 20 cm³/mn. La température de dépôt est comprise entre 500 et 900°C et le faisceau d'électrons permettant d'évaporer le matériau contenu dans le creuset a une puissance de 10 keV.

Le dépôt d'YSZ par pulvérisation cathodique est réalisé de manière connue, notamment du brevet US5741406.

Des clichés par microscope électronique à balayage après dépôt ont été réalisés. Ainsi, les figures 1 et 3 illustrent, en coupe, les électrolytes 1a et 1b en YSZ, déposés respectivement par pulvérisation cathodique et par EB-PVD sur une électrode 2 en NiO:YSZ. L'état de surface des électrolytes 1a et 1b est illustré, respectivement aux figures 2 et 4.

La comparaison des figures 1 et 3 montre que le dépôt EB-PVD permet d'obtenir un électrolyte solide 1b, dense et d'une épaisseur uniforme tandis que, bien qu'étant peu poreux, l'électrolyte 1a obtenu par pulvérisation cathodique est d'épaisseur irrégulière. De plus, l'interface 3 entre l'électrolyte solide 1b obtenu par EB-PVD et l'électrode poreuse est plus nette que celle entre l'électrolyte solide 1a obtenu par pulvérisation cathodique et l'électrode poreuse 2. Ainsi, le dépôt EB-PVD permet une meilleure adhérence de l'électrolyte sur l'électrode poreuse que le dépôt par pulvérisation cathodique.

Contrairement à l'art antérieur, il est, donc possible de déposer un électrolyte solide dense directement sur une électrode poreuse, sans réaliser une étape préliminaire de préparation de surface de l'électrode poreuse, ladite étape préliminaire étant destinée, dans le cas d'un dépôt par pulvérisation cathodique, à améliorer la morphologie de l'électrode poreuse et donc l'adhérence de l'électrolyte sur l'électrode. De plus, le dépôt EB-PVD permet de déposer un électrolyte solide, ayant une épaisseur de l'ordre du micromètre, ce qui réduit les pertes ohmiques et la température de fonctionnement de la pile SOFC.

Par ailleurs, comme illustré aux figures 2 et 4, l'électrolyte solide dense 1b obtenu par dépôt EB-PVD présente un très bon aspect de surface, relativement lisse notamment par rapport à l'électrolyte solide dense 1a déposé par pulvérisation cathodique.

Cet état de surface amélioré permet d'assurer un bon empilement des différents éléments constitutifs de la pile SOFC. Il permet, notamment, de pouvoir déposer, avec une adhérence améliorée, une électrode supplémentaire sur l'électrolyte dense. A titre d'exemple, après le dépôt EB-PVD de l'électrolyte dense en YSZ sur l'anode poreuse en NiO:YSZ, une cathode poreuse en LSM peut être déposée sur l'électrolyte dense en YSZ, de manière à former un empilement Anode-Electrolyte-Cathode formant la pile SOFC.

L'anode et la cathode, formant les électrodes poreuses, peuvent également être déposées par dépôt EB-PVD, car le procédé de dépôt EB-PVD permet de déposer des couches minces présentant tout type de morphologie, c'est-à-dire des couches minces denses ou des couches minces poreuses. Le dépôt de couches minces poreuses est, de préférence, réalisé à une température relativement basse et à une pression supérieure ou égale à 10^{-3} Torr. La température de dépôt des couches minces poreuses est, de préférence, comprise entre la température ambiante et 500°C.

Il est alors possible de réaliser une pile SOFC en continu, avec un procédé de dépôt commun aux électrodes poreuses et à l'électrolyte dense, ce qui facilite la mise en œuvre du procédé de fabrication d'une pile SOFC. Par ailleurs, le dépôt EB-PVD présente des vitesses de dépôt supérieures à celles des procédés de dépôt usuellement utilisés et les épaisseurs des couches minces formées par dépôt EB-PVD sont uniformes et facilement contrôlables.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pile à combustible à oxyde solide sous
5 forme de couches minces comprenant au moins une étape de dépôt
physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons d'un électrolyte
solide dense (1b), procédé caractérisé en ce que l'étape de dépôt physique
en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons est réalisée directement sur
une électrode poreuse (2), à une température comprise entre 500°C et
10 900°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de dépôt
physique en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons est réalisée à
une pression comprise entre $5 \cdot 10^{-5}$ Torr et $7 \cdot 10^{-4}$ Torr.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que
l'électrolyte solide dense (1b) est constitué par un matériau céramique à
base d'oxyde et comprenant au moins un agent dopant.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau
céramique est choisi parmi :

- la zircone dopée par au moins un élément chimique choisi parmi l'yttrium,
le scandium et l'ytterbium,
- la cérine dopée par au moins un élément chimique choisi parmi le
25 gadolinium et le samarium
- et leurs mélanges.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en
ce que l'électrode poreuse (2) formant une cathode est constituée par un
30 matériau choisi parmi:

- le manganite de lanthane dopée par au moins un élément chimique choisi parmi le strontium, le calcium et le fer,
- le cobaltate de lanthane dopé par le strontium,
- et leurs mélanges.

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'électrode poreuse (2) formant une anode est constituée par un matériau choisi parmi :

10

- un cermet de nickel et de zircone dopée par au moins un élément chimique choisi parmi l'yttrium, le scandium et l'ytterbium,
- un cermet de nickel et de cérine dopée par au moins un élément chimique choisi parmi le gadolinium et le samarium,
- la zircone stabilisée à l'yttrium et dopée par un oxyde de titane,
- la manganite de lanthane dopée par du strontium

15

- et leurs mélanges.

20

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une étape supplémentaire de traitement par faisceau d'électrons pulsé est réalisée après l'étape de dépôt de l'électrolyte solide dense sur l'électrode.

25

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une électrode supplémentaire est déposée sur l'électrolyte solide dense (1b) par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceaux d'électrons.

1/2

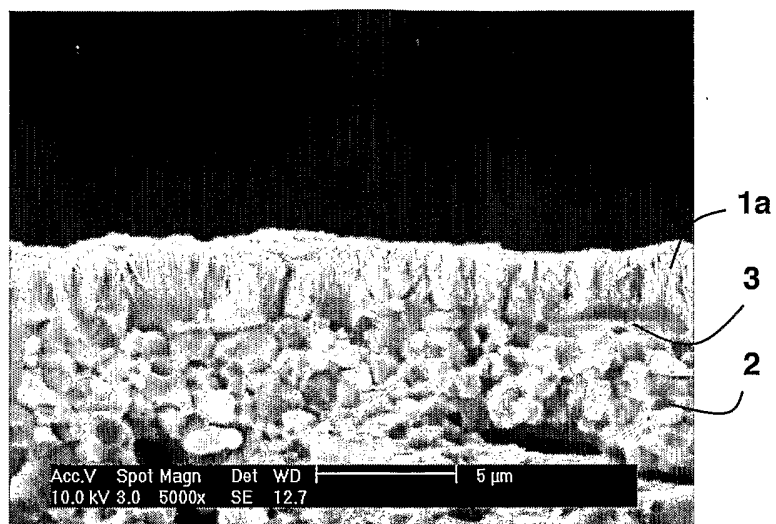


Fig. 1

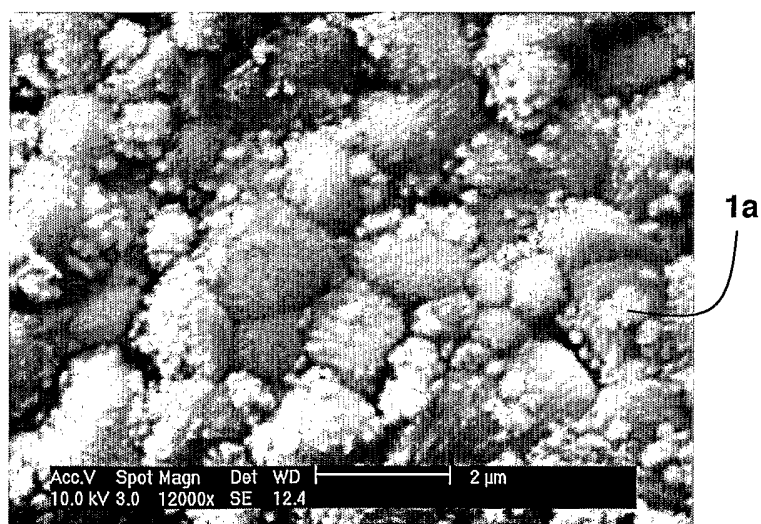


Fig. 2

2/2

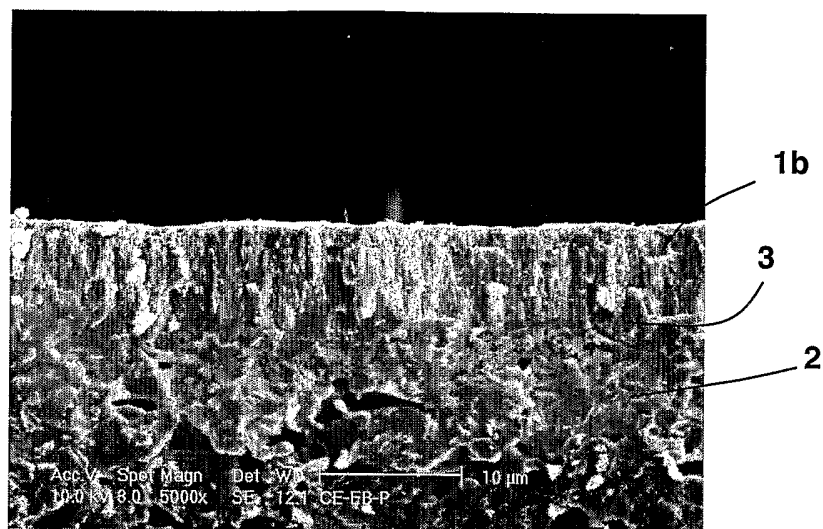


Fig. 3

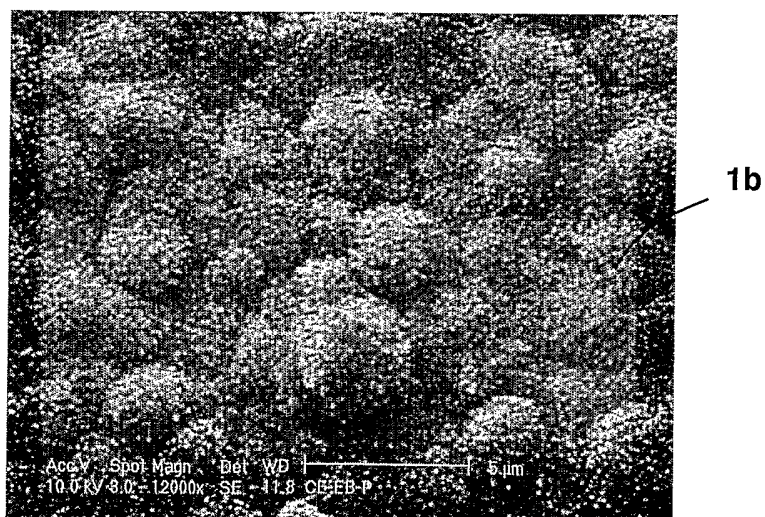


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2005/003118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/12 C23C14/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M C23C

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

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

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, 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	EP 1 403 954 A (NISSAN MOTOR CO., LTD) 31 March 2004 (2004-03-31) page 5, paragraphs 30,31,35,36 - page 8, paragraph 81-83 page 9, lines 29-32	1-8
Y	US 2004/229031 A1 (GELL MAURICE ET AL) 18 November 2004 (2004-11-18) page 6, paragraphs 70,73 ----- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2006

Date of mailing of the international search report

04/04/2006

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

Boussard, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2005/003118

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WILL J ET AL: "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 131, no. 1-2, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 79-96, XP004222614 ISSN: 0167-2738 page 79, paragraph 1 - page 86, paragraph 2.2.3.1 page 93; table 1	1-4,7,8
Y	US 2004/018303 A1 (BRUCE ROBERT WILLIAM ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) page 1, paragraphs 4,6,8	1-6
Y	STRAUSS D ET AL: "OXIDE SCALE GROWTH ON MCRAZY BOND COATINGS AFTER PULSED ELECTRON BEAM TREATMENT AND DEPOSITION OF EBPVD-TBC" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 135, no. 2/3, 2001, pages 196-201, XP001148282 ISSN: 0257-8972 page 196, paragraph 1 - page 197	7
Y	US 2004/048128 A1 (JANKOWSKI ALAN F ET AL) 11 March 2004 (2004-03-11) page 2, paragraph 28 - page 3, paragraph 29 page 6, paragraph 42	8
A	MICHIBATA H ET AL: "PREPARATION OF THIN FILM ZIRCONIA CELLS" EXTENDED ABSTRACTS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. PRINCETON, NEW JERSEY, US, vol. 87-2, 18 October 1987 (1987-10-18), pages 268-269, XP000115062 ISSN: 0160-4619 the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/003118

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1403954	A	31-03-2004	JP 2004119108 A US 2004058228 A1	15-04-2004 25-03-2004
US 2004229031	A1	18-11-2004	NONE	
US 2004018303	A1	29-01-2004	DE 60000717 D1 DE 60000717 T2 EP 1123422 A1 JP 2003522294 T WO 0111108 A1	12-12-2002 02-10-2003 16-08-2001 22-07-2003 15-02-2001
US 2004048128	A1	11-03-2004	AU 4970300 A WO 0045457 A2 US 2003039874 A1 US 2003138685 A1 US 2004043273 A1	18-08-2000 03-08-2000 27-02-2003 24-07-2003 04-03-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003118

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 H01M8/12 C23C14/08

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 H01M C23C

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, INSPEC, COMPENDEX, 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	EP 1 403 954 A (NISSAN MOTOR CO., LTD) 31 mars 2004 (2004-03-31) page 5, alinéas 30,31,35,36 - page 8, alinéa 81-83 page 9, ligne 29-32	1-8
Y	US 2004/229031 A1 (GELL MAURICE ET AL) 18 novembre 2004 (2004-11-18) page 6, alinéas 70,73	1-8
	----- -/--	

☒ 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

29 mars 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/04/2006

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

Boussard, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003118

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WILL J ET AL: "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 131, no. 1-2, 1 juin 2000 (2000-06-01), pages 79-96, XP004222614 ISSN: 0167-2738 page 79, alinéa 1 - page 86, alinéa 2.2.3.1 page 93; tableau 1	1-4,7,8
Y	US 2004/018303 A1 (BRUCE ROBERT WILLIAM ET AL) 29 janvier 2004 (2004-01-29) page 1, alinéas 4,6,8	1-6
Y	STRAUSS D ET AL: "OXIDE SCALE GROWTH ON MCRAZY BOND COATINGS AFTER PULSED ELECTRON BEAM TREATMENT AND DEPOSITION OF EBPVD-TBC" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 135, no. 2/3, 2001, pages 196-201, XP001148282 ISSN: 0257-8972 page 196, alinéa 1 - page 197	7
Y	US 2004/048128 A1 (JANKOWSKI ALAN F ET AL) 11 mars 2004 (2004-03-11) page 2, alinéa 28 - page 3, alinéa 29 page 6, alinéa 42	8
A	MICHIBATA H ET AL: "PREPARATION OF THIN FILM ZIRCONIA CELLS" EXTENDED ABSTRACTS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. PRINCETON, NEW JERSEY, US, vol. 87-2, 18 octobre 1987 (1987-10-18), pages 268-269, XP000115062 ISSN: 0160-4619 le document en entier	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003118

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1403954	A	31-03-2004	JP 2004119108 A	15-04-2004
			US 2004058228 A1	25-03-2004
US 2004229031	A1	18-11-2004	AUCUN	
US 2004018303	A1	29-01-2004	DE 60000717 D1	12-12-2002
			DE 60000717 T2	02-10-2003
			EP 1123422 A1	16-08-2001
			JP 2003522294 T	22-07-2003
			WO 0111108 A1	15-02-2001
US 2004048128	A1	11-03-2004	AU 4970300 A	18-08-2000
			WO 0045457 A2	03-08-2000
			US 2003039874 A1	27-02-2003
			US 2003138685 A1	24-07-2003
			US 2004043273 A1	04-03-2004