

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 juillet 2009 (16.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/087332 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/01 (2006.01) **H01M 8/12** (2006.01)
C04B 35/653 (2006.01)

(74) Mandataire : **SARTORIUS, Jérôme**; Nony & Associés,
3, rue de Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/052399

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2008 (22.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0760240 21 décembre 2007 (21.12.2007) 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; Les Miroirs, 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LEVY, Caroline** [FR/FR]; 15, rue du Beaumont, F-34070 Montpellier (FR). **MARLIN, Samuel** [FR/FR]; 123, rue des Romarins, F-13750 Plan d'Orgon (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD FOR MAKING A MOLTEN PRODUCT CONTAINING LANTHANUM AND MANGANESE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN PRODUIT FONDU A BASE DE LANTHANE ET DE MANGANESE

(57) Abstract: The invention relates to a molten product containing : - the lanthanum element (La); - optionally a (Ln) element selected from the group comprising praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu), yttrium (Y) and mixtures thereof, and optionally the cerium element (Ce); - a Qa element selected from the group comprising calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba) and mixtures thereof; - the manganese element (Mg); - a Qb element selected from the group comprising magnesium (Mg), nickel (Ni), chromium (Cr), aluminium (Al), iron (Fe), cobalt (Co), titanium (Ti), tin (Sn), tantalum (Ta), indium (In), niobium (Nb) and mixtures thereof; - the oxygen element (O).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un produit fondu comportant : l'élément lanthane (La); optionnellement un élément (Ln) choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges; optionnellement l'élément cérium (Ce); un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et leurs mélanges; l'élément manganèse (Mn); un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges; l'élément oxygène (O).

WO 2009/087332 A2

Procédé de fabrication d'un produit fondu à base de lanthane et de manganèse

Domaine technique

- 5 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un produit comportant :
- l'élément lanthane (La),
 - optionnellement un élément Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euprimum (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges,
 - 10 - optionnellement l'élément cérium (Ce),
 - un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et leurs mélanges,
 - 15 - l'élément manganèse (Mn),
 - optionnellement un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges,
 - 20 - l'élément oxygène (O).

Dans la suite de la description, on appelle un tel produit « produit à base de lanthane et de manganèse ». L'invention concerne également un tel produit lorsqu'il est obtenu par fusion.

25 **Etat de la technique**

Les produits à base de lanthane et de manganèse sont notamment utilisés pour la fabrication de cathodes de piles à combustible à oxyde solide (SOFC ou « *Solid Oxide Fuel Cell* » en anglais), comme par exemple décrit dans US 4,562,124, EP 0 577 420, US 5,342,704, EP 0 639 866, US 5,686,198, US 5,916,700 ou US 6,492,051. Ces cathodes de piles SOFC sont généralement fabriquées par des procédés de synthèse par frittage en voie solide après une mise en forme par pressage.

Les poudres de produit à base de lanthane et de manganèse sont généralement également produites par des procédés de frittage en phase solide, comme par exemple décrit dans US 5,686,198.

5 Les poudres de produit à base de lanthane et de manganèse actuelles sont d'un coût élevé.

Il existe donc un besoin pour un nouveau procédé permettant de fabriquer à un coût réduit et en quantités industrielles des produits à base de lanthane et de manganèse.

10 Un but de l'invention est de satisfaire ce besoin.

Par ailleurs, dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) actuelles, chaque électrode est en général divisée en deux couches. Dans le cas particulier de la cathode, une première couche joue le rôle de collecteur de courant (CCL). Une des matières premières utilisées en tant que matériau de cathode dans la technologie SOFC
15 est une poudre de pérovskite de lanthane dopé – manganèse $((\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta})$.

La couche active dans la cathode (« cathode functional layer », CFL), située entre la couche CCL et l'électrolyte, doit permettre à la fois de fournir des électrons au système pour réduire l'oxygène de l'air en ions O^{2-} et transporter ces ions O^{2-} jusqu'à
20 l'électrolyte. Pour cela, la couche active CFL est en général composée d'un mélange d'un matériau conducteur ionique et d'un matériau conducteur électronique (pérovskite de lanthane dopé – manganèse $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$). Le contact entre les deux matériaux et l'air doit être optimal, c'est-à-dire que le nombre de points triples doit être maximal et il doit y avoir percolation des grains pour chaque matériau.

25 Les zircons dopées (zircone cubique stabilisée à l'oxyde d'yttrium, zircone cubique stabilisée au scandium, ...) sont couramment utilisées comme matériaux d'électrolyte ou dans la couche de cathode fonctionnelle.

Le contact entre la poudre de zircone dopée et la poudre de pérovskite de lanthane dopé – manganèse $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ est donc intime et le
30 nombre de points de contact entre ces deux poudres est élevé.

Or les pérovskites de lanthane dopé – manganèse $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ du matériau de cathode peuvent réagir avec la zircone dopée de l'électrolyte ou de la couche de cathode fonctionnelle pour former de nouvelles phases à leur interface, en particulier :

- une phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, notamment quand, dans la formule du pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$, $(1-w-x-y)$ est inférieur à 0,4, voire inférieur à 0,3 et/ou
- des phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, a, b et c étant des nombres entiers et/ou
- des phases de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ avec d, f, h étant des nombres réels strictement positifs, et e et g étant des nombres réels positifs ou nuls respectant la relation si $e = 0$ alors $g \neq 0$ et si $g=0$ alors $e \neq 0$.

10 La présence d'une phase pyrochlore diminue les performances de la pile.

Afin d'augmenter les performances des piles SOFC, il existe donc un besoin pour un pérovskite de lanthane dopé – manganèse $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$, apte à ne former qu'une faible quantité de phases de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ lorsqu'il est en contact avec une poudre de zircone dopée.

Un autre but de l'invention est de satisfaire ce besoin.

Résumé de l'invention

20 L'invention propose un procédé de fabrication (dit « procédé général ») comportant les étapes suivantes :

- a) mélange de matières premières apportant du lanthane, du manganèse, d'un élément Qa et optionnellement d'un élément Ln et/ou d'un élément Qb et/ou du cérium, et de préférence de l'oxygène, pour former une charge de départ,
 - l'élément Qa étant choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et leurs mélanges,
 - l'élément Ln étant choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euporium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges,
 - l'élément Qb étant choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le

cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges,

b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un bain de matière en fusion ;

5 c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion, les matières premières étant choisies de manière que, en appelant

La_p la teneur molaire en lanthane ;

Mn_p la teneur molaire en manganèse ;

Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;

10 Ce_p la teneur molaire en cérium ;

Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;

Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et en posant

15 $s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p)$,

$z = (Qb_p) / (Mn_p + Qb_p)$,

$w = (Ln_p) / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p)$,

$x = (Ce_p) / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p)$, et

$y = (Qa_p) / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p)$,

20 le produit solide obtenu à l'issue de l'étape c), dit « produit fondu », présente une composition chimique telle que,

$0 \leq w \leq 0,4$, et

$0 \leq x \leq 0,4$, et

$0,1 \leq y \leq 0,6$, et

25 $0 \leq z \leq 0,5$, et

$0,8 \leq s \leq 1,25$.

Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés de fusion classiques permettent ainsi de fabriquer, à partir d'un bain de matière en fusion, des produits fondus de différentes tailles, par exemple sous la forme de particules ou de
30 blocs, présentant des compositions avantageuses.

En outre, les inventeurs ont découvert que, de manière surprenante, ce procédé de fabrication par fusion permet d'obtenir, éventuellement après recuisson, des produits qui présentent un taux de pérovskite, notamment de pérovskite $(La_{(1-w-x-y)} Ln_w Ce_x Qa_y)_s (Mn_{(1-z)} Qb_z) O_{3-\delta}$, w, x, y, z et s étant des proportions molaires et δ correspondant à
35 la valeur nécessaire pour assurer l'électroneutralité. Ces produits peuvent ainsi

avantageusement être utilisés, par exemple, pour la fabrication de cathodes de piles à combustible à oxyde solide.

En outre, comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, un produit selon l'invention, lorsqu'il est en contact avec de la poudre de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, génère systématiquement moins de phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou de phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ que les produits de même composition chimique selon la technique antérieure, et en particulier que des produits frittés. Il est donc très bien adapté à la fabrication de cathodes de piles SOFC.

Un procédé de fabrication selon l'invention peut encore comporter encore une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles générales suivantes :

- Les éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et O représentent de préférence, en pourcentage massique, plus de 95 %, de préférence plus de 98,5 %, de préférence plus de 99 %, de préférence plus de 99,3%, voire plus de 99,6 % du produit solide obtenu à l'issue de l'étape c) ;

- Le complément à 100 % est de préférence constitué des impuretés ;

- De préférence, les impuretés sont tous les éléments autres que le lanthane, l'élément Ln, le cérium, le manganèse, l'élément Qa, l'élément Qb, l'élément oxygène et les combinaisons de ces éléments ;

- La charge de départ est adaptée de façon à ce qu'en fin d'étape c), la teneur massique en impuretés, exprimées sous forme d'oxydes, du produit fondu soit inférieure à 1,5 %, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence encore inférieure à 0,4%. De préférence encore,

$\text{SiO}_2 < 0,1\%$, de préférence $\text{SiO}_2 < 0,07\%$, de préférence $\text{SiO}_2 < 0,06\%$, et/ou

$\text{ZrO}_2 < 0,5\%$, de préférence $\text{ZrO}_2 < 0,1\%$, de préférence $\text{ZrO}_2 < 0,05\%$, et/ou

$\text{Na}_2\text{O} < 0,1\%$, de préférence $\text{Na}_2\text{O} < 0,07\%$, de préférence $\text{Na}_2\text{O} < 0,05\%$;

- Les matières premières sont choisies de façon qu'en fin d'étape c), le produit fondu présente une valeur du paramètre s comprise entre 0,85 et 1,15, de préférence comprise entre 0,90 et 1,10, de préférence entre 0,90 et 1,00, de préférence encore entre 0,95 et 1,00 ;

- Le lanthane, le manganèse, l'élément Qa et optionnellement l'élément Qb, le cérium et l'élément Ln sont de préférence apportés dans la charge de départ par des composés précurseurs de ces éléments. De préférence, lesdits précurseurs sont choisis dans le

groupe des oxydes, des carbonates, des hydrates, des nitrates, des oxalates et de leurs mélanges. De préférence encore, lesdits précurseurs sont choisis dans le groupe des oxydes, des carbonates et de leurs mélanges ;

- 5 - Au moins un des éléments lanthane, élément Ln, élément Qa, élément Qb, cérium et manganèse est introduit sous forme oxyde ;
- Les composés apportant le lanthane, le manganèse, l'élément Qa et optionnellement l'élément Qb, le cérium et l'élément Ln représentent pour plus de 90%, de préférence pour plus de 99%, en pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ. De préférence, ces composés représentent, ensemble avec les impuretés,
 - 10 100% des constituants de la charge de départ ;
- Le produit obtenu à l'issue de l'étape c) peut présenter un taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb , hors impuretés, supérieur à 30 %, de préférence supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70 %, de préférence supérieur à 85%, de préférence supérieur à 90%, de préférence encore supérieur à 95 %, voire supérieur à 96 % ;
- 15 - La charge de départ est déterminée de manière que le produit fondu soit électriquement neutre ;
- La charge de départ comporte des oxydes et/ou des carbonates et/ou des hydrates et/ou des nitrates et/ou des oxalates de manière à apporter de l'oxygène, de préférence en une quantité permettant d'assurer l'électroneutralité du produit fondu. L'oxygène peut
 - 20 également être fourni, au moins partiellement, par l'environnement gazeux pendant la fusion. En particulier, la fusion peut donc s'effectuer en conditions oxydantes ;
- Le produit fondu présente une teneur molaire O_p en élément oxygène, en pourcentage molaire sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, O, telle que $2/(3+s) \leq O_p$, voire $2,5/(3,5+s) \leq O_p$, voire $2,7/(3,7+s) \leq O_p$, voire $2,8/(3,8+s) \leq O_p$, voire $2,85/(3,85+s) \leq O_p$ et/ou $O_p \leq 4/(5+s)$, voire $O_p \leq 3,5/(4,5+s)$, voire $O_p \leq 3,3/(4,3+s)$, voire $O_p \leq 3,2/(4,2+s)$, voire $O_p \leq 3,15/(4,15+s)$, voire $O_p = 3/(4+s)$;
 - 25
- La charge de départ est déterminée de manière que, dans le produit fondu, $z > 0$;
- La charge de départ est déterminée de manière que, dans le produit fondu, $z = 0$ et :
 - $1,1 < s \leq 1,25$ ou
 - 30 - $0,8 \leq s \leq 1,1$ et
 - o w est différent de 0 et Ln n'est pas Yb et/ou Y ou

- w est différent de 0 et Ln est égal à Yb et/ou Y et $x+y+w > 0,6875$ ou
- $w = 0$ et $(x+y).s > 0,55$;

- La charge de départ est déterminée de manière que le produit fondu ne soit pas un produit décrit dans WO2008050063.

Dans une première variante du procédé général de l'invention, l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et leurs mélanges, de préférence le calcium (Ca) ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges, et

- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq x+y \leq 0,7$, de préférence $0,4 \leq x+y \leq 0,7$, et
- $0 \leq z \leq 0,5$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$.

Dans un premier mode de réalisation particulier de la première variante du procédé général de l'invention :

- $0 < z \leq 0,5$, et
- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq x+y \leq 0,7$, de préférence $0,4 \leq x+y \leq 0,7$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$.

Dans un deuxième mode de réalisation particulier de la première variante du procédé général de l'invention :

- $z = 0$, et
- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq x+y \leq 0,7$, de préférence $0,4 \leq x+y \leq 0,7$, et
- $0,80 \leq s < 0,9$

De préférence, $w = 0$.

Dans un troisième mode de réalisation particulier de la première variante du procédé général de l'invention :

- $z = 0$, et
- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- 5 ○ $0,5 < x+y \leq 0,7$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$.

Par exemple, selon la première variante :

- 10 ○ Qa est Ca, et
- $z = 0$, et
- $x = 0,2$, et
- $y = 0,5$, et
- $s = 1$.

15

Dans une deuxième variante du procédé général de l'invention, l'élément Qa est le calcium (Ca), l'élément Qb est le chrome (Cr), et

- $0,18 \leq y \leq 0,4$, et
- $0,05 \leq z \leq 0,15$, et
- 20 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$ et $x = 0$.

Par exemple, selon la deuxième variante :

- $x = 0$ et
- 25 ○ $w = 0$ et
- $z = 0,125$ et
- $y = 0,222$, et
- $s = 0,9$.

30

Dans une troisième variante du procédé général de l'invention, l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), et leurs mélanges, et

- $0,01 \leq x \leq 0,047$, et
- $0,155 \leq y \leq 0,39$, et

- $0,80 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,90 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$, de préférence encore $0,96 \leq s \leq 0,995$.

De préférence, $w = 0$ et $z = 0$.

- 5 Dans un premier mode de réalisation particulier de la troisième variante du procédé général de l'invention : $0,80 \leq s < 0,9$.

10 Dans une quatrième variante du procédé général de l'invention, l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), et leurs mélanges ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le nickel (Ni), le chrome (Cr), et leurs mélanges, et

- $0 \leq x \leq 0,205$, et
- $0,15 \leq y \leq 0,25$, de préférence $y = 0,2$, et
- $0,03 \leq z \leq 0,2$, et
- 15 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$.

Par exemple, selon la quatrième variante :

- Qa est Ca, et
- 20 ○ Qb est Ni, et
- $w = 0$ et
- $z = 0,125$, et
- $x = 0,1$, et
- $y = 0,2$, et
- 25 ○ $s = 1$.

Par exemple encore :

- Qa est Ca, et
- Qb est un mélange molaire $2/3$ Cr et $1/3$ Ni, et
- $w = 0$ et
- 30 ○ $z = 0,06$ et
- $x = 0,105$, et
- $y = 0,199$, et
- $s = 1,005$.

Par exemple encore :

- Qa est Ca, et
- Qb est un mélange molaire 1/2 Cr et 1/2 Ni, et
- $w = 0$ et
- $z = 0, 125$ et
- 5 ○ $x = 0, 1$, et
- $y = 0, 2$, et
- $s = 1$.

- 10 Dans une cinquième variante du procédé général de l'invention, l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euporium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), et de leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe formé par le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm), et leurs
- 15 mélanges; l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), et leurs mélanges; de préférence l'élément Qa est le calcium ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), et leurs mélanges, de préférence dans le groupe formé par le nickel (Ni), le magnésium (Mg) et leurs mélanges, et
- 20 ○ $0,05 \leq w \leq 0,4$, de préférence $0,05 \leq w \leq 0,3$, de préférence encore $0,05 \leq w \leq 0,2$ et
- $0 \leq x \leq 0,4$, de préférence $0 \leq x \leq 0,3$, de préférence encore $0 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq y \leq 0,2$, et
- 25 ○ $0,05 \leq z \leq 0,1$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

- 30 Dans une sixième variante du procédé général de l'invention, l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du néodyme (Nd), du samarium (Sm), du gadolinium (Gd), du dysprosium (Dy), de l'erbium (Er), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges, de préférence l'élément Ln est constitué d'un élément choisi dans le groupe constitué par le samarium (Sm), le gadolinium (Gd), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), et leurs mélanges, de préférence l'élément Ln est le samarium (Sm); l'élément Qa est le calcium (Ca), et

- $0,005 \leq w \leq 0,4$, de préférence $0,175 \leq w \leq 0,185$, et
- $0,005 \leq x \leq 0,02$, et
- $0,1 \leq y \leq 0,6$, de préférence $0,255 \leq y \leq 0,265$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- 5 $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $1 \leq s \leq 1,02$, de préférence encore
- $1,001 \leq s \leq 1,01$, et
- De préférence, $0,55 \leq 1-w-x-y \leq 0,56$.

De préférence, $z = 0$.

Par exemple, selon la sixième variante :

- 10 ○ Qa est Ca, et
- Ln est choisi dans le groupe constitué du néodyme (Nd), du samarium (Sm), du gadolinium (Gd), du dysprosium (Dy), de l'erbium (Er), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges, par exemple encore Ln est Sm ou Gd ou Dy.
- 15 ○ $w = 0,179$, et
- $z = 0$, et
- $x = 0,01$, et
- $y = 0,259$, et
- $s = 1,005$.

20

Dans une septième variante du procédé général de l'invention, l'élément Qa est le calcium (Ca), et

- $0,1 \leq x \leq 0,2$, et
- $0,2 \leq y \leq 0,55$, et
- 25 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$ et $z = 0$.

Dans un premier mode de réalisation particulier de la septième variante de l'invention :

- 30 ○ $0,1 \leq x \leq 0,2$, et
- $0,5 < x+y \leq 0,75$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

De préférence, $w = 0$ et $z = 0$.

L'invention concerne également un produit selon l'invention issu de l'étape c).

Dans une première version du procédé général, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication de particules en un produit selon l'invention.

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

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

10 d₁) solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide oxygéné, de manière à obtenir des particules fondues.

Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés de dispersion classiques, en particulier par soufflage ou atomisation, permettent ainsi de fabriquer, à partir d'un bain de matière en fusion, des particules en un produit selon
15 l'invention.

Dans cette première version du procédé général, le procédé de fabrication peut encore comporter une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles générales listées ci-dessus et/ou des caractéristiques optionnelles particulières suivantes :

- A l'étape b₁), on n'utilise pas une torche à plasma, ni un pistolet thermique. Par
20 exemple, on utilise un four à arc. Avantageusement, la productivité en est améliorée. En outre, les procédés mettant en œuvre une torche à plasma ou un pistolet thermique ne permettent généralement pas de fabriquer des particules de taille supérieure à 200 microns, et à tout le moins supérieure à 500 microns ;

25 - A l'étape c₁) et/ou à l'étape d₁), on met en contact ladite matière en fusion et/ou lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification avec un fluide oxygéné, de préférence identique pour l'étape c₁) et l'étape d₁) ;

- Le fluide oxygéné, de préférence gazeux, par exemple l'air, comporte au moins 20 %, voire au moins 25%, en volume d'oxygène ;

- Les étapes de dispersion et de solidification sont simultanées ;

30 - On maintient un contact entre les gouttelettes et le fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète desdites gouttelettes ;

- Après l'étape d₁), on recuit les particules fondues. De préférence, les particules sont recuites à une température comprise entre 1050°C et 1700 °C, de préférence entre 1200°C et 1650°C, de préférence entre 1450°C et 1650°C, pendant un temps de palier en température de préférence supérieur à 2 heures, de préférence supérieur à 5 heures, de préférence supérieur à 10 heures, de préférence supérieur à 15 heures, de préférence supérieur à 24 heures et/ou de préférence inférieur à 72 heures. De préférence encore, les particules sont recuites sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à pression atmosphérique.

Les particules fondues peuvent être broyées et/ou subir une opération de sélection granulométrique en fonction des applications visées, par exemple par tamisage, en particulier de manière que les particules obtenues présentent une taille supérieure à 0,1 µm, voire supérieure à 1 µm, voire supérieure à 0,3 µm, voire supérieure à 0,5 µm, voire supérieure à 1 µm et/ou inférieure à 6 mm, voire inférieure à 4 mm, voire inférieure à 3 mm.

Dans une deuxième version du procédé général, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un bloc au moins en partie, voire en totalité, en un produit fondu selon l'invention.

L'invention concerne notamment un procédé de fabrication comportant les étapes a) et b) décrites ci-dessus dans le cadre du procédé de fabrication général, et notées, pour cette deuxième version du procédé général, « a₂) » et « b₂) », respectivement, et une étape c) comportant les étapes suivantes :

c₂) coulage de ladite matière en fusion dans un moule ;

d₂) solidification par refroidissement de la matière coulée dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;

e₂) démoulage du bloc.

Dans cette deuxième version du procédé général, le procédé de fabrication peut encore comporter une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles générales listées ci-dessus et/ou des caractéristiques optionnelles particulières suivantes :

- A l'étape b₂), on utilise un four par induction ;

- A l'étape c₂) et/ou à l'étape d₂) et/ou après l'étape e₂), on met en contact, directement ou indirectement, de ladite matière en fusion en cours de coulage ou en cours de

solidification avec un fluide oxygéné, ledit fluide oxygéné comportant de préférence au moins 20 %, voire au moins 25%, en volume d'oxygène, de préférence avec un gaz, par exemple de l'air ;

- On commence de préférence ledit contact immédiatement après démoulage du bloc ;
- 5 - On maintient de préférence ledit contact jusqu'à la solidification complète du bloc ;
- On procède de préférence au démoulage de l'étape e₂) avant solidification complète du bloc ;
- On démoule de préférence le bloc dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme ;
- 10 - La vitesse de refroidissement de la matière en fusion pendant la solidification est de préférence toujours inférieure à 1000 K/s, de préférence inférieure à 100 K/s, de préférence encore inférieure à 50 K/s. Dans le cas où on utilise un moule en fonte ou en graphite, la vitesse de refroidissement est de préférence inférieure à 1 K/s ;
- Après l'étape e₂), on recuit le bloc démoulé. De préférence, le bloc est recuit à une
- 15 température comprise entre 1050°C et 1700°C, de préférence entre 1200°C et 1650°C, de préférence entre 1450°C et 1650°C, pendant un temps de palier en température, compté à partir du moment où la totalité du bloc a atteint la température de palier (en surface de bloc et en cœur de bloc) de préférence supérieur à 2 heures, de préférence supérieur à 5 heures, de préférence supérieur à 10 heures, de préférence supérieur à
- 20 15 heures, de préférence supérieur à 24 heures et/ou de préférence inférieur à 72 heures. De préférence encore, le bloc est recuit sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à pression atmosphérique ;
- Le bloc démoulé, éventuellement recuit, est réduit en morceaux ou en poudre.

25

L'invention concerne également un produit obtenu par fusion, par exemple suivant un procédé selon l'invention, comportant :

- l'élément lanthane (La),
- optionnellement un élément (Ln) choisi dans le groupe constitué du
- 30 praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euprium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du

dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges,

- optionnellement l'élément cérium (Ce),
- un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et leurs mélanges,
- l'élément manganèse (Mn),
- optionnellement un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges,
- l'élément oxygène (O),

le produit présentant une composition chimique telle que, en appelant

La_p la teneur molaire en lanthane ;

Mn_p la teneur molaire en manganèse ;

Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;

Ce_p la teneur molaire en cérium ;

Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;

Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire

totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et en posant

$$s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p),$$

$$z = (Qb_p) / (Mn_p + Qb_p),$$

$$w = (Ln_p) / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

$$x = (Ce_p) / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p), \text{ et}$$

$$y = (Qa_p) / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

la composition dudit produit soit telle que

$$0 \leq w \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0 \leq x \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0,1 \leq y \leq 0,6, \text{ et}$$

$$0 \leq z \leq 0,5, \text{ et}$$

$$0,8 \leq s \leq 1,25.$$

Un produit selon l'invention est obtenu, ou peut être obtenu, suivant un procédé conforme à l'invention.

Un produit selon l'invention peut comporter encore une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Les éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et O représentent, en pourcentage massique, plus de 95%, de préférence plus de 98,5 %, de préférence plus de 99%, de préférence plus de 99,3%, voire plus de 99,6 % de la masse du produit ;
- Le produit est un oxyde ;
- Le produit est polycristallin ; Les procédés décrits ci-dessus conduisent en particulier à des produits polycristallins.
- Le complément à 100 % peut être constitué des impuretés ;
- De préférence, les impuretés sont tous les éléments autres que le lanthane, l'élément Ln, le cérium, le manganèse, l'élément Qa, l'élément Qb, l'élément oxygène et les combinaisons de ces éléments ;
- La teneur molaire O_p en élément oxygène, en pourcentage molaire sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, O, est telle que $2/(3+s) \leq O_p$, voire $2,5/(3,5+s) \leq O_p$, voire $2,7/(3,7+s) \leq O_p$, voire $2,8/(3,8+s) \leq O_p$, voire $2,85/(3,85+s) \leq O_p$ et/ou $O_p \leq 4/(5+s)$, voire $O_p \leq 3,5/(4,5+s)$, voire $O_p \leq 3,3/(4,3+s)$, voire $O_p \leq 3,2/(4,2+s)$, voire $O_p \leq 3,15/(4,15+s)$, voire $O_p = 3/(4+s)$;
- Dans un mode de réalisation, $z > 0$;
- Dans un autre mode de réalisation, $z=0$ et :
 - $1,1 < s \leq 1,25$ ou
 - $0,8 \leq s \leq 1,1$ et
 - w est différent de 0 et Ln n'est pas Yb et/ou Y ou
 - w est différent de 0 et Ln est égal à Yb et/ou Y et $x+y+w > 0,6875$ ou
 - $w = 0$ et $(x+y).s > 0,55$;
- Le produit fondu n'est pas un produit décrit dans WO2008050063.
- La teneur massique en impuretés peut être inférieure à 1,5 %, de préférence inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence encore inférieure à 0,4 %. De préférence encore,
- $SiO_2 < 0,1\%$, de préférence $SiO_2 < 0,07\%$, de préférence $SiO_2 < 0,06\%$, et/ou $ZrO_2 < 0,5\%$, de préférence $ZrO_2 < 0,1\%$, de préférence $ZrO_2 < 0,05\%$, et/ou $Na_2O < 0,1\%$, de préférence $Na_2O < 0,07\%$, de préférence $Na_2O < 0,05\%$;

- De préférence, un produit selon l'invention présente, hors impuretés, un taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb supérieur à 30%, de préférence supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70 %, de préférence supérieur à 85%, de préférence supérieur à 90%, de préférence encore supérieur à 95 %, voire supérieur à 96 %, de préférence encore supérieur à 99 %, de préférence toujours supérieur à 99,9 %, voire de sensiblement 100% ;
- Un produit selon l'invention peut présenter la forme d'un bloc d'une épaisseur supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 5 cm, de préférence encore supérieure à 15 cm, l'épaisseur d'un bloc étant sa plus petite dimension. De préférence ce bloc présente une masse supérieure à 200 g ;
- Un produit selon l'invention peut également se présenter sous la forme d'une particule, de préférence d'une taille supérieure à 0,1 μm , voire supérieure à 1 μm , voire supérieure à 0,3 μm , voire supérieure à 0,5 μm , voire supérieure à 1 μm et/ou inférieure à 6 mm, voire inférieure à 4 mm, voire inférieure à 3 mm. La sphéricité de la particule peut être supérieure à 0,5, de préférence à 0,6, la sphéricité étant définie comme le rapport entre sa plus petite dimension et sa plus grande dimension ;
- Un produit selon l'invention peut également se présenter sous la forme d'une couche ou d'un revêtement appliqué sur un substrat ;
- Un produit selon l'invention peut ne pas avoir subi de traitement thermique de recuisson après solidification ou refroidissement et/ou ne pas résulter d'un broyage ;
- Un produit selon l'invention peut également se présenter sous la forme d'une poudre, éventuellement obtenue après broyage. La taille médiane des particules peut notamment être supérieure à 0,1 μm , voire supérieure à 0,3 μm , voire supérieure à 0,5 μm , voire supérieure à 1 μm , voire supérieure à 10 μm , et/ou inférieure à 4 mm, voire inférieure à 3 mm. Cette poudre peut en particulier comporter plus de 90% en poids, voire plus de 95% en poids, voire sensiblement 100% en poids de particules du produit fondu selon l'invention.

Dans une première variante du produit, l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et leurs mélanges, de préférence le calcium (Ca) ; l'élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges, et

- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq x+y \leq 0,7$, de préférence $0,4 \leq x+y \leq 0,7$, et
- $0 \leq z \leq 0,5$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- 5 $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

Dans un premier mode de réalisation particulier de la première variante du produit de l'invention :

- $0 < z \leq 0,5$, et
- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- 10 ○ $0,1 \leq x+y \leq 0,7$, de préférence $0,4 \leq x+y \leq 0,7$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

Dans un deuxième mode de réalisation particulier de la première variante du produit de l'invention :

- 15 ○ $z = 0$, et
- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq x+y \leq 0,7$, de préférence $0,4 \leq x+y \leq 0,7$, et
- $0,80 \leq s < 0,9$

20 Dans un troisième mode de réalisation particulier de la première variante du produit de l'invention :

- $z = 0$, et
- $0,05 \leq x \leq 0,25$, de préférence $0,1 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,5 < x+y \leq 0,7$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- 25 $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

Par exemple, selon la première variante :

- Qa est Ca, et
- $z = 0$, et
- $x = 0,2$, et
- 30 ○ $y = 0,5$, et
- $s = 1$.

Dans une deuxième variante du produit, l'élément Qa est le calcium (Ca), l'élément Qb est le chrome (Cr), et

- $0,18 \leq y \leq 0,4$, et
- $0,05 \leq z \leq 0,15$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

5 Par exemple, selon la deuxième variante :

- $z = 0,125$ et
- $y = 0,222$, et
- $s = 0,9$.

10 Dans une troisième variante du produit, l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), et leurs mélanges, et

- $0,01 \leq x \leq 0,047$, et
- $0,155 \leq y \leq 0,39$, et
- $0,80 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,90 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$, de préférence encore $0,96 \leq s \leq 0,995$.

15

Dans un premier mode de réalisation particulier de la troisième variante du produit de l'invention : $0,80 \leq s < 0,9$.

20 Dans une quatrième variante du produit, l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), et leurs mélanges ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le nickel (Ni), le chrome (Cr), et leurs mélanges, et

- $0 \leq x \leq 0,205$, et
- $0,15 \leq y \leq 0,25$, de préférence $y = 0,2$, et
- $0,03 \leq z \leq 0,2$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

25

Par exemple, selon la quatrième variante :

- Qa est Ca, et
- Qb est Ni, et
- $z = 0,125$ et
- $x = 0,1$, et
- $y = 0,2$, et
- $s = 1$.

30

Par exemple encore :

- Qa est Ca, et
- Qb est un mélange molaire 2/3 Cr et 1/3 Ni, et
- $z = 0,06$ et
- $x = 0,105$, et
- $y = 0,199$, et
- $s = 1,005$.

Par exemple encore :

- Qa est Ca, et
- Qb est un mélange molaire 1/2 Cr et 1/2 Ni, et
- $z = 0,125$ et
- $x = 0,1$, et
- $y = 0,2$, et
- $s = 1$.

Dans une cinquième variante du produit, l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euprécium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), et de leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe formé par le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm), et leurs mélanges; l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), et leurs mélanges; de préférence l'élément Qa est le calcium ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), et leurs mélanges, de préférence dans le groupe formé par le nickel (Ni), le magnésium (Mg) et leurs mélanges, et

- $0,05 \leq w \leq 0,4$, de préférence $0,05 \leq w \leq 0,3$, de préférence encore $0,05 \leq w \leq 0,2$ et
- $0 \leq x \leq 0,4$, de préférence $0 \leq x \leq 0,3$, de préférence encore $0 \leq x \leq 0,2$ et
- $0,1 \leq y \leq 0,2$, et
- $0,05 \leq z \leq 0,1$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

Dans une sixième variante du produit, l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du néodyme (Nd), du samarium (Sm), du gadolinium (Gd), du dysprosium (Dy), de l'erbium (Er), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges, de préférence l'élément Ln est

5 constitué d'un élément chois dans le groupe constitué par le samarium (Sm), le gadolinium (Gd), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), et leurs mélanges, de préférence l'élément Ln est au moins constitué par le samarium (Sm), de préférence l'élément Ln est choisi dans le groupe formé par le samarium (Sm), le gadolinium (Gd), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), et leurs mélanges, de préférence l'élément Ln est le samarium (Sm);

10 l'élément Qa est le calcium (Ca), et

- $0,005 \leq w \leq 0,4$, de préférence $0,175 \leq w \leq 0,185$, et
- $0,005 \leq x \leq 0,02$, et
- $0,1 \leq y \leq 0,6$, de préférence $0,255 \leq y \leq 0,265$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence
- 15 $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $1 \leq s \leq 1,02$, de préférence encore $1,001 \leq s \leq 1,01$, et
- De préférence $0,55 \leq 1-w-x-y \leq 0,56$.

Par exemple, selon la sixième variante :

- Qa est Ca, et
- 20 ○ Ln est choisi dans le groupe constitué du néodyme (Nd), du samarium (Sm), du gadolinium (Gd), du dysprosium (Dy), de l'erbium (Er), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges, par exemple encore Ln est Sm ou Gd ou Dy.
- $w = 0,179$, et
- 25 ○ $x = 0,01$, et
- $y = 0,259$, et
- $s = 1,005$.

Dans une septième variante, l'élément Qa est le calcium (Ca), et

- 30 ○ $0,1 \leq x \leq 0,2$, et
- $0,2 \leq y \leq 0,55$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

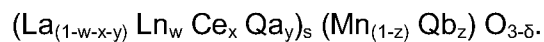
Dans un premier mode de réalisation particulier de la septième variante du produit de l'invention :

- $0,1 \leq x \leq 0,2$, et
- $0,5 < x+y \leq 0,75$, et
- 5 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$, de préférence $0,85 \leq s \leq 1,15$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1,1$, de préférence $0,9 \leq s \leq 1$, de préférence $0,95 \leq s \leq 1$.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un produit selon l'invention, notamment d'un produit fabriqué ou susceptible d'être fabriqué par un procédé selon l'invention, dans la fabrication de cathodes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC). L'invention concerne enfin une cathode pour piles à combustible à oxyde solide comportant, voire constituée par, un produit selon l'invention, notamment fabriqué par un procédé selon l'invention.

15 Définitions

On appelle classiquement "pérovskite" tout élément présentant une structure de type $ABO_{3-\delta}$. Ledit pérovskite, présentant les sites A et les sites B, étant électriquement neutre, la valeur δ correspond à la valeur nécessaire pour assurer son électroneutralité. Lorsque des produits fabriqués à partir d'un procédé selon l'invention sont constitués de phase pérovskite, leur composition peut être exprimée sous la forme suivante :



Les valeurs s , w , x , y , et z respectent alors, de préférence, les conditions mentionnées précédemment.

Classiquement, la formule ci-dessus signifie que les éléments La, Ln, Ce et Qa sont en sites A et que les éléments Mn et Qb sont en sites B.

Par souci de clarté, ce pérovskite est appelé ici « pérovskite de LaLnCeQaMnQb »

On définit le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb hors impuretés, en %, selon la formule (1) suivante :

$$30 \quad T = 100 * (A_{LaLnCeQaMnQb}) / (A_{LaLnCeQaMnQb} + A_{Autres\ phases}) \quad (1)$$

où

- $A_{LaLnCeQaMnQb}$ est l'aire mesurée sur un diagramme de diffraction X obtenu à partir d'un appareil du type diffractomètre D5000 de la société BRUKER

pourvu d'un tube DX en cuivre, sans traitement de déconvolution, du pic principal ou du multiplet principal de diffraction dû à la présence des phases de pérovskite constituées par La, Mn et O, et éventuellement d'au moins un des éléments Ln, Ce, Qa et Qb ; Les inventeurs considèrent que ce pic principal ou ce multiplet principal correspond à la phase de pérovskite de LaLnCeQaMnQb ; Dans la présente description, on appelle donc « pérovskite de LaLnCeQaMnQb » la phase correspondant à ce pic principal ou ce multiplet principal ;

- $A_{\text{Autres phases}}$ est la somme des aires mesurées sur le même diagramme, sans traitement de déconvolution, de chaque pic principal ou multiplet principal de diffraction de chaque phase différente de la phase de pérovskite de LaLnCeQaMnQb (cette dernière étant mesurée par le pic principal ou le multiplet principal de diffraction dû à la présence des phases de pérovskite constituées par La, Mn et O, et éventuellement d'au moins un des éléments Ln, Ce, Qa et Qb). Entre autres, la phase CeO_2 ou une phase CeO_2 dopée peut par exemple être une des autres phases identifiées sur le diagramme de diffraction X.

Un multiplet est la superposition partielle de plusieurs pics. Par exemple, un multiplet composé de deux pics est un doublet, un multiplet composé de trois pics est un triplet.

De manière générale, on appelle « produit fondu » ou « obtenu par fusion » un produit solide, éventuellement recuit, obtenu par solidification complète, par refroidissement, d'un bain de matière en fusion. Le produit « démoulé » obtenu à la fin de l'étape e_2) peut encore comporter des zones non solidifiées et, immédiatement après démoulage, n'est donc alors pas considéré comme un produit fondu.

Un « bain de matière en fusion » est une masse qui, pour conserver sa forme, doit être contenue dans un récipient. Un bain de matière en fusion, apparemment liquide, peut contenir des parties solides, mais en quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse.

On appelle « taille » d'une particule la moyenne de sa plus grande dimension d_M et de sa plus petite dimension d_m : $(d_M + d_m)/2$.

L'épaisseur d'un bloc est sa plus petite dimension.

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

Brève description de la figure

- 5 La figure 1 représente un diagramme de diffraction X du produit de l'exemple 1 décrit ci-après. L'axe des abscisses représente le domaine angulaire 2θ considéré.

Description détaillée d'un procédé selon la première version du procédé général

- 10 Un procédé selon la première version du procédé général de l'invention est à présent décrit dans le détail.

- A l'étape a_1), une charge de départ permettant de fabriquer une particule selon l'invention est formée à partir de composés de lanthane, de manganèse, d'élément Qa, de cérium, d'élément Qb et d'élément Ln, notamment sous forme de précurseurs de ces différents éléments, en particulier sous forme d'oxydes, de carbonates, de nitrates, d'hydrates, d'oxalates. L'ajustement des compositions peut se faire par addition d'oxydes purs ou de mélanges d'oxydes et/ou de précurseurs. La mise en œuvre d'oxydes et/ou de carbonates et/ou d'hydrates et/ou de nitrates améliore la disponibilité d'oxygène nécessaire à la formation de pérovskite et est donc préférée.
- 15

- Les quantités de lanthane, de manganèse, d'élément Qa, de cérium, d'élément Qb et d'élément Ln de la charge de départ se retrouvent pour l'essentiel dans le produit fondu fabriqué. Une partie des constituants, variable en fonction des conditions de fusion, peut se volatiliser pendant l'étape de fusion. Par ses connaissances générales, ou par de simples essais de routine, l'homme du métier sait comment adapter la quantité de ces constituants dans la charge de départ en fonction de la teneur qu'il souhaite retrouver dans les produits fondus et des conditions de fusion mises en œuvre.
- 20
- 25

Les granulométries des poudres utilisées peuvent être celles couramment rencontrées dans les procédés de fusion.

- Le mélange de base peut comporter, outre les composés apportant le lanthane, le manganèse, l'élément Qa, le cérium, l'élément Qb et l'élément Ln et les impuretés, d'autres composés introduits pour conférer une propriété particulière aux particules fabriquées.
- 30

De préférence cependant, aucun composé autre que ceux apportant les éléments lanthane, manganèse, élément Qa, cérium, élément Qb et élément Ln n'est introduit volontairement dans la charge de départ, les autres éléments présents étant des impuretés.

5 De préférence, les composés apportant les éléments lanthane et manganèse sont choisis parmi La_2O_3 , MnO_2 , MnO , Mn_3O_4 . De même, les composés apportant les éléments cérium, calcium, magnésium et strontium sont de préférence choisis parmi CeO_2 , le carbonate de cérium ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot v\text{H}_2\text{O}$), l'oxalate de cérium ($\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot v\text{H}_2\text{O}$), CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgO , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, SrO , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

10 Pour augmenter le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb , il est préférable que les teneurs molaires des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn et Qb dans la charge de départ soient proches de celles du pérovskite que l'on souhaite fabriquer.

Ainsi, il est préférable, dans la charge de départ, que les teneurs molaires La_p , Ln_p , Ce_p , Qa_p , Mn_p , Qb_p des éléments lanthane, Ln, cérium, Qa, manganèse, et Qb
15 respectivement, en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, respectent les conditions suivantes :

- $k_1. w/x \leq \text{Ln}_p/\text{Ce}_p \leq k_2. w/x$ et/ou
- $k_1. w/y \leq \text{Ln}_p/\text{Qa}_p \leq k_2. w/y$ et/ou
- $k_1. x.s/z \leq \text{Ce}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. x.s/z$ et/ou
- 20 ○ $k_1. w.s/z \leq \text{Ln}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. w.s/z$ et/ou
- $k_1. y.s/z \leq \text{Qa}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. y.s/z$ et/ou
- $k_1. (1-w-x-y)/w \leq \text{La}_p/\text{Ln}_p \leq k_2. (1-w-x-y)/w$ et/ou
- $k_1. (1-z)/z \leq \text{Mn}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. (1-z)/z$,

de préférence respectent les conditions suivantes :

- 25 ○ $k_1. w/x \leq \text{Ln}_p/\text{Ce}_p \leq k_2. w/x$ et
- $k_1. w/y \leq \text{Ln}_p/\text{Qa}_p \leq k_2. w/y$ et
- $k_1. x.s/z \leq \text{Ce}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. x.s/z$ et
- $k_1. w.s/z \leq \text{Ln}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. w.s/z$ et
- $k_1. y.s/z \leq \text{Qa}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. y.s/z$ et
- 30 ○ $k_1. (1-w-x-y)/w \leq \text{La}_p/\text{Ln}_p \leq k_2. (1-w-x-y)/w$ et
- $k_1. (1-z)/z \leq \text{Mn}_p/\text{Qb}_p \leq k_2. (1-z)/z$,

où

- w, x, y, z et s peuvent prendre les valeurs définies ci-dessus, en particulier
 - $0 \leq w \leq 0,4$, et

- $0 \leq x \leq 0,4$, et
 - $0,1 \leq y \leq 0,6$, et
 - $0 \leq z \leq 0,5$, et
 - $0,8 \leq s \leq 1,25$,
- 5 - k_1 est égal à 0,7, de préférence à 0,8, de préférence à 0,9, et
- k_2 est égal à 1,3, de préférence à 1,2, de préférence à 1,1.

Bien entendu, ces valeurs de k_1 et k_2 sont celles à adopter dans des conditions de marche établie, c'est-à-dire en dehors des phases de transition entre compositions différentes et en dehors des phases de démarrage. En effet, si le produit souhaité
10 implique un changement de composition de la charge de départ par rapport à celle mise en œuvre pour fabriquer le produit précédent, il faut tenir compte des résidus du produit précédent dans le four. L'homme du métier sait cependant adapter la charge de départ en conséquence.

Dans un mode de réalisation, $0,95 \leq s \leq 1$ de manière à limiter la formation
15 d'hydroxydes de lanthane.

Un mélange intime des matières premières peut être effectué dans un mélangeur. Ce mélange est ensuite versé dans un four de fusion.

A l'étape b_1), la charge de départ est fondue, de préférence dans un four à arc électrique. L'électrofusion permet en effet la fabrication de grandes quantités de particules
20 avec des rendements intéressants.

On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et pouvant contenir environ 180 kg de matière en fusion. De préférence, la tension est comprise entre 140 et 180 Volts, la puissance de l'ordre de 240 kW et l'énergie est comprise entre 1150 à 2800
25 kWh/T.

Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction, un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre la charge de départ. Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz oxydant (air ou oxygène par exemple) comme
30 mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage de la matière en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'un gaz contenant 35% en volume d'oxygène.

A la fin de l'étape b_1), toute la charge de départ est sous forme d'un bain de matière en fusion.

A l'étape c_1), un filet de la matière en fusion, à une température de préférence supérieure à 1500°C et, de préférence inférieure à 2200°C, est dispersé en petites gouttelettes liquides.

La dispersion peut résulter d'un soufflage à travers le filet de matière en fusion.

- 5 Mais tout autre procédé d'atomisation d'une matière en fusion, connu de l'homme de l'art, est envisageable.

- 10 A l'étape d_1), les gouttelettes liquides sont transformées en particules solides par contact avec un fluide oxygéné, de préférence gazeux, de préférence encore avec de l'air et/ou de la vapeur d'eau. Le fluide oxygéné comporte de préférence au moins 20 %, voire au moins 25%, en volume d'oxygène.

- 15 De préférence, le procédé est adapté de manière que, sitôt formée, la gouttelette de matière en fusion soit en contact avec le fluide oxygéné. De préférence encore, la dispersion (étape c_1)) et la solidification (étape d_1)) sont sensiblement simultanées, la matière en fusion étant dispersée par un fluide oxygéné apte à refroidir et solidifier cette matière.

De préférence, le contact avec le fluide oxygéné est maintenu au moins jusqu'à la solidification complète des particules.

- 20 De préférence, aucun autre moyen de solidification qu'un refroidissement par contact avec le fluide oxygéné n'est utilisé. Ainsi par exemple, de préférence, on ne met pas en œuvre de procédé d'hyper trempe par projection des gouttelettes de matière en fusion sur une paroi métallique refroidie.

Un soufflage d'air à température ambiante est bien adapté.

- 25 La vitesse de refroidissement est fonction du diamètre des particules. De préférence, la vitesse de refroidissement est adaptée de manière à ce que les particules soient durcies, au moins en périphérie, avant d'entrer en contact avec le conteneur de récupération.

A l'issue de l'étape d_1), on obtient des particules solides selon l'invention qui présentent une taille comprise entre 0,1 μm et 3 mm, voire entre 0,1 μm et 4 mm, en fonction des conditions de dispersion.

- 30 Avantageusement, de manière surprenante et inexplicée, la mise en contact de la matière en fusion avec un fluide oxygéné permet d'obtenir en quantités industrielles et à un coût réduit des produits présentant un taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb ,

hors impuretés, remarquable, atteignant plus de 85 %, plus de 90 %, plus de 95%, et même plus de 96 %, sans étape de recuisson.

Dans une étape e₁) ultérieure optionnelle, les particules fondues sont introduites dans un four pour subir un traitement thermique de recuisson.

- 5 Avantageusement, une telle recuisson permet d'augmenter encore le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb. On obtient ainsi des taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb supérieurs à 90 %, voire supérieurs à 95%, voire supérieurs à 96%, voire supérieurs à 99 %, voire supérieurs à 99,9 %, voire sensiblement égaux à 100 %, hors impuretés.

- 10 La température de recuisson est de préférence comprise entre 1050°C et 1700 °C, de préférence entre 1200°C et 1650°C, de préférence entre 1450°C et 1650°C, pendant un temps de palier en température de préférence supérieur à 2 heures, de préférence supérieur à 5 heures, de préférence supérieur à 10 heures, de préférence supérieur à 15 heures, de préférence supérieur à 24 heures et/ou de préférence inférieur à 72 heures. De préférence encore, les particules sont recuites sous une atmosphère
15 contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous l'air, de préférence à pression atmosphérique.

Les particules fondues selon l'invention peuvent être broyées, avant ou après recuisson. Si nécessaire, on procède ensuite à une sélection granulométrique, en fonction de l'application visée.

- 20 Les particules selon l'invention peuvent avantageusement présenter des dimensions variées, le procédé de fabrication ne se limitant pas à l'obtention de poudres submicroniques. Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle.

- En outre, les particules obtenues comportent du pérovskite de LaLnCeQaMnQb. Dans certaines conditions, par exemple après recuisson, elles
25 présentent suffisamment dudit pérovskite pour pouvoir être utilisées pour fabriquer une cathode pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

D'autres phases que le pérovskite de LaLnCeQaMnQb peuvent cependant être présentes, ainsi que des impuretés en provenance des matières premières.

- 30 Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention. Les particules testées ont été fabriquées de la manière suivante.

Les matières premières de départ suivantes ont d'abord été mélangées intimement dans un mélangeur :

- Poudre de La_2O_3 , commercialisée par la société TREIBACHER, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille médiane est inférieure à 45 μm ;
- Poudre de CaO , commercialisée par la société LA GLORIETTE, dont la pureté est supérieure à 93 % en masse et dont le passant au tamis de 80 μm est supérieur à 90 %;
- Poudre de MnO_2 , commercialisée par la société DELTA, dont la pureté est supérieure à 91 % en masse et dont la taille médiane est d'environ 45 μm ;
- Poudre de CeO_2 , commercialisée par la société ALTICHEM, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille maximum est inférieure à 20 μm ;
- Poudre de MgO , commercialisée par la société DELTAMAT PAQUET, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille maximum est inférieure à 1 mm ;
- Poudre de Gd_2O_3 , commercialisée par la société TREIBACHER, dont la pureté est supérieure à 99,99 % en masse et dont la taille médiane est comprise entre 2 et 10 μm .

La charge de départ ainsi obtenue, d'une masse de 50 kg, a été versée dans un four de fusion à arc de type Hérault. Elle a ensuite été fondue suivant une fusion en arcs longs (tension de 150 Volts, puissance de 225 KW, énergie appliquée de 1400 kWh/T) de façon à fondre tout le mélange de façon complète et homogène. Les conditions d'élaboration étaient oxydantes.

Lorsque la fusion a été complète, la matière en fusion a été coulée de manière à former un filet. La température de la matière en fusion mesurée lors du coulage était comprise entre 1565 et 1640°C.

Un soufflage d'air sec comprimé, à température ambiante et à une pression comprise entre 1 et 4 bars, brise le filet et disperse en gouttelettes la matière en fusion.

Le soufflage refroidit ces gouttelettes et les fige sous la forme de particules fondues. Selon les conditions de soufflage, les particules fondues peuvent être sphériques ou non, creuses ou pleines. Elles présentent une taille comprise entre 0,1 mm et 3 mm, voire entre 0,1 et 4 mm.

Les analyses chimiques et de détermination de phase de pérovskite de LaLnCeQaMnNb ont été réalisées sur des échantillons qui présentaient, après broyage, une taille médiane inférieure à 40 μm .

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X.

La détermination du taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb a été effectuée à partir des diagrammes de diffraction X, acquis avec un diffractomètre D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre. Après fusion, les produits obtenus peuvent comporter des phases pérovskite de LaLnCeQaMnQb ainsi que d'autres phases, comme CeO₂, ou CeO₂ dopé par exemple par du calcium.

Dans la pratique, les mesures du taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb sont effectuées lorsque le diagramme de diffraction X montre :

- une phase de pérovskite de LaLnCeQaMnQb,
- d'autres phases.

Alors, à l'aide du logiciel EVA (commercialisé par la société BRUKER) et après avoir effectué une soustraction du fond continu (background 0,8), il est possible de mesurer l'aire $A_{\text{LaLnCeQaMnQb}}$ (sans traitement de déconvolution) du pic principal ou multiplet principal de diffraction du pérovskite de LaLnCeQaMnQb et l'aire $A_{\text{autres phases}}$ (sans traitement de déconvolution) des pics principaux ou multiplets principaux de diffraction des autres phases. Le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb est alors calculé suivant la formule (1).

Ainsi, si la phase de pérovskite de lanthane LaLnCeQaMnQb est la seule phase en présence dans le diagramme de diffraction X, le taux de pérovskite est égal à 100 %.

Par exemple, le calcul du taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb du produit de l'exemple 1 est effectué de la façon suivante.

Le diagramme de diffraction X du produit de l'exemple 1, donné en figure 1, présente :

- un pic principal de pérovskite de LaCeCaMnMg dans le domaine angulaire 2θ compris entre 31,2° et 34,2°, d'aire mesurée égale à 265 ;
- un pic principal de CeO₂ dopé dans le domaine angulaire 2θ compris entre 27,3° et 29,2°, d'aire mesurée égale à 11,2.

Le taux de pérovskite de LaCeCaMnMg du produit de l'exemple 1 est calculé suivant la formule (1) : $100 \cdot (265 / (265 + 11,2)) = 95,9 \%$

Le tableau 1 résume les résultats obtenus avant tout traitement thermique de recuisson.

Tableau 1

Exemple	Tension (Volt)	Energie appliquée (kWh/T)	Analyse chimique obtenue (% massique)							w	x	y	z	s	Taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb (%)
			La	Gd	Ce	Ca	Mn	Mg	Impuretés exprimées sous forme d'oxydes						
1	150	1400	42,9	-	6,76	3,53	22,6	0,98	0,7	0	0,11	0,2	0,09	0,99	95,9
2	150	1400	42,1	-	7,78	3,74	21,4	1,72	0,8	0	0,12	0,21	0,15	0,98	94,2
3	150	1400	33,7	-	13,2	6,43	19,3	3,59	0,95	0	0,19	0,32	0,3	1	86,3
4	150	1400	28,5	5,7	14	6,34	18,4	3,56	0,9	0,07	0,2	0,32	0,3	1,04	84,1
5	150	1480	43,1	-	6,77	3,71	21,7	1,34	0,9	0	0,107	0,205	0,123	1	92,9

5 (La_(1-w-x-y)Ln_wCe_xQa_y)_s(Mn_(1-z)Qb_z)O_{3,δ}

Le tableau 1 permet de mettre en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention.

Un traitement thermique a été ensuite réalisé sur le produit de l'exemple 1 dans les conditions suivantes :

5 Température : 1600 °C

Maintien en palier : 48 heures

Atmosphère : air, pression atmosphérique (ambiante).

Après traitement thermique, le produit présente un taux de pérovskite de LaCeCaMnMg de 99%, hors impuretés.

10 Comme cela apparaît clairement à présent, un procédé selon la première version du procédé général de l'invention permet de fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des particules présentant en un produit à base de lanthane et de manganèse, et pouvant également comporter de grandes quantités de pérovskite de LaLnCeQaMnQb.

15 En particulier, ce procédé permet de fabriquer des particules constituées, hors impuretés, à plus de 85 %, voire à plus de 90 %, voire à plus de 95%, voire à plus de 96 %, voire à plus de 99%, voire à plus de 99,9 %, voire à 100 %, par du pérovskite de formule $(La_{(1-w-x-y)} Ln_w Ce_x Qa_y)_s (Mn_{(1-z)} Qb_z) O_{3-\delta}$, avec Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euprécium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges ; Qa choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), et leurs mélanges ; Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co),
20 le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges ;
25 et $0 \leq w \leq 0,4$; $0 \leq x \leq 0,4$; $0,1 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0,8 \leq s \leq 1,25$, δ permettant d'assurer l'électroneutralité dudit pérovskite.

Les dimensions de ces particules peuvent ensuite être réduites, par exemple par broyage sous forme de poudres plus fines si leur utilisation l'exige.

30

Description détaillée d'un procédé selon la deuxième version du procédé général

Un procédé selon la deuxième version du procédé général de l'invention est à présent décrit dans le détail.

A l'étape a_2), une charge de départ est préparée comme exposé à l'étape a_1) décrite ci-dessus, l'étape a_2) présentant les mêmes caractéristiques préférées que l'étape a_1).

5 A l'étape b_2), la charge de départ est fondue, de préférence dans un four à arc électrique ou dans un four à induction.

On peut par exemple utiliser un four à arc de type Héroult comportant deux électrodes et dont la cuve a un diamètre d'environ 0,8 m et pouvant contenir environ 180 kg de matière en fusion. De préférence, la tension est comprise entre 140 et 180 Volts, la puissance de l'ordre de 240 kW et l'énergie est comprise entre 1150 à 2800 kWh/T.

10 Mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à plasma ou d'autres types de four Héroult, pourvu qu'ils permettent de faire fondre la charge de départ. Sans que ce soit systématique, il est possible d'augmenter la qualité du brassage par barbotage d'un gaz oxydant (air ou oxygène par exemple) comme mentionné dans FR 1 208 577. La qualité de brassage de la matière en fusion peut en particulier être améliorée par barbotage d'un gaz contenant 35% en volume d'oxygène.

De préférence encore, le four à induction est préféré entre tous, comme par exemple décrit dans FR 1 430 962. Avantageusement, le bloc peut ainsi être démoulé avant solidification complète, le cœur du bloc étant encore liquide.

20 A la fin de l'étape b_2), toute la charge de départ est sous forme d'un bain de matière en fusion.

A l'étape c_2), la matière en fusion est coulée dans un moule. La matière en fusion coulée présente une température de préférence supérieure à 1500°C et, de préférence inférieure à 2200°C. De préférence, on utilise des moules en graphite, en fonte, ou tels que définis dans US 3,993,119. Dans le cas d'un four à induction, la spire est considérée comme constituant un moule. Le coulage s'effectue de préférence sous air.

A l'étape d_2), la matière en fusion coulée dans le moule est refroidie jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié.

30 De préférence, au cours de la solidification, on met la matière en fusion en contact avec un fluide oxygéné, de préférence gazeux, de préférence avec de l'air. Cette mise en contact peut être effectuée dès la coulée. Cependant, il est préférable de ne commencer cette mise en contact qu'après la coulée. Pour des raisons pratiques, la mise

en contact avec le fluide oxygéné ne commence de préférence qu'après le démoulage, de préférence le plus tôt possible après le démoulage.

Le fluide oxygéné comporte de préférence au moins 20%, voire au moins 25%, en volume d'oxygène.

5 De préférence, on maintient le contact avec le fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète du bloc. Ce contact peut être direct, par exemple pour les surfaces de la matière en fusion coulée dans le moule formant l'interface avec l'air ambiant. Il peut aussi être indirect, par exemple pour la matière encore en fusion au cœur d'un bloc dont les surfaces extérieures sont déjà solidifiées. L'oxygène doit alors traverser les « parois »
10 ainsi constituées pour atteindre la matière en fusion.

Ladite mise en contact de la matière en fusion en cours de solidification avec un fluide oxygéné commence de préférence moins de 1 heure, de préférence moins de 30 minutes, de préférence encore moins de 20 minutes après le début de la solidification.

15 Avantageusement, de manière surprenante et inexpliquée, la mise en contact de la matière en fusion avec un fluide oxygéné peut augmenter de manière remarquable le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb au sein du bloc fondu selon l'invention.

En outre, les inventeurs ont découvert que la vitesse de refroidissement pendant la solidification n'est pas déterminante pour améliorer le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb . De préférence, la vitesse de refroidissement est donc toujours
20 maintenue inférieure à 1000 K/s, de préférence inférieure à 100 K/s, de préférence inférieure à 50 K/s. Avantageusement, des moyens de refroidissement conventionnels simples peuvent ainsi être mis en œuvre. De préférence, pour solidifier la matière en fusion, c'est-à-dire la figer, on n'utilise que des moules en contact avec l'air environnant ou refroidis, notamment par circulation d'un fluide caloporteur, ou lorsque le bloc est
25 extrait du moule et qu'il contient de la matière en fusion, qu'un contact de ce bloc avec le fluide oxygéné. La fiabilité et les coûts en sont améliorés.

A l'étape e_2), on démoule le bloc. Pour faciliter la mise en contact de la matière en fusion avec un fluide oxygéné, il est préférable de démouler le bloc le plus rapidement possible, si possible avant solidification complète. La solidification se poursuit donc alors
30 à l'étape e_2).

De préférence, le bloc est démoulé dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme. De préférence, on démoule le bloc le plus rapidement possible et on commence alors immédiatement la mise en contact avec le fluide oxygéné.

De préférence, le démoulage est effectué moins de 20 minutes après le début de la solidification.

Après solidification complète, on obtient un bloc selon l'invention qui contient d'autant plus de pérovskite de LaLnCeQaMnQb que la matière en fusion a été mise et maintenue en contact avec de l'oxygène à une étape précoce de la solidification.

Dans une étape f_2) optionnelle, le bloc démoulé est enfourné dans un four pour subir un traitement thermique de recuisson. Avantagusement, une telle recuisson permet d'augmenter sensiblement le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb . On obtient ainsi des taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb supérieurs à 85 %, de préférence supérieurs à 90 %, de préférence à 95 %, de préférence supérieurs à 96 %, de préférence supérieurs à 99 %, voire supérieurs à 99,9 %, voire de 100 %, hors impuretés.

A partir d'un taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb hors impuretés de 99,9 %, la composition et la structure du pérovskite de LaLnCeQaMnQb peuvent être exprimées par la formule $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$, avec Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euprimum (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges ; Qa choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), et leurs mélanges ; Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges ; et $0 \leq w \leq 0,4$; $0 \leq x \leq 0,4$; $0,1 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0,8 \leq s \leq 1,25$, δ permettant d'assurer l'électroneutralité dudit pérovskite.

Avantagusement, le traitement thermique de recuisson augmente le taux de pérovskite de LaLnCeQaMnQb , même si aucune matière en fusion n'a pu être mise en contact avec un fluide oxygéné, par exemple parce que le bloc fabriqué était déjà totalement solidifié au moment du démoulage et qu'aucune mise en contact avec un fluide oxygéné n'a été possible au cours du refroidissement dans le moule ou pendant la coulée.

Les paramètres du traitement thermique de recuisson sont fonction des dimensions des blocs traités. De préférence, ces paramètres sont les suivants :

- Température de recuisson : entre 1050°C et 1700 °C, de préférence entre 1200°C et 1650°C, de préférence entre 1450°C et 1650°C.

- Durée de maintien en palier : de préférence supérieur à 2 heures, de préférence supérieur à 5 heures, de préférence supérieur à 10 heures, de préférence supérieur à 15 heures, de préférence supérieur à 24 heures et/ou de préférence inférieur à 72 heures, à partir du moment où la totalité du bloc a atteint la température de palier (en surface de bloc et en cœur de bloc). A titre d'exemple, pour des blocs dont toutes les dimensions sont inférieures à 5 mm, le temps de maintien en palier sera de préférence de 5 heures. Pour un bloc cylindrique de diamètre 200 mm et de hauteur 150 mm, le temps de maintien en palier sera de préférence de 15 heures.

Dans tous les cas, de préférence, le traitement thermique de recuisson est effectué sous une atmosphère contenant au moins 20% en volume d'oxygène, de préférence sous air, de préférence à la pression ambiante de 1 bar.

Le traitement thermique de recuisson doit être effectué après solidification complète du bloc. Avant d'être recuit, le bloc peut cependant être réduit en morceaux ou en poudre. De préférence, le bloc est broyé sous la forme de particules dont la taille est de 5 mm ou inférieure à 5 mm.

Le procédé décrit ci-dessus conduit à un bloc selon l'invention.

Le bloc selon l'invention peut avantageusement présenter des dimensions quelconques.

Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle. De préférence, le bloc présente une épaisseur supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 2 mm, de préférence supérieure à 5 cm, de préférence encore supérieure à 15 cm, l'épaisseur d'un bloc étant sa plus petite dimension.

Pour obtenir une poudre, par exemple pour fabriquer une cathode pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC), le bloc, éventuellement recuit, est ensuite concassé et broyé dans les granulométries désirées. Avantageusement, le procédé selon l'invention permet la fabrication de particules de dimensions variées à un coût réduit.

De préférence, le bloc démoulé est d'abord concassé en morceaux de 0 à 5 mm. Puis un traitement thermique de recuisson est effectué sur ces morceaux, qui sont ensuite broyés dans les granulométries désirées.

Un procédé selon la deuxième version du procédé général de l'invention permet de fabriquer de manière simple et économique, en quantités industrielles, des blocs du produit selon l'invention. En particulier, ce procédé permet de fabriquer des blocs

constitués, hors impuretés, à plus de 85 %, voire à plus de 90 %, voire à plus de 95 %, voire à plus de 99 %, voire à plus de 99,9 %, voire sensiblement à 100 % par du pérovskite de LaLnCeQaMnQb de formule $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$, avec Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'euprasyum (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb), du lutécium (Lu), de l'yttrium (Y), et de leurs mélanges ; Qa choisi dans le groupe formé par le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), et leurs mélanges ; Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le cobalt (Co), le titane (Ti), l'étain (Sn), le tantale (Ta), l'indium (In), le niobium (Nb) et leurs mélanges ; et $0 \leq w \leq 0,4$; $0 \leq x \leq 0,4$; $0,1 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0,8 \leq s \leq 1,25$, δ permettant d'assurer l'électroneutralité dudit pérovskite.

Les dimensions des blocs peuvent ensuite être réduites, par exemple par broyage sous forme de poudres si leur utilisation l'exige.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

En particulier, les produits selon l'invention ne se limitent pas à des formes ou de dimensions particulières.

L'invention est cependant limitée à des produits fondus.

Les produits de pérovskite de lanthane dopé – manganèse $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ fondus sont notamment remarquables en ce que, en cas de contact avec de la zircone dopée, les quantités de phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou de phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ générées (a, b, c, d, f, h étant des nombres réels strictement positifs, et e et g étant des nombres réels positifs ou nuls respectant la relation si $e = 0$ alors $g \neq 0$ et si $g = 0$ alors $e \neq 0$), mesurées suivant le protocole décrit ci-après, sont systématiquement inférieures à celles générées dans les mêmes conditions par une poudre de pérovskite obtenue par un autre procédé que la fusion, et notamment par une poudre frittée). Cette propriété apparaît même constituer une signature des produits selon l'invention.

La méthode utilisée pour mesurer cette propriété est la suivante :

10 grammes de la poudre de pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ à tester, présentant une taille médiane inférieure à 1,5 micron est intimement mélangée à la même quantité d'une poudre de zircone stabilisée à 8 mol% d'oxyde d'yttrium. Des pastilles de ce mélange sont ensuite pressées et frittées à haute

température, dans un cycle dont le palier est de 24 heures à 1375°C. La taille médiane des poudres de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ ainsi que les paramètres lors du traitement thermique de frittage ont été déterminées afin de favoriser la formation d'une phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou de phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ et ainsi mettre en évidence les différences de comportement des poudres de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ au contact d'une poudre de zircone stabilisée à 8 mol% d'oxyde d'yttrium.

Les quantités de phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou de phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ contenues dans l'échantillon fritté, exprimées chacune par rapport à la quantité totale de phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, de phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, de phases de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ et de zircone de cet échantillon, sont mesurées par diffraction X. Les mesures effectuées sont donc des mesures comparatives, et non quantitatives.

Des comparaisons entre différentes poudres de pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ sont facilement réalisables en prenant soin d'utiliser le même protocole, ainsi que la même poudre de zircone stabilisée. De préférence, la totalité des échantillons sont frittés dans le même four, dans un souci de limiter les éventuelles dispersions amenées par la méthode de confection des échantillons à caractériser.

Exemples :

Les essais suivants ont été réalisés dans le but d'illustrer la capacité des produits de pérovskite fondus à générer moins de phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou de phases $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ lorsqu'ils sont en contact à haute température avec une poudre de zircone stabilisée.

Ils consistent à mélanger intimement une poudre de zircone et une poudre de pérovskite de lanthane dopé – manganèse $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$, à mettre en forme une pastille, puis à la porter à haute température afin de favoriser la création de la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et/ou de phases $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ et/ou $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$. La quantité générée pour chacune de ces phases ramenée à la quantité totale de phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, de phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, de phases de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$ et de zircone de l'échantillon est ensuite déterminée par diffraction X.

Dans le détail, la méthodologie suivante a été réalisée :

Des échantillons comportant les poudres de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ à comparer ont été préparés de la façon suivante :

10 grammes de poudre de zircone TZ-8Y (zircone stabilisée à 8 mol% d'oxyde d'yttrium et présentant une taille médiane d_{50} de 0,212 μm (mesurée par sédigraphie), ainsi qu'une surface spécifique de 15,2 m^2/g) commercialisée par la société TOSOH et 10 grammes d'une des poudres de pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ à comparer, présentant une taille médiane de 0,25 μm après un éventuel broyage, par exemple dans un broyeur NETZSCH de type de LME(1) avec des billes en zircone stabilisée à 16,5 mol% d'oxyde de cérium de granulométrie 0,8 - 1 mm, sont mélangées à l'aide d'une spatule en inox dans un bécher en verre, jusqu'à ce que la couleur soit homogène. Le mélange est alors transféré par petites quantités dans un mortier en agate pour être broyé à la main à l'aide d'un pilon en agate, puis l'ensemble de la poudre est de nouveau mélangé dans le bécher en verre avec la spatule en inox.

Des pastilles de 13 mm de diamètre et sensiblement 5 mm d'épaisseur sont ensuite réalisées à l'aide d'une pastilleuse : 2,8 grammes de poudre y sont introduits et pressés sous 50kN avec une presse manuelle Weber pendant 1 min.

Les pastilles sont ensuite déposées dans une gazette en alumine munie d'un couvercle.

L'ensemble est introduit dans un four Naber 1800 commercialisé par la société Nabertherm, puis porté à 1375 °C pendant 24 heures, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min et une descente en température de 5°C/min.

Chaque pastille frittée est ensuite passée au lapidaire afin de retirer environ 2mm d'épaisseur et ainsi dégager le cœur du matériau. La pastille est enfin enrobée dans une résine transparente et polie.

Les mesures en diffraction X sont ensuite réalisées à l'aide d'un appareil D5000 de la société BRUKER pourvu d'un tube DX en cuivre. Le diagramme de diffraction X est réalisé avec un pas de 0,02° et une acquisition de 4 secondes par pas. Dans la pratique, ces diagrammes permettent de détecter :

- une phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, dont le pic principal diffracte à $2\theta \approx 28,7^\circ$ (fiche ICDD 00-017-0450).
- une phase zircone cubique dont le pic principal diffracte à $2\theta \approx 30,5^\circ$ (fiche ICDD 00-027-0997 ou 01-049-1642).

- une ou plusieurs phases de type $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$. Par exemple lorsque l'élément Qa du pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)}\text{Ln}_w\text{Ce}_x\text{Qa}_y)_s(\text{Mn}_{(1-z)}\text{Qb}_z)\text{O}_{3-\delta}$ est :
 - le calcium Ca, la phase à mettre en évidence est CaZrO_3 ;
 - le strontium Sr, la phase à mettre en évidence est SrZrO_3 ;
 - le baryum Ba, la phase à mettre en évidence est BaZrO_3 ;
 - un mélange de Ca et Sr, les phases à mettre en évidence peuvent être CaZrO_3 et SrZrO_3 ;
- une ou plusieurs phases de type $\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h$. Par exemple, cette phase peut être $\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$ ou $\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$.

10 Alors à l'aide du logiciel EVA (commercialisé par la Société Bruker) et après avoir effectué une soustraction du fond continu (background 0,8), il est possible de mesurer l'aire du pic de la phase de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dans le domaine d'angles $28,4^\circ < 2\theta < 29,1^\circ$, l'aire du pic de la phase zircon cubique dans le domaine d'angles $29,3^\circ < 2\theta < 30,8^\circ$ et l'aire du pic de la phase $\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, par exemple dans le domaine

15 d'angles $30,9^\circ < 2\theta < 31,7^\circ$ pour la phase CaZrO_3 , dans le domaine d'angles $30,5^\circ < 2\theta < 31,2^\circ$ pour la phase SrZrO_3 , et dans le domaine d'angles $29,7 < 2\theta < 30,5$ pour la phase BaZrO_3 .

Les résultats sont donnés sous la forme des rapports suivants :

$$20 \quad \text{aire}(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) / [\text{aire}(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \sum [\text{aires}(\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c)] + \sum [\text{aires}(\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire}(\text{Zircone cubique})]$$

$$(\sum [\text{aires}(\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c)] + \sum [\text{aires}(\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)]) / [\text{aire}(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \sum [\text{aires}(\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c)] + \sum [\text{aires}(\text{La}_d\text{Qa}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire}(\text{Zircone cubique})]$$

Par exemple, lorsque l'élément Qa du pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)}\text{Ln}_w\text{Ce}_x\text{Qa}_y)_s(\text{Mn}_{(1-z)}\text{Qb}_z)\text{O}_{3-\delta}$ est :

25

- le calcium Ca, la phase $(\text{Qa}_a\text{Zr}_b\text{O}_c)$ à mettre en évidence est CaZrO_3 , et les résultats sont donnés sous la forme des rapports suivants :

$$30 \quad \text{aire}(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) / [\text{aire}(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \sum [\text{aires}(\text{CaZrO}_3)] + \sum [\text{aires}(\text{La}_d\text{Ca}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire}(\text{Zircone cubique})]$$

$$(\sum [\text{aires}(\text{CaZrO}_3)] + \sum [\text{aires}(\text{La}_d\text{Ca}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)]) / [\text{aire}(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \sum [\text{aires}(\text{CaZrO}_3)] + \sum [\text{aires}(\text{La}_d\text{Ca}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire}(\text{Zircone cubique})]$$

- le strontium Sr, la phase ($\text{Q}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$) à mettre en évidence est SrZrO_3 , et les résultats sont donnés sous la forme des rapports suivants :

$$\text{aire } (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) / [\text{aire } (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \Sigma [\text{aires } (\text{SrZrO}_3)] + \Sigma [\text{aires } (\text{La}_d\text{Sr}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire } (\text{Zircone cubique})]$$

$$5 \quad (\Sigma [\text{aires } (\text{SrZrO}_3)] + \Sigma [\text{aires } (\text{La}_d\text{Sr}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)]) / [\text{aire } (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \Sigma [\text{aires } (\text{SrZrO}_3)] + \Sigma [\text{aires } (\text{La}_d\text{Sr}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire } (\text{Zircone cubique})]$$

- le baryum Ba, la phase à mettre en évidence est BaZrO_3 , et les résultats sont donnés sous la forme des rapports suivants :

$$10 \quad \text{aire } (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) / [\text{aire } (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \Sigma [\text{aires } (\text{BaZrO}_3)] + \Sigma [\text{aires } (\text{La}_d\text{Ba}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire } (\text{Zircone cubique})]$$

$$(\Sigma [\text{aires } (\text{BaZrO}_3)] + \Sigma [\text{aires } (\text{La}_d\text{Ba}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)]) / [\text{aire } (\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + \Sigma [\text{aires } (\text{BaZrO}_3)] + \Sigma [\text{aires } (\text{La}_d\text{Ba}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)] + \text{aire } (\text{Zircone cubique})]$$

15 Les différentes poudres de pérovskite de $(\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ comparées sont les suivantes :

Une poudre de référence (exemple comparatif) a été fabriquée selon un procédé décrit dans la fabrication de l'exemple 1 de US 5,686,198 (différent de la fusion). Dans le détail, les poudres suivantes ont d'abord été mélangées, telles quelles, de façon intime à la spatule dans un bécher :

20 - 112,04 g de poudre de La_2O_3 , commercialisée par la société TREIBACHER, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille médiane est inférieure à 45 μm ;

25 - 12,45 g de poudre de CaO , commercialisée par la société LA GLORIETTE, dont la pureté est supérieure à 93 % en masse et dont le passant au tamis de 80 μm est supérieur à 90 %;

- 76,30 g de poudre de MnO_2 , commercialisée par la société DELTA, dont la pureté est supérieure à 91 % en masse et dont la taille médiane est d'environ 45 μm ;

30 - 18,45 g de poudre de CeO_2 , commercialisée par la société ALTICHEM, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille maximum est inférieure à 20 μm ;

- 4,95 g de poudre de MgO, commercialisée par la société DELTAMAT PAQUET, dont la pureté est supérieure à 99 % en masse et dont la taille maximum est inférieure à 1 mm ;

Les quantités des différentes poudres utilisées ont été calculées pour arriver au
5 pérovskite de $\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_y)_s (\text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z) \text{O}_{3-\delta}$ souhaité après frittage.

Le mélange intime de poudres est pressé isostatiquement sous la forme d'un cylindre et fritté 3 fois à 1500°C sous air pendant un temps de palier de 4 heures. Après chaque cycle de frittage, la pastille est broyée à sec, dans un broyeur à anneaux en carbure de tungstène pendant 50s puis tamisée à 160µm afin d'améliorer l'homogénéité
10 chimique du pérovskite désiré. La poudre finale, issue du troisième frittage, est broyée par attrition de façon à ce qu'elle présente une taille médiane de 0,25 micron.

L'exemple comparatif a été comparé à une poudre d'un produit de pérovskite fondu
15 selon l'invention, précédemment nommé « exemple 5 », n'ayant pas subi de traitement de recuisson.

Ces pérovskites présentent les compositions chimiques suivantes :

Tableau 2

20

Exemple	Composition
Comparatif	$(\text{La}_{0,682}\text{Ce}_{0,121}\text{Ca}_{0,197})_{0,923} \text{Mn}_{0,867} \text{Mg}_{0,133} \text{O}_{3-\delta}$
Exemple 5	$(\text{La}_{0,688}\text{Ce}_{0,107}\text{Ca}_{0,205}) \text{Mn}_{0,877} \text{Mg}_{0,123} \text{O}_{3-\delta}$

Des pastilles ont été réalisées à partir d'un mélange de chacune de ces poudres et de zircone stabilisée comme décrit ci-dessus.

25 La diffraction en rayons X a permis de mettre en évidence les phases $\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$ et $\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ comme phases de type $(\text{La}_d\text{Ca}_e\text{Zr}_f\text{Qb}_g\text{O}_h)$, le tableau 3 résume donc les mesures des rapports :

« aire $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ / [aire $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ + aire (CaZrO_3) + aire $(\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3)$ +
aire $(\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3)$ + aire (Zircone cubique)] », et

30 « (aires (CaZrO_3) + aire $(\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3)$ + aire $(\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3)$ / [aire $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ + aire (CaZrO_3) + aire $(\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3)$ + aire $(\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3)$ +
aire (Zircone cubique)] » :

Tableau 3

Exemple	Rapport aire ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) / [aire ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) + aire (CaZrO_3) + aire ($\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$) + aire ($\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$) + aire (Zircone cubique)]	Rapport (aires (CaZrO_3) + aire ($\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$) + aire ($\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$) / [aire ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) + aire (CaZrO_3) + aire ($\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$) + aire ($\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$) + aire (Zircone cubique)]
Comparatif	0	3,88
Exemple 5	0	0

5 Le tableau 3 montre clairement que la poudre du produit de pérovskite fondu selon l'invention présente un rapport

(aires (CaZrO_3) + aire ($\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$) + aire ($\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$) / [aire ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) + aire (CaZrO_3) + aire ($\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$) + aire ($\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$) + aire (Zircone cubique)]

10 comparativement beaucoup plus faible que la poudre de produit de pérovskite obtenue par un autre procédé que la fusion. Dans les produits de l'invention, les phases CaZrO_3 , $\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ peuvent même ne pas pouvoir être mises en évidence.

Avantageusement, les performances de piles à combustible à oxyde solide utilisant ces produits s'en trouvent améliorées.

REVENDICATIONS

1. Produit obtenu par fusion comportant :

- 5 - l'élément lanthane La,
- optionnellement un élément Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme Pr, du néodyme Nd, du prométhium Pm, du samarium Sm, de l'euporium Eu, du gadolinium Gd, du terbium Tb, du dysprosium Dy, de l'holmium Ho, de l'erbium Er, du thulium Tm, de l'ytterbium Yb, du lutécium
- 10 Lu, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges,
- optionnellement l'élément cérium Ce,
- un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba et leurs mélanges,
- l'élément manganèse Mn,
- 15 - un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, le cobalt Co, le titane Ti, l'étain Sn, le tantale Ta, l'indium In, le niobium Nb et leurs mélanges,
- l'élément oxygène O,

le produit présentant une composition chimique telle que, en appelant

- 20 La_p la teneur molaire en lanthane ;
- Mn_p la teneur molaire en manganèse ;
- Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;
- Ce_p la teneur molaire en cérium ;
- Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;
- 25 Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et en posant

- $s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p),$
- $z = Qb_p / (Mn_p + Qb_p),$
- 30 $w = Ln_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$
- $x = Ce_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$ et
- $y = Qa_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$

le produit présentant, hors impuretés, un taux de pérovskite de formule $(La_{(1-w-x-y)} Ln_w Ce_x Qa_y)_s (Mn_{(1-z)} Qb_z) O_{3-\delta}$ supérieur à 30%, w, x, y, z et s étant des proportions

molaires et δ étant déterminé de manière à assurer l'électroneutralité dudit pérovskite,

la composition chimique dudit produit soit telle que

$$0 \leq w \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0 \leq x \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0,1 \leq y \leq 0,6, \text{ et}$$

$$0 < z \leq 0,5, \text{ et}$$

$$0,8 \leq s \leq 1,25.$$

2. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,85 \leq s \leq 1,15$.

3. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,9 \leq s \leq 1,1$.

4. Produit obtenu par fusion comportant :

- l'élément lanthane La,
- optionnellement un élément Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme Pr, du néodyme Nd, du prométhium Pm, du samarium Sm, de l'euporium Eu, du gadolinium Gd, du terbium Tb, du dysprosium Dy, de l'holmium Ho, de l'erbium Er, du thulium Tm, de l'ytterbium Yb, du lutécium Lu, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges,
- optionnellement l'élément cérium Ce,
- un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba et leurs mélanges,
- l'élément manganèse Mn,
- optionnellement un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, le cobalt Co, le titane Ti, l'étain Sn, le tantale Ta, l'indium In, le niobium Nb et leurs mélanges,
- l'élément oxygène O,

le produit présentant une composition chimique telle que, en appelant

La_p la teneur molaire en lanthane ;

Mn_p la teneur molaire en manganèse ;

Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;

Ce_p la teneur molaire en cérium ;

Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;

Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et en posant

$$s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p),$$

$$z = Qb_p / (Mn_p + Qb_p),$$

5

$$w = Ln_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

$$x = Ce_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p), \text{ et}$$

$$y = Qa_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

la composition chimique dudit produit soit telle que

$$0 \leq w \leq 0,4, \text{ et}$$

10

$$0 \leq x \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0,1 \leq y \leq 0,6, \text{ et}$$

$$z = 0, \text{ et}$$

$$1,1 < s \leq 1,25.$$

5. Produit obtenu par fusion comportant :

15

- l'élément lanthane La,
- optionnellement un élément Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme Pr, du néodyme Nd, du prométhium Pm, du samarium Sm, de l'euporium Eu, du gadolinium Gd, du terbium Tb, du dysprosium Dy, de l'holmium Ho, de l'erbium Er, du thulium Tm, de l'ytterbium Yb, du lutécium Lu, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges, et Ln n'est pas l'yttrium et/ou l'ytterbium

20

- optionnellement l'élément cérium Ce,
- un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba et leurs mélanges,

25

- l'élément manganèse Mn,
- optionnellement un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, le cobalt Co, le titane Ti, l'étain Sn, le tantale Ta, l'indium In, le niobium Nb et leurs mélanges,

30

- l'élément oxygène O,

le produit présentant une composition chimique telle que, en appelant

La_p la teneur molaire en lanthane ;

Mn_p la teneur molaire en manganèse ;

Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;

35

Ce_p la teneur molaire en cérium ;

Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;

Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et en posant

$$s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p),$$

$$z = Qb_p / (Mn_p + Qb_p),$$

$$w = Ln_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

$$x = Ce_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p), \text{ et}$$

$$y = Qa_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

la composition chimique dudit produit soit telle que

$$0 < w \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0 \leq x \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0,1 \leq y \leq 0,6, \text{ et}$$

$$z = 0 \text{ et}$$

$$0,8 \leq s \leq 1,1$$

6. Produit obtenu par fusion comportant :

- l'élément lanthane La,
- optionnellement un élément Ln choisi dans le groupe constitué de l'ytterbium Yb, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges,
- optionnellement l'élément cérium Ce,
- un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba et leurs mélanges,
- l'élément manganèse Mn,
- optionnellement un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, le cobalt Co, le titane Ti, l'étain Sn, le tantale Ta, l'indium In, le niobium Nb et leurs mélanges,
- l'élément oxygène O,

le produit présentant une composition chimique telle que, en appelant

La_p la teneur molaire en lanthane ;

Mn_p la teneur molaire en manganèse ;

Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;

Ce_p la teneur molaire en cérium ;

Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;

Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et en posant

$$s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p),$$

$$z = Qb_p / (Mn_p + Qb_p),$$

5

$$w = Ln_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

$$x = Ce_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p), \text{ et}$$

$$y = Qa_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

la composition chimique dudit produit soit telle que

$$0 < w \leq 0,4, \text{ et}$$

10

$$0 \leq x \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0,1 \leq y \leq 0,6, \text{ et}$$

$$z = 0 \text{ et}$$

$$0,8 \leq s \leq 1,1 \text{ et}$$

$$x+y+w > 0,6875.$$

15 7. Produit obtenu par fusion comportant :

- l'élément lanthane La,
- optionnellement un élément Ln choisi dans le groupe constitué du praséodyme Pr, du néodyme Nd, du prométhium Pm, du samarium Sm, de l'euprasyum Eu, du gadolinium Gd, du terbium Tb, du dysprosium Dy, de l'holmium Ho, de l'erbium Er, du thulium Tm, de l'ytterbium Yb, du lutécium Lu, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges,
- optionnellement l'élément cérium Ce,
- un élément Qa choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba et leurs mélanges,
- l'élément manganèse Mn,
- optionnellement un élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, le cobalt Co, le titane Ti, l'étain Sn, le tantale Ta, l'indium In, le niobium Nb et leurs mélanges,
- l'élément oxygène O,

30

le produit présentant une composition chimique telle que, en appelant

La_p la teneur molaire en lanthane ;

Mn_p la teneur molaire en manganèse ;

Ln_p la teneur molaire en élément Ln ;

35

Ce_p la teneur molaire en cérium ;

Qa_p la teneur molaire en élément Qa ;

Qb_p la teneur molaire en élément Qb ;

ces teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale des éléments La , Ln , Ce , Qa , Mn , Qb , et en posant

$$s = (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p) / (Mn_p + Qb_p),$$

$$z = Qb_p / (Mn_p + Qb_p),$$

$$w = Ln_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

$$x = Ce_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p), \text{ et}$$

$$y = Qa_p / (La_p + Ln_p + Ce_p + Qa_p),$$

la composition chimique dudit produit soit telle que

$$w = 0, \text{ et}$$

$$0 \leq x \leq 0,4, \text{ et}$$

$$0,1 \leq y \leq 0,6, \text{ et}$$

$$z = 0 \text{ et}$$

$$0,8 \leq s \leq 1,1, \text{ et}$$

$$(x+y).s > 0,55.$$

8. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca , le strontium Sr , le baryum Ba et leurs mélanges; l'élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg , le nickel Ni , le chrome Cr , l'aluminium Al , le fer Fe , le cobalt Co , le titane Ti , l'étain Sn , le tantale Ta , l'indium In , le niobium Nb et leurs mélanges, et, sauf en cas d'incompatibilité,

$$\circ \quad 0,05 \leq x \leq 0,25,$$

$$\circ \quad 0,1 \leq x+y \leq 0,7,$$

$$25 \quad \circ \quad 0 < z \leq 0,5, \text{ et}$$

$$\circ \quad 0,8 \leq s \leq 1,25.$$

9. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 7 et 8 dans lequel l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca , le strontium Sr , le baryum Ba et leurs mélanges; l'élément Qb choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg , le nickel Ni , le chrome Cr , l'aluminium Al , le fer Fe , le cobalt Co , le titane Ti , l'étain Sn , le tantale Ta , l'indium In , le niobium Nb et leurs mélanges, et

$$\circ \quad w = 0, \text{ et}$$

$$\circ \quad 0,05 \leq x \leq 0,25, \text{ et}$$

$$\circ \quad 0,1 \leq x+y \leq 0,7, \text{ et}$$

- $0 \leq z \leq 0,5$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$.

10. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,1 \leq x \leq 0,2$.

5 11. Produit selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,4 \leq x+y \leq 0,7$.

12. Produit selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, dans lequel l'élément Qa est le calcium Ca.

10 13. Produit selon l'une quelconque des cinq revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,9 \leq s \leq 1$.

14. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,95 \leq s \leq 1$.

15. Produit selon l'une quelconque des sept revendications immédiatement précédentes, dans lequel $z = 0$ et $0,8 \leq s \leq 0,9$.

15 16. Produit selon l'une quelconque des huit revendications immédiatement précédentes, dans lequel $z = 0$ et $0,5 \leq x+y \leq 0,7$.

17. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'élément Qa est le calcium Ca, l'élément Qb est le chrome Cr, et, sauf en cas d'incompatibilité,

- $0,18 \leq y \leq 0,4$, et
- $0,05 \leq z \leq 0,15$, et
- 20 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$.

18. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 7 et 17, dans lequel l'élément Qa est le calcium Ca, l'élément Qb est le chrome Cr, et

- $w = 0$, et
- $x = 0$, et
- 25 ○ $0,18 \leq y \leq 0,4$, et
- $0,05 \leq z \leq 0,15$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$.

19. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,9 \leq s \leq 1$.

20. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,95 \leq s \leq 1$.

21. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, et leurs mélanges, et, sauf en cas d'incompatibilité,

- 5
- $0,01 \leq x \leq 0,047$, et
 - $0,155 \leq y \leq 0,39$, et
 - $0,8 \leq s \leq 1,25$.

22. Produit selon l'une quelconque des revendications 4, 7 et 21, dans lequel l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, et leurs mélanges, et

- 10
- $w = 0$, et
 - $0,01 \leq x \leq 0,047$, et
 - $0,155 \leq y \leq 0,39$, et
 - $z = 0$, et
- 15
- $0,8 \leq s \leq 1,25$.

23. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,9 \leq s \leq 1$.

24. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,95 \leq s \leq 1$.

25. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,96 \leq s \leq 0,995$.

20 26. Produit selon l'une quelconque des revendications 21 et 22, dans lequel $0,8 \leq s < 0,9$.

27. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, et leurs mélanges ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le nickel Ni, le chrome Cr, et leurs mélanges, et, sauf en cas d'incompatibilité,

- 25
- $0 \leq x \leq 0,205$, et
 - $0,15 \leq y \leq 0,25$, et
 - $0,03 \leq z \leq 0,2$, et
 - $0,8 \leq s \leq 1,25$.

30 28. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 7 et 27, dans lequel l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, et

leurs mélanges ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le nickel Ni, le chrome Cr, et leurs mélanges, et

- $w = 0$, et
- $0 \leq x \leq 0,205$, et
- 5 ○ $0,15 \leq y \leq 0,25$, et
- $0,03 \leq z \leq 0,2$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$.

29. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,9 \leq s \leq 1$.

10 30. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,95 \leq s \leq 1$.

31. Produit selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, dans lequel $y = 0,2$.

15 32. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du praséodyme Pr, du néodyme Nd, du prométhium Pm, du samarium Sm, de l'euprécium Eu, du gadolinium Gd, du terbium Tb, du dysprosium Dy, de l'holmium Ho, de l'erbium Er, du thulium Tm, de l'ytterbium Yb, du lutécium Lu, et de leurs mélanges; l'élément Qa est choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba, et leurs mélanges ; l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, et leurs mélanges, et

- 20 ○ $0,05 \leq w \leq 0,4$, et
- $0 \leq x \leq 0,4$, et
- $0,1 \leq y \leq 0,2$, et
- $0,05 \leq z \leq 0,1$, et
- $0,8 \leq s \leq 1,25$.

25 33. Produit selon la revendication précédente, dans lequel l'élément Ln est choisi dans le groupe formé par le praséodyme Pr, le néodyme Nd, le samarium Sm, et leurs mélanges.

34. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel l'élément Qa est le calcium.

35. Produit selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel l'élément Qb est choisi dans le groupe formé par le nickel Ni, le magnésium Mg et leurs mélanges.
36. Produit selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,05 \leq w \leq 0,3$.
37. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,05 \leq w \leq 0,2$.
38. Produit selon l'une quelconque des six revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0 \leq x \leq 0,3$.
39. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0 \leq x \leq 0,2$.
40. Produit selon l'une quelconque des huit revendications immédiatement précédentes dans lequel $0,9 \leq s \leq 1$.
41. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,95 \leq s \leq 1$.
42. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du néodyme Nd, du samarium Sm, du gadolinium Gd, du dysprosium Dy, de l'erbium Er, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges, et l'élément Qa est le calcium Ca, et, sauf en cas d'incompatibilité,
- $0,005 \leq w \leq 0,4$, et
 - $0,005 \leq x \leq 0,02$, et
 - $0,1 \leq y \leq 0,6$, et
 - $0,8 \leq s \leq 1,25$.
43. Produit selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, et 42 dans lequel l'élément Ln est choisi dans le groupe constitué du néodyme Nd, du samarium Sm, du gadolinium Gd, du dysprosium Dy, de l'erbium Er, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges, et l'élément Qa est le calcium Ca, et
- $0,005 \leq w \leq 0,4$, et
 - $0,005 \leq x \leq 0,02$, et
 - $0,1 \leq y \leq 0,6$, et
 - $z = 0$, et
 - $0,8 \leq s \leq 1,25$.

44. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel l'élément Ln est constitué d'un élément choisi dans le groupe constitué par le samarium Sm, le gadolinium Gd, le dysprosium Dy, l'erbium Er, et leurs mélanges.
- 5 45. Produit selon la revendication précédente, dans lequel l'élément Ln est constitué par le samarium Sm.
46. Produit selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,175 \leq w \leq 0,185$.
- 10 47. Produit selon l'une quelconque des cinq revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,255 \leq y \leq 0,265$.
48. Produit selon l'une quelconque des six revendications immédiatement précédentes, dans lequel $1 \leq s \leq 1,02$.
49. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $1,001 \leq s \leq 1,01$.
- 15 50. Produit selon l'une quelconque des huit revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,55 \leq 1-w-x-y \leq 0,56$.
51. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'élément Qa est le calcium Ca, et, sauf en cas d'incompatibilité,
- 20 ○ $0,1 \leq x \leq 0,2$, et
 ○ $0,2 \leq y \leq 0,55$, et
 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$.
52. Produit selon l'une quelconque des revendications 4, 7 et 51 dans lequel l'élément Qa est le calcium Ca, et
- 25 ○ $w = 0$, et
 ○ $0,1 \leq x \leq 0,2$, et
 ○ $0,2 \leq y \leq 0,55$, et
 ○ $z = 0$
 ○ $0,8 \leq s \leq 1,25$.
53. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,9 \leq s \leq 1$.

54. Produit selon la revendication précédente, dans lequel $0,95 \leq s \leq 1$.
55. Produit selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, dans lequel $0,5 < x + y \leq 0,75$.
56. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur
5 massique en impuretés est inférieure à 1,5 %.
57. Produit selon la revendication précédente, dans lequel la teneur massique en impuretés est inférieure à 1 %.
58. Produit selon la revendication précédente, dans lequel la teneur massique en impuretés est inférieure à 0,7 %.
- 10 59. Produit selon l'une quelconque des revendications 4 à 58, présentant, hors impuretés, un taux de pérovskite de formule $\text{La}_{(1-w-x-y)} \text{Ln}_w \text{Ce}_x \text{Qa}_{ys} \text{Mn}_{(1-z)} \text{Qb}_z \text{O}_{3-\delta}$ supérieur à 30%, w, x, y, z et s étant des proportions molaires et respectant l'une quelconque des conditions mentionnées dans l'une quelconque des revendications précédentes, et δ étant déterminé de manière à assurer l'électroneutralité dudit pérovskite.
- 15 60. Produit selon la revendication précédente, dans lequel ledit taux de pérovskite est supérieur à 85 %.
61. Produit selon la revendication précédente, dans lequel ledit taux de pérovskite est supérieur à 90 %.
62. Produit selon la revendication précédente, dans lequel ledit taux de pérovskite est
20 supérieur à 95 %.
63. Produit selon la revendication précédente, dans lequel ledit taux de pérovskite est supérieur à 99 %.
64. Produit selon la revendication précédente, dans lequel ledit taux de pérovskite est de 100%.
- 25 65. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et O représentent au total plus de 95% dudit produit, en pourcentage massique.

66. Produit selon la revendication précédente, dans lequel les éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et O représentent au total plus de 98,5% dudit produit.
67. Produit selon la revendication précédente, dans lequel les éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et O représentent au total plus de 99% dudit produit.
- 5 68. Produit selon la revendication précédente, dans lequel les éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, et O représentent au total plus de 99,3% dudit produit.
69. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur molaire O_p en élément oxygène, en pourcentage molaire sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, O, est telle que
- 10 $2/(3+s) \leq O_p \leq 4/(5+s)$.
70. Produit selon la revendication précédente, dans lequel la teneur molaire O_p en élément oxygène, en pourcentage molaire sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, O, est telle que
- $2,5/(3,5+s) \leq O_p \leq 3,5/(4,5+s)$.
- 15 71. Produit selon la revendication précédente, dans lequel la teneur molaire O_p en élément oxygène, en pourcentage molaire sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, O, est telle que
- $2,7/(3,7+s) \leq O_p \leq 3,3/(4,3+s)$.
- 20 72. Produit selon la revendication précédente, dans lequel la teneur molaire O_p en élément oxygène, en pourcentage molaire sur la base de la quantité molaire totale des éléments La, Ln, Ce, Qa, Mn, Qb, O, est telle que
- $2,85/(3,85+s) \leq O_p \leq 3,15/(4,15+s)$.
73. Procédé de fabrication d'un produit fondu comportant les étapes suivantes :
- 25 a) mélange de matières premières apportant du lanthane, du manganèse, optionnellement de l'oxygène, d'un élément Qa et optionnellement d'un élément Ln et/ou optionnellement d'un élément Qb et/ou optionnellement du cérium, pour former une charge de départ,
- 30 - l'élément Qa étant choisi dans le groupe formé par le calcium Ca, le strontium Sr, le baryum Ba et leurs mélanges,
- l'élément Ln étant choisi dans le groupe constitué du praséodyme Pr, du néodyme Nd, du prométhium Pm, du samarium Sm, de

l'euporium Eu, du gadolinium Gd, du terbium Tb, du dysprosium Dy, de l'holmium Ho, de l'erbium Er, du thulium Tm, de l'ytterbium Yb, du lutécium Lu, de l'yttrium Y, et de leurs mélanges,

- l'élément Qb étant choisi dans le groupe formé par le magnésium Mg, le nickel Ni, le chrome Cr, l'aluminium Al, le fer Fe, le cobalt Co, le titane Ti, l'étain Sn, le tantale Ta, l'indium In, le niobium Nb et leurs mélanges,

b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'un bain de matière en fusion ;

c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion, les matières premières étant choisies de manière que le produit solide obtenu à l'issue de l'étape c) soit conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

74. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape c) comporte les étapes suivantes :

- c₁) dispersion de la matière en fusion sous forme de gouttelettes liquides,
- d₁) solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide oxygéné, de manière à obtenir des particules fondues.

75. Procédé selon la revendication 73, dans lequel l'étape c) comporte les étapes suivantes :

- c₂) coulage de ladite matière en fusion dans un moule ;
- d₂) solidification par refroidissement de la matière coulée dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;
- e₂) démoulage du bloc.

76. Procédé selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel à l'étape c₁) et/ou à l'étape d₁), ou à l'étape c₂) et/ou à l'étape d₂) et/ou après l'étape e₂), on met en contact, directement ou indirectement, de ladite matière en fusion en cours de solidification avec un fluide oxygéné.

77. Procédé selon la revendication précédente, ledit fluide oxygéné comportant au moins 25% en volume d'oxygène.

78. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel on procède au démoulage de l'étape e₂) avant solidification

complète du bloc, on commence ledit contact immédiatement après démoulage du bloc et on maintient ledit contact jusqu'à la solidification complète du bloc.

79. Procédé selon l'une quelconque des revendications 73 à 78, dans lequel, après l'étape d₁) ou après l'étape e₂), on recuit les particules ou le bloc obtenu, à une température comprise entre 1050°C et 1700 °C.
- 5
80. Cathode pour piles à combustible à oxyde solide comportant un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 72 ou un produit fondu obtenu ou pouvant être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 73 à 79.

1/1

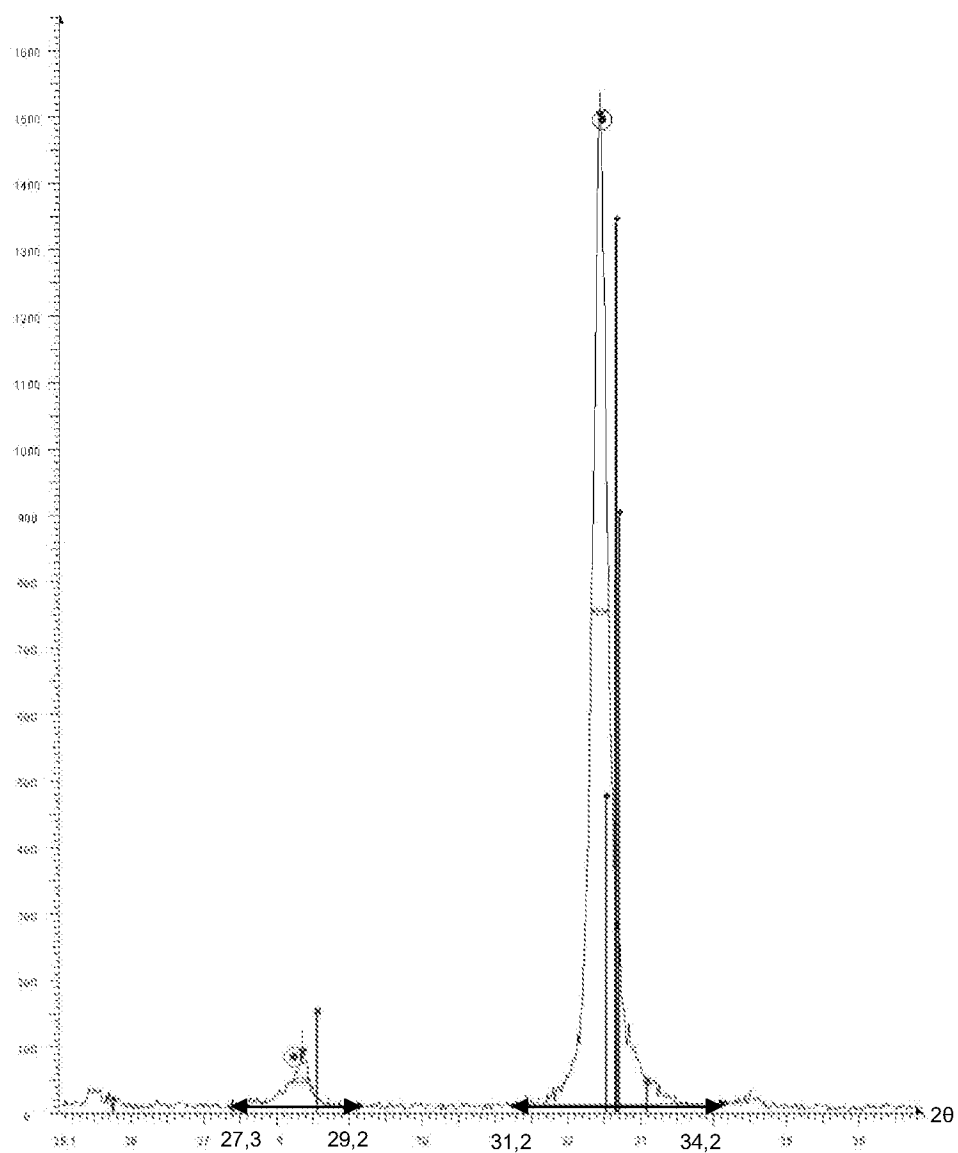


Fig. 1