

⑤④ **PRODUIT FONDU POLYCRISTALLIN A BASE DE BROWNMILLERITE.**

②② **Date de dépôt :** 20.09.18.

③③ **Priorité :**

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

☐ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée —FR et CENTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement
public — FR.

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 27.03.20 Bulletin 20/13.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 25.09.20 Bulletin 20/39.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② **Inventeur(s) :** KAPER HELENA et REPECAUD
PIERRE-ALEXIS.

⑦③ **Titulaire(s) :** SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦④ **Mandataire(s) :** SAINT-GOBAIN RECHERCHE.



PRODUIT FONDU POLYCRISTALLIN A BASE DE BROWNMILLERITE

L'invention concerne des matériaux polycristallins à base de brownmillerite, de
 5 formule chimique $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, X étant Ca ou Sr ou un mélange de Ca et Sr, notamment destinés à une utilisation dans laquelle le transport d'oxygène est nécessaire, notamment comme membrane pour la séparation de l'oxygène, comme électrode pour pile à oxyde solide (« *Solide Oxide Fuel Cell* » en anglais ou encore « SOFC »), comme support de catalyseur, voire même comme catalyseur.

10

On appelle classiquement « brownmillerite de calcium et de fer » et « brownmillerite de strontium et de fer », des produits de formule générique $CaFeO_{2,5}$ et $SrFeO_{2,5}$, respectivement, la phase de brownmillerite $CaFeO_{2,5}$ ou $SrFeO_{2,5}$ étant éventuellement dopée avec un dopant M et/ou M', dans le but d'améliorer la
 15 conductivité ionique et/ou l'aptitude au frittage et/ou la stabilité thermique et/ou chimique. Le dopant M peut être notamment Ba, La ou un mélange de ces éléments, et le dopant M' peut être Ti, Cu, Gd, Mn, Al, Sc, Ga, Mg, Ni, Zn, Pr, In, Co ou un mélange de ces éléments.

Ces brownmillerites sont généralement fabriqués par les procédés suivants :

- 20
- sol-gel, notamment par le procédé Pechini,
 - synthèse par frittage en voie solide,
 - auto-combustion.

On connaît également un monocristal de brownmillerite $CaFeO_{2,5}$ fabriqué à l'aide de la méthode par zone flottante (« *Floating Zone method* » en anglais) comme
 25 décrit dans « *Influence of Phase Transformations on Crystal Growth of Stoichiometric Brownmillerite Oxides: Sr_2ScGaO_5 and $Ca_2Fe_2O_5$* », Ceretti et Al., Crystals, Vol.6, 2016, pp 146.

On connaît enfin l'utilisation de ces matériaux comme support de catalyseur.

Il existe un besoin pour atteindre des taux de conversion très élevés à des
 30 températures de réaction les plus basses possibles.

Un objet de l'invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit fondu polycristallin à base de brownmillerite, constitué, pour plus de 95% de sa masse, des éléments Ca, Sr, Fe, O, M et M', les teneurs desdits éléments dans ledit produit fondu étant définies par la formule $X_y M_z Fe_t M'_u O_{2,5}$, dans laquelle les indices atomiques sont tels que $0,76 \leq y \leq 1,10$, $z \leq 0,21$, $0,48 \leq t \leq 1,10$, $u \leq 0,52$, $0,95 \leq y + z \leq 1,10$, et $0,95 \leq t + u \leq 1,10$, X étant Ca ou Sr ou un mélange de Ca et Sr, M étant un élément choisi dans le groupe formé par La, Ba et leurs mélanges, M' étant un élément choisi dans le groupe formé par Ti, Cu, Gd, Mn, Al, Sc, Ga, Mg, Ni, Zn, Pr, In, Co, et leurs mélanges, la somme des indices atomiques de Ti et Cu étant inférieure ou égale à 0,1.

Autrement dit, la contribution sommée de Ti et de Cu à l'indice u dans la formule précédente est inférieure ou égale à 0,1.

Bien évidemment, $0 \leq z$ et $0 \leq u$.

Dans un mode de réalisation, lesdits éléments autres que Ca, Sr, Fe, M et M' sont sous la forme d'oxydes pour plus de 95%, plus de 99%, voire sensiblement 100% en masse.

De manière surprenante, de tels produits se sont avérés bien adaptés pour constituer un support de catalyseur permettant d'obtenir des taux de conversion élevés à basse température. Les supports de catalyse comprenant ou constitué par les produits selon l'invention sont notamment remarquables en ce que la température nécessaire pour atteindre un taux de conversion égal à 50% dans une réaction d'oxydation du CO en CO₂ est systématiquement inférieure à la température nécessaire pour atteindre ce même taux avec un support de même composition obtenu par un procédé autre que la fusion. Cette propriété apparaît même constituer une signature des produits selon l'invention.

Sous l'effet de la fusion, puis du refroidissement, les éléments Ca, Sr, Fe, M, M' et O se combinent sous la forme d'au moins une phase de brownmillerite, voire d'autres phases minoritaires contenant du calcium et/ou du fer et/ou du strontium, notamment FeO, CaO, CaCO₃, Fe, Fe₂O₃ et SrCO₃.

De préférence, un produit selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

- $0,85 \leq y \leq 1,05$ et/ou $z \leq 0,15$ et/ou $0,75 \leq t \leq 1,05$ et/ou $u \leq 0,25$,
- le taux de phase(s) de brownmillerite, (c'est-à-dire le pourcentage poids de phase(s) brownmillerite(s) sur la base de l'ensemble des phases cristallisées présentes dans le produit fondu) est supérieur à 50%, de préférence encore est supérieur à 55%,

- $z = 0$,
- $u = 0$,
- $z = 0$ et $u = 0$,
- l'élément M' est choisi parmi Ti, Cu, Ni, Co, Mn et leurs mélanges,
- 5 - dans la formulation $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, si x représente la proportion de Sr et $(1-x)$ la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $0 < x \leq 0,1$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,10$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,10$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit,
- 10 - dans la formulation $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, si x représente la proportion de Sr et $(1-x)$ la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $x = 0$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,10$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,10$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit,
- 15 - dans la formulation $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, si x représente la proportion de Sr et $(1-x)$ la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $1 > x \geq 0,9$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,10$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,10$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit,
- 20 - dans la formulation $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, si x représente la proportion de Sr et $(1-x)$ la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $x = 1$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,10$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,10$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit.

25

L'invention concerne également une poudre comportant plus de 90% ou même 100% en masse de particules en un produit fondu tel que décrit précédemment. Une telle poudre présente une taille médiane D_{50} supérieure à 0,1 μm et inférieure à 4 mm.

30

Avantageusement, ces caractéristiques optionnelles améliorent les propriétés catalytiques, rendant les produits selon l'invention particulièrement bien adaptés, après broyage éventuel, comme support de catalyseur ou catalyseur.

35

L'invention concerne également une poudre comportant plus de 90% en masse, voire plus de 95%, voire sensiblement 100% de particules en un produit selon l'invention.

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

- a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape c), un produit selon l'invention,
- 5 b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide,
- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, de manière à obtenir un produit fondu selon l'invention.

L'invention concerne aussi un produit susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'invention.

- 10 L'invention concerne enfin un dispositif choisi parmi une membrane pour la séparation de l'oxygène, une membrane catalytique, une électrode pour pile à combustible à oxyde solide, un support de catalyseur, un catalyseur comportant ou constitué d'un produit selon l'invention, ou d'une poudre selon l'invention ou d'un produit fabriqué ou susceptible d'être fabriqué par un procédé selon l'invention.

- 15 Selon un premier aspect, l'invention se rapporte à un support catalytique ou catalyseur comportant ou constitué par un produit fondu tel que décrit précédemment, ou d'une poudre telle que décrits précédemment, ou encore d'un produit fabriqué par un procédé tel que décrit précédemment.

- 20 Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à une membrane pour la séparation de l'oxygène comportant ou constitué par un produit fondu tel que décrit précédemment, ou d'une poudre telle que décrits précédemment, ou encore d'un produit fabriqué par un procédé tel que décrit précédemment.

- 25 Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à une électrode pour pile à oxyde solide SOFC comportant ou constitué par un produit fondu tel que décrit précédemment, ou d'une poudre telle que décrits précédemment, ou encore d'un produit fabriqué par un procédé tel que décrit précédemment.

- 30 Il convient de distinguer un produit dont la composition chimique est fournie par la formule $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$ et une phase de formule $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, dans laquelle cette formule indique la structure cristallographique de ladite phase.

Dans un produit selon l'invention, différentes phases sont possibles, et en particulier une ou plusieurs phases de formule $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, en particulier $CaFeO_{2,5}$ et $SrFeO_{2,5}$.

Les fiches ICDD (« International Center for Diffraction Data ») 00-018-0286 et 01-070-5778 permettent d'identifier les domaines angulaires des pics de diffraction correspondant à la phase de brownmillerite $\text{CaFeO}_{2,5}$ et à la phase de brownmillerite $\text{SrFeO}_{2,5}$, respectivement.

5 On détermine le taux de phase de brownmillerite et des éventuelles phases secondaires, en pourcentage poids sur la base de l'ensemble des phases cristallisées détectables présentes dans un produit selon l'invention, à partir d'un diffractogramme de rayons X effectué sur une poudre dudit produit selon la méthode usuelle RIR (Reference Intensity Ratio) telle que décrite par exemple dans les publications: « *A*
10 *standard test method for the determination of RIR values by x-ray diffraction* », Walter N. Schreiner, Powder Diffraction, Vol. 10, No. 1, March 1995 ou « *The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis* », Robert L. Snyder, Powder Diffraction, Vol. 7, No. 4, December 1992.

Le traitement du diagramme obtenu et la détermination des phases présentes
15 dans le produit, est réalisé avec le programme DIFFRAC EVA et par la méthode RIR comme indiqué précédemment. Selon le protocole utilisé, les intensités des différentes phases sont optimisées pour correspondre au mieux au diffractogramme expérimental. La méthode RIR est mise en œuvre à partir des fiches ICDD de la meilleure qualité possible disponible pour l'ensemble des phases détectables (telle que celles dont la
20 référence a été donnée précédemment) et présentant notamment des valeurs du rapport I/I_{corindon} , c'est-à-dire le rapport entre l'intensité du signal de la fiche ICDD d'une phase cristalline présente dans le produit par rapport à un échantillon de corindon utilisé comme étalon.

Pour déterminer le taux global de phase brownmillerite dans le produit, on
25 considère selon l'invention la somme des taux des phases brownmillerites présentes tels que déterminés par la méthode RIR, sur la base des fiches ICDD des phases correspondantes. Notamment, si la ou les phases brownmillerite présentes répondent à la formulation générique $[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x]\text{M}_z\text{Fe}_t\text{M}'_u\text{O}_{2,5}$ avec $x \neq 0$ et $x \neq 1$, on considèrera les contributions cumulées de l'ensemble des phases présentant un pic selon un angle
30 de diffraction 2θ compris entre 11° et 12° , caractéristique de la réflexion sur le plan [020] de ladite ou desdites phases brownmillerite. Suivant cette mesure, le taux de phase de brownmillerite tient donc compte de l'ensemble des phases $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2,5}$ sous forme cristallographique brownmillerite, avec $0 \leq x \leq 1$, dans lesquelles un élément M et/ou M' peut être présent. De même la contribution et le taux des phases
35 autres que brownmillerite (dites secondaires) est déterminée suivant le même protocole que précédemment expliqué par et la méthode RIR. Les phases secondaires sont les phases détectables par diffraction X autres que les phases brownmillerites $\text{CaFeO}_{2,5}$ et

$\text{SrFeO}_{2.5}$. Entre autres, FeO , Fe_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Fe , $\text{SrFeO}_{2.75}$, $\text{SrFeO}_{2.875}$ ou CaO peuvent être des phases secondaires identifiées sur le diagramme de diffraction X, en particulier lorsque le produit $\text{X}_y\text{M}_z\text{Fe}_t\text{M}'_u\text{O}_{2.5}$ ne comporte pas ou sensiblement pas d'élément M et M'.

- 5 La détection et l'identification de ces phases se fait sur un diagramme de diffraction X dudit produit, par exemple obtenu à partir d'un appareil du type diffractomètre X'Pert PRO de la société Panalytical pourvu d'un tube DX en cuivre. L'acquisition du diagramme de diffraction est réalisée à partir de cet équipement, sur un domaine angulaire 2θ compris entre 5° et 80° , avec un pas de $0,017^\circ$, et un temps
- 10 de comptage de 60s/pas. L'optique avant comporte une fente de divergence programmable utilisée fixe de $1/4^\circ$, des fentes de Soller de 0,04 rad, un masque égal à 10mm et une fente anti diffusion fixe de $1/2^\circ$. L'échantillon est en rotation sur lui-même afin de limiter les orientations préférentielles. L'optique arrière comporte une fente anti diffusion programmable utilisée fixe de $1/4^\circ$, des fentes de Soller de 0,04 rad et un filtre
- 15 Ni.

On appelle "produit fondu" un produit obtenu par fusion d'une charge de départ sous la forme d'une masse liquide, puis solidification de ladite masse liquide.

Par « particule », on entend notamment un objet solide passant à travers un tamis à maille carrée d'ouverture égale à 10 mm.

- 20 Par « bloc » on entend un objet solide qui n'est pas une particule.

- On appelle « taille médiane » d'une poudre, notée D_{50} , la taille de particules correspondant à un pourcentage en masse de 50%, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, les tailles de particules étant classées par ordre croissant. La taille médiane peut être déterminée à l'aide
- 25 d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

On appelle « impuretés », les constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais sont seulement tolérées.

- 30 Par « oxyde d'un élément le plus stable », on entend l'oxyde dudit élément thermodynamiquement le plus stable à 20°C .

Par « précurseur » d'un composé ou d'un élément, on entend un constituant apte à fournir ledit composé ou élément, respectivement, lors de la mise en œuvre d'un procédé de fabrication selon l'invention.

Sauf indication contraire, et notamment dans les formules $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$ et $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$ dans lesquelles les indices x, y, z, t, u et 2,5 sont des indices atomiques, toutes les teneurs des constituants selon l'invention sont des pourcentages massiques exprimés sur la base du produit.

- 5 Par « contenant un », « comprenant un » ou « comportant un », on entend « comportant au moins un », sauf indication contraire.

Un produit fondu selon l'invention est de préférence obtenu par fusion d'une charge de départ, coulage de la masse liquide, de préférence dans un moule ou sous la forme d'un filet, puis solidification.

- 10 Un exemple de procédé selon l'invention est à présent décrit dans le détail.

La chimie et la quantité de phase de brownmillerite, notamment le taux de phase de brownmillerite d'un produit selon l'invention dépendent notamment de la composition de la charge de départ préparée à l'étape a).

- 15 Une charge de départ permettant de fabriquer un produit fondu selon l'invention est formée à partir de composés de calcium et/ou de strontium, de fer, et optionnellement d'élément M et/ou M', notamment sous forme d'oxydes et/ou de carbonates et/ou d'hydroxydes, et/ou de précurseurs des éléments calcium et/ou strontium, fer et M et/ou M'. L'ajustement de la composition de la charge de départ peut se faire par addition d'oxydes ou de mélanges d'oxydes et/ou de précurseurs, 20 notamment de CaO, CaCO₃, SrO, SrCO₃, Fe₂O₃, d'oxyde(s) des éléments M, d'oxyde(s) des éléments M', de carbonate(s) des éléments M, de carbonate(s) des éléments M', d'hydroxyde(s) des éléments M, d'hydroxyde(s) des éléments M'. La mise en œuvre d'oxydes et/ou de carbonates et/ou d'hydroxydes améliore la disponibilité d'oxygène nécessaire à la formation de phase de brownmillerite et à son 25 électroneutralité, et est donc préférée.

De préférence, au moins un, voire tous les éléments fer, M et M' sont introduits dans la charge de départ sous forme d'oxydes. Dans un mode de réalisation particulier, on utilise des poudres d'oxydes pour apporter les éléments fer, M et M', et une poudre de carbonate pour apporter l'élément calcium et/ou l'élément strontium.

- 30 De préférence, les composés apportant les éléments calcium et/ou strontium, fer, M et M' sont choisis parmi CaO, CaCO₃, SrO, SrCO₃, Fe₂O₃, d'oxyde(s) des éléments M, d'oxyde(s) des éléments M', de carbonate(s) des éléments M, de carbonate(s) des éléments M'.

- 35 De préférence, les composés apportant les éléments calcium et/ou strontium, fer, M et/ou M' représentent ensemble plus de 90%, de préférence plus de 99%, en

pourcentages massiques, des constituants de la charge de départ. De préférence, ces composés représentent, ensemble avec les impuretés, 100% des constituants de la charge de départ.

De préférence, aucun composé autre que ceux apportant les éléments calcium et/ou strontium, fer, M et/ou M', voire aucun composé autre que CaO, CaCO₃, SrO, SrCO₃, Fe₂O₃, d'oxyde(s) des éléments M, d'oxyde(s) des éléments M', de carbonate(s) des éléments M, de carbonate(s) des éléments M', n'est introduit volontairement dans la charge de départ. Dans un mode de réalisation, la somme de CaO, CaCO₃, SrO, SrCO₃, Fe₂O₃, d'oxyde(s) des éléments M, d'oxyde(s) des éléments M', de carbonate(s) des éléments M, de carbonate(s) des éléments M' et de leurs précurseurs représente plus de 99% en poids de la charge de départ.

Les quantités de calcium et/ou de strontium, de fer, de l'élément M et de l'élément M' de la charge de départ se retrouvent pour l'essentiel dans le produit fondu fabriqué. Si une partie des constituants peut se volatiliser pendant l'étape de fusion, en fonction des conditions de fusion, de 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.

Pour augmenter la teneur en brownmillerite, il est préférable que les proportions molaires des éléments calcium, strontium, fer, M et M' dans la charge de départ soient proches de celles du produit fondu de brownmillerite que l'on souhaite fabriquer.

Pour fabriquer un produit fondu selon l'invention, il est préférable, dans la charge de départ, que les teneurs molaires c, s, f, m et n des éléments calcium, strontium, fer, M et M', respectivement, en pourcentages molaires sur la base de la somme des teneurs c, s, f, m et n, respectent les conditions suivantes :

- $k_1 \cdot [(1-x) \cdot y] / (x \cdot y) \leq c / s \leq k_2 \cdot [(1-x) \cdot y] / (x \cdot y)$, et/ou
- $k'_1 \cdot u / t \leq n / f \leq k'_2 \cdot u / t$, et/ou
- $k''_1 \cdot z / t \leq m / f \leq k''_2 \cdot z / t$, et/ou
- $k'''_1 \cdot [(1-x) \cdot y] / t \leq c / f \leq k'''_2 \cdot [(1-x) \cdot y] / t$, et/ou
- $k''''_1 \cdot (x \cdot y) / t \leq s / f \leq k''''_2 \cdot (x \cdot y) / t$,

où

- x, y, z, t, u peuvent prendre les valeurs définies dans cette description, en particulier $0 \leq x \leq 1$, $0,76 \leq y \leq 1,10$, $z \leq 0,21$, $0,48 \leq t \leq 1,10$, $u \leq 0,52$, $0,95 \leq y + z \leq 1,10$, et $0,95 \leq t + u \leq 1,10$, et

- $k_1 \geq 0,9$, de préférence $\geq 0,95$, et/ou
- $k'_1 \geq 0,9$, de préférence $\geq 0,95$, et/ou
- $k''_1 \geq 0,9$, de préférence $\geq 0,95$, et/ou
- $k'''_1 \geq 0,9$, de préférence $\geq 0,95$, et/ou
- 5 - $k''''_1 \geq 0,9$, de préférence $\geq 0,95$, et/ou
- $k_2 \leq 1,1$, de préférence $\leq 1,05$, et/ou
- $k'_2 \leq 1,1$, de préférence $\leq 1,05$, et/ou
- $k''_2 \leq 1,1$, de préférence $\leq 1,05$, et/ou
- $k'''_2 \leq 1,1$, de préférence $\leq 1,05$, et/ou
- 10 - $k''''_2 \leq 1,1$, de préférence $\leq 1,05$.

Bien entendu, ces valeurs de k_1 , k'_1 , k''_1 , k'''_1 , k''''_1 , k_2 , k'_2 , k''_2 , k'''_2 et k''''_2 sont celles à adopter dans des conditions de marche établie, c'est à dire en dehors des étapes de transition entre compositions différentes et en dehors des étapes de démarrage. En effet, si le produit souhaité 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.

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

20 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), la charge de départ est fondue.

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 liquide en fusion. De préférence, l'énergie est comprise entre 1500 et 2800 kWh/T, de préférence entre 1600 et 2300 kWh/T.

25 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 d'obtenir une masse liquide.

30 On peut également réaliser une fusion en creuset dans un four de traitement thermique, de préférence dans un four électrique.

De préférence, on utilise un four à arc ou un four à induction, de préférence un four à arc électrique. L'électrofusion permet en effet la fabrication de grandes quantités de produit fondu avec des rendements intéressants.

- De préférence, on n'utilise pas une torche à plasma, ni un pistolet thermique.
- 5 En particulier, les procédés mettant en œuvre une torche à plasma ou un pistolet thermique ne permettent pas toujours de fabriquer des particules fondues. Même en cas de fusion, ils ne permettent généralement pas de fabriquer des particules fondues de taille supérieure à 200 microns, et à tout le moins supérieure à 500 microns.

- La fusion peut être réalisée dans un environnement réducteur, neutre ou
- 10 oxygéné, de préférence dans un environnement oxygéné, de préférence encore sous air.

- A la fin de l'étape b), la charge de départ est sous la forme d'une masse liquide, qui peut éventuellement contenir quelques particules solides, mais en une quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse. Par définition, pour
- 15 conserver sa forme, une masse liquide doit être contenue dans un récipient.

Dans un premier mode de réalisation, l'étape c) comporte les étapes suivantes :

c₁) dispersion de la masse liquide sous forme de gouttelettes liquides,

c₂) solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide, de préférence oxygéné, de manière à obtenir des particules fondues.

- 20 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'une masse liquide, des particules présentant un taux de phase de brownmillerite supérieur à 50%, de préférence supérieure à 60%, de préférence supérieur à 70%, de préférence supérieure à 80%, de préférence supérieur à 90%,
- 25 voire supérieure à 95%. Le produit fondu selon l'invention, en particulier fabriqué suivant ce premier mode de réalisation, peut se présenter en fin d'étape c) sous la forme de particules de taille inférieure à 5 mm, voire inférieure à 1 mm, voire inférieure à 500 μm , voire inférieure à 200 μm , voire inférieure à 100 μm .

- A l'étape c₁), un filet du liquide en fusion, à une température de préférence
- 30 supérieure à la température de fusion du produit selon l'invention, de préférence supérieure à 1400°C est dispersé en gouttelettes liquides.

La dispersion peut résulter d'un soufflage à travers le filet de la masse liquide. Mais tout autre procédé d'atomisation d'une masse liquide, connu de l'homme de l'art, est envisageable.

A l'étape c_1), on met en contact ladite masse liquide avec un fluide de préférence oxygéné, de préférence un gaz, de préférence de l'air. Le fluide oxygéné présente de préférence une teneur volumique en oxygène supérieure à 20% en volume.

- 5 A l'étape c_2), les gouttelettes liquides sont transformées en particules solides par contact avec un fluide oxygéné, de préférence un gaz, de préférence de l'air. Le fluide oxygéné présente de préférence une teneur volumique en oxygène supérieure à 20% en volume.

- 10 De préférence, le procédé est adapté de manière que, sitôt formée, la gouttelette de liquide en fusion soit en contact avec le fluide oxygéné. De préférence encore, la dispersion (étape c_1)) et la solidification (étape c_2)) sont sensiblement simultanées, la masse liquide étant dispersée par un fluide oxygéné, de préférence un gaz, de préférence de l'air, apte à refroidir et solidifier ce liquide.

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

Un soufflage d'air à température ambiante est possible.

A l'issue de l'étape c_2), on obtient généralement des particules solides qui présentent une taille comprise entre 0,01 mm et 5 mm, en fonction des conditions de dispersion.

- 20 Dans un deuxième mode de réalisation, l'étape c) comporte les étapes suivantes :

c_1') coulage de la masse liquide dans un moule ;

c_2') solidification par refroidissement de la masse liquide coulée dans le moule jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié ;

- 25 c_3') démoulage du bloc.

A l'étape c_1'), la masse liquide est coulée dans un moule apte à résister au bain de liquide en fusion. 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.

- 30 A l'étape c_2'), la masse liquide coulée dans le moule est refroidie jusqu'à obtention d'un bloc au moins en partie solidifié.

De préférence, au cours de la solidification, on met la masse liquide en contact avec un fluide de préférence 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.

- 5 Le fluide oxygéné comporte de préférence au moins 20% en volume d'oxygène.

De préférence, on maintient le contact avec le fluide oxygéné jusqu'à la solidification complète du bloc.

- 10 A l'étape c_3'), on démoule le bloc. Pour faciliter la mise en contact de la masse liquide 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 à l'étape c_3').

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

- 15 Après solidification complète, on obtient un bloc apte à donner après l'étape d) une poudre de particules selon l'invention.

- 20 A une étape d) optionnelle, le produit fondu obtenu est concassé et/ou broyé de manière à réduire la taille des morceaux, de préférence jusqu'à obtention d'une poudre de particules fondues présentant une taille médiane D_{50} inférieure à 4 mm, inférieure à 3 mm, inférieure à 2 mm, inférieure à 1 mm, inférieure à 0,5 mm, inférieure à 0,25 mm, inférieure à 0,1 mm et de préférence supérieure à 0,1 μm .

- 25 Tous les types de concasseurs et broyeurs sont utilisables pour réduire la taille des morceaux. En particulier, lorsqu'une poudre de particules fondues présentant une taille médiane D_{50} inférieure à 1 μm est recherchée, un broyeur par attrition peut être utilisé après avoir réalisé un premier broyage dans un broyeur à jet d'air ou dans un broyeur à boulets. De préférence, lorsque le broyage est effectué en milieu humide, l'eau n'est pas utilisée. De préférence, un alcool est utilisé, de préférence un éthanol et/ou un propanol.

- 30 Lorsque des poudres de particules fondues présentant une taille médiane D_{50} supérieure à 1 μm sont recherchées, un broyeur à jet d'air ou un broyeur à boulets est de préférence utilisé.

- 35 Si nécessaire, on procède ensuite à une sélection granulométrique, en fonction de l'application visée, par exemple par tamisage, en particulier de manière que la poudre de particules obtenue présente notamment une taille médiane supérieure à 0,1 μm et inférieure à 4 mm.

La poudre de particules fondues peut également subir, notamment après l'étape d), une étape supplémentaire destinée à former des atomisats, agglomérats ou agrégats.

Toutes les techniques connues de l'homme du métier peuvent être utilisées, notamment une atomisation d'une barbotine ou une granulation.

Un produit selon l'invention, en particulier fabriqué suivant un procédé selon l'invention, peut avoir une composition présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 10 - de préférence le taux de phase de brownmillerite, c'est-à-dire le pourcentage poids de phase(s) brownmillerite(s) sur la base de l'ensemble des phases cristallisées présentes dans le produit fondu, est supérieur à 50%, de préférence supérieur à 55%, de préférence supérieur à 60%, de préférence supérieur à 70%, de préférence supérieur à 80%, de préférence supérieur à 85%, voire supérieur à 90%, voire supérieur à 95%, voire supérieur à 98% ;
- 15 - de préférence $y \geq 0,8$, de préférence $y \geq 0,85$, de préférence $y \geq 0,9$ et/ou $y \leq 1,05$, de préférence $y \leq 1$;
- de préférence $z \leq 0,2$, de préférence $z \leq 0,15$, de préférence $z \leq 0,1$ et/ou $z \geq 0,01$;
- dans un mode de réalisation, $z = 0$;
- 20 - de préférence $y + z \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$;
- de préférence $t \geq 0,5$, de préférence $t \geq 0,55$, de préférence $t \geq 0,6$, de préférence $t \geq 0,65$, de préférence $t \geq 0,7$, de préférence $t \geq 0,75$, de préférence $t \geq 0,8$, de préférence $t \geq 0,85$, de préférence $t \geq 0,90$, et/ou $t \leq 1,05$, de préférence $t \leq 1$;
- de préférence $u \leq 0,5$, de préférence $u \leq 0,45$, de préférence $u \leq 0,4$, de
- 25 - de préférence $u \leq 0,35$, de préférence $u \leq 0,3$, de préférence $u \leq 0,25$, de préférence $u \leq 0,2$, de préférence $u \leq 0,15$, de préférence $u \leq 0,1$, de préférence $u \leq 0,08$, de préférence $u \leq 0,05$ et/ou $u \geq 0,01$;
- dans un mode de réalisation, $u = 0$;
- dans un mode de réalisation, $z = 0$ et $u = 0$;
- 30 - de préférence $t + u \leq 1,1$, de préférence $t + u \leq 1,05$;
- de préférence $X = \text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x$, avec $0 \leq x \leq 1$. De préférence $x \leq 0,1$, de préférence $x \leq 0,05$, la stabilité de la phase de brownmillerite, notamment lors de l'utilisation en catalyse en est avantageusement améliorée, ou de préférence $x \geq 0,9$, de

préférence $x \geq 0,95$, les performances catalytiques en sont avantageusement améliorées. Dans un mode de réalisation $0 < x < 1$. Dans un mode de réalisation alternatif $x = 0$. Dans autre un mode de réalisation $x = 1$;

- 5 - dans un mode de réalisation particulier, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95% de la proportion atomique totale z d'élément M , est constituée par une espèce atomique unique ;
- de préférence, l'élément M' est choisi parmi Ti, Cu, Ni, Co, Mn et leurs mélanges ;
- 10 - de préférence, la somme des indices atomiques de Ti et Cu est inférieure ou égale à 0,08, de préférence inférieure ou égale à 0,07, de préférence inférieure ou égale à 0,05 ;
- dans un mode de réalisation particulier, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% de la proportion atomique totale u d'élément M' , est constituée par une ou par deux espèces atomiques, de préférence par une
- 15 espèce atomique unique ;
- de préférence, la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M , M' et O est inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,4%, en pourcentage sur la base de la masse du
- 20 produit ;
- dans un mode de réalisation, $x=0$, $y=1$, $z=0$, $t=1$ et $u=0$;
- dans un mode de réalisation, $x=1$, $y=1$, $z=0$, $t=1$ et $u=0$;
- dans un mode de réalisation, $0 < x < 1$, $y=1$, $z=0$, $t=1$ et $u=0$.

25 M et/ou M' peuvent être introduits dans la charge de départ à fondre à titre de traces dans une matière première. Les indices atomiques z et u tiennent compte de ces ajouts.

Dans un mode de réalisation particulier :

- $x \leq 0,1$, de préférence $x \leq 0,05$, et $x > 0$, et
- $y \geq 0,9$ et $y \leq 1,05$, de préférence $y \leq 1$, et
- 30 - $z \leq 0,1$ et $z \geq 0,01$, et
- $y + z \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- $t \geq 0,8$, de préférence $t \geq 0,85$, de préférence $t \geq 0,90$ et $t \leq 1,05$, de préférence $t \leq 1$, et

- $u \leq 0,2$, de préférence $u \leq 0,15$, de préférence $u \leq 0,1$, de préférence $u \leq 0,08$, de préférence $u \leq 0,07$, de préférence $u \leq 0,05$ et $u \geq 0,01$, et
- $t + u \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,4%, en pourcentage sur la base de la masse du produit.

Dans un mode de réalisation particulier :

- $x = 0$, et
- $y \geq 0,9$ et $y \leq 1,05$, de préférence $y \leq 1$, et
- $z \leq 0,1$ et $z \geq 0,01$, et
- $y + z \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- $t \geq 0,8$, de préférence $t \geq 0,85$, de préférence $t \geq 0,90$ et $t \leq 1,05$, de préférence $t \leq 1$, et
- $u \leq 0,2$, de préférence $u \leq 0,15$, de préférence $u \leq 0,1$, de préférence $u \leq 0,08$, de préférence $u \leq 0,07$, de préférence $u \leq 0,05$ et $u \geq 0,01$, et
- $t + u \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,4%, en pourcentage sur la base de la masse du produit.

Dans un mode de réalisation particulier :

- $x \geq 0,9$, de préférence $x \geq 0,95$, et
- $y \geq 0,9$ et $y \leq 1,05$, de préférence $y \leq 1$, et
- $z \leq 0,1$ et $z \geq 0,01$, et
- $y + z \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- $t \geq 0,8$, de préférence $t \geq 0,85$, de préférence $t \geq 0,90$ et $t \leq 1,05$, de préférence $t \leq 1$, et
- $u \leq 0,2$, de préférence $u \leq 0,15$, de préférence $u \leq 0,1$, de préférence $u \leq 0,08$, de préférence $u \leq 0,07$, de préférence $u \leq 0,05$ et $u \geq 0,01$, et
- $t + u \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et

- la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,4%, en pourcentage sur la base de la masse du produit.
- 5 Dans un mode de réalisation particulier :
- $x = 1$, et
 - $y \geq 0,9$ et $y \leq 1,05$, de préférence $y \leq 1$, et
 - $z \leq 0,1$ et $z \geq 0,01$, et
 - $y + z \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- 10
- $t \geq 0,8$, de préférence $t \geq 0,85$, de préférence $t \geq 0,90$ et $t \leq 1,05$, de préférence $t \leq 1$, et
 - $u \leq 0,2$, de préférence $u \leq 0,15$, de préférence $u \leq 0,1$, de préférence $u \leq 0,08$, de préférence $u \leq 0,07$, de préférence $u \leq 0,05$ et $u \geq 0,01$, et
 - $t + u \leq 1,1$, de préférence $y + z \leq 1,05$, et
- 15
- la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,4%, en pourcentage sur la base de la masse du produit.

La détermination des indices atomiques d'un produit fondu selon l'invention s'effectue de la manière suivante :

20

La teneur massique de chaque élément sauf l'oxygène est mesurée par analyse chimique. La teneur massique en oxygène, Q_o , est considérée comme constituant le complément à 100%. Les éléments autres que Ca, Sr, Fe, M et M' sont exprimés sous la forme de leur oxyde respectif le plus stable si un tel oxyde existe ou sous la forme élémentaire dans le cas contraire. Par exemple, la quantité de sodium est exprimée sous la forme Na_2O , et la quantité de chlore ou de fluor est égale à la teneur massique en Cl ou F, respectivement. La quantité d'oxygène nécessaire pour exprimer les teneurs massiques des éléments autres que Ca, Sr, Fe, M et M', sous la forme des oxydes les plus stables, Q'_o , est soustraite de la teneur massique en oxygène Q_o . $Q_o - Q'_o$, et les teneurs massiques en Ca, Sr, Fe, M et M' sont converties en nombre de moles. Le nombre de moles de $Q_o - Q'_o$ est normalisé à 2,5. Le nombre de moles de Ca, Sr, Fe, M et M' est multiplié par le facteur ayant permis ladite normalisation à 2,5, ce qui permet de déterminer les indices x, y, z, t et u de la formule $[Ca_{(1-x)}Sr_x]_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$.

25

30

Le produit fondu selon l'invention peut avantageusement présenter des dimensions variées. Il est donc parfaitement adapté à une fabrication industrielle.

Un produit selon l'invention peut notamment se présenter sous la forme d'une particule.

5 L'invention concerne également une poudre comportant plus de 90% en masse, voire plus de 95%, voire sensiblement 100% de particules en un produit selon l'invention. La taille médiane de la poudre est de préférence supérieure à 0,1 μm et/ou inférieure à 4 mm, inférieure à 3 mm, inférieure à 2 mm, inférieure à 1 mm, inférieure à 0,5 mm, inférieure à 0,25 mm, inférieure à 0,1 mm.

10 Dans un mode de réalisation particulier, la taille médiane de la poudre est comprise entre 0,5 μm et 50 μm .

Dans un mode de réalisation, la poudre selon l'invention comporte des atomisats, classiquement sous la forme de granules, et/ou des agrégats et/ou des agglomérats de particules selon l'invention.

15 Un produit selon l'invention, notamment sous la forme d'une poudre, ou fabriqué ou susceptible d'être fabriqué par un procédé selon l'invention peut avantageusement être utilisé pour fabriquer une membrane pour la séparation de l'oxygène, une membrane catalytique, une électrode pour pile à combustible à oxyde solide, un support de catalyseur, un catalyseur.

20 Exemples

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention.

Les produits des exemples 1 et 2, comparatifs, sont fabriqués en voie chimique de la manière suivante.

25 Pour chacun des exemples 1 et 2, le mélange de sels défini dans le tableau 1 suivant est introduit dans de l'eau distillée, et le pH est maintenu inférieur à 1 par ajout d'acide citrique anhydre.

Exemple	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1(*)	1,76	-	3,04
2(*)	-	1,15	2,20

(*) : hors invention

Tableau 1

Après 3 heures d'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, le pH est porté à une valeur égale à 3 par ajout d'ammoniaque, puis le mélange est porté à 110°C de manière à évaporer l'eau. Lorsque le gel commence à se former, 1 ml d'éthylène glycol est ajouté. Après 30 minutes de temps d'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, le gel formé est porté à une température égale à 370°C pendant un temps de maintien à cette température égal à 2 heures à l'aide d'une plaque chauffante. La poudre ainsi obtenue est ensuite calcinée dans un four électrique à 600°C pendant 6 heures, sous air, avec une vitesse de montée à cette température égale à 100°C/h.

Les produits fondus des exemples 3 et 4 ont été fabriqués de la manière suivante.

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

- pour les exemples 3 et 4, une poudre d'oxyde de fer comportant plus de 99% en masse de Fe_2O_3 , dont la taille médiane est égale à 0,34 μm ;
- pour l'exemple 3, une poudre comportant plus de 99% en masse de carbonate de calcium CaCO_3 , dont la taille médiane est égale à 1,85 μm ;
- pour l'exemple 4, une poudre comportant plus de 99% en masse de carbonate de strontium SrCO_3 , dont la taille médiane est égale à 4,3 μm .

Pour chacun des exemples 3 et 4, la charge de départ est définie dans le tableau 2 suivant, en pourcentages massiques :

Exemple	CaCO_3	SrCO_3	Fe_2O_3
3	55,6	-	44,4
4	-	64,9	35,1

Tableau 2

Pour chaque exemple, la charge de départ d'une masse de 5 kg, a été versée dans un four de fusion à arc de type Hérault. Elle a ensuite été fondue suivant une fusion avec une tension de 120 Volts et une énergie appliquée sensiblement égale à 2000 kWh/T, afin de fondre tout le mélange de façon complète et homogène.

Puis lorsque la fusion a été complète, le liquide en fusion a été coulé de manière à former un filet.

Un soufflage d'air sec comprimé, à température ambiante et à une surpression de 3 bar a brisé le filet et dispersé en gouttelettes le liquide en fusion.

Le soufflage a refroidi ces gouttelettes et les a figées sous la forme de particules fondues.

Les particules fondues des exemples 3 et 4 ont été réceptionnées dans un bac.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur des échantillons calcinés pendant
5 2 heures à 1000°C.

L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X sur une perle du produit à analyser fabriquée en fondant ledit produit avec du borate de lithium.

La détermination du taux de phase de brownmillerite, a été réalisée sur des échantillons qui présentaient, après broyage à sec, une taille médiane inférieure à
10 40 µm.

La surface spécifique est mesurée par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) décrite dans Journal of American Chemical Society 60 (1938), pages 309 à 316.

La taille médiane est mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Partica LA-950 de la société HORIBA.

15 Les tableaux 3 et 4 ci-dessous résument les résultats obtenus.

Ex.	Ca	Sr	Fe	M	M'	Autres (% massiques)
	(1-x).y	x.y	t	z	u	
1(*)	0,99	0	1,00	0	0	0,00
2(*)	0	0,96	1,02	0	0	0,00
3	0,96	0	1,02	0	0	0,11
4	0	1,02	0,97	0	0	0,05

(*) : hors invention

Tableau 3

20

Exemple	Taux de phase de brownmillerite	Phases secondaires
1(*)	95	CaO / Fe ₂ O ₃ / CaCO ₃
2(*)	43	SrFeO _{2,75} / SrFeO _{2,875} / SrCO ₃ / Fe
3	97	Fe ₂ O ₃ / FeO / Fe
4	58	SrFeO _{2,75} / SrFeO _{2,875} / SrCO ₃ / Fe

(*) : hors invention

Tableau 4

Les diagrammes de diffraction X des produits des exemples 3 et 4 ne montrent
25 pas, aux bas angles, un halo caractéristique de la présence d'une phase amorphe.

Les produits des exemples ont ensuite été broyés 72 heures dans un broyeur à jarre à une vitesse de rotation égale à 60 tr/min, le volume de la jarre étant égal à 0,9 litre, dans laquelle ont été introduits 1,4 kg de cylpebs en zircone dopée à 3%

massiques de MgO de dimension égale à 12,7 mm et 650 grammes du produit de l'exemple. Après séparation des cylpebs, 40 g de la poudre récupérée est ensuite broyée dans un broyeur par attrition, pendant 75 minutes à 1000 tr/min, la cuve d'un volume égal à 0,89 litre contenant également 680 g de billes de zircone yttrée à 3 mol% de taille médiane égale à 0,8 mm et 200 ml d'isopropanol. Les caractéristiques des poudres obtenues sont résumées dans le tableau 5 suivant.

Ex	Taille médiane (μm)	Surface spécifique (m^2/g)
1(*)	0,56	12
2(*)	0,56	13
3	1,2	<1
4	1	<1

(*) : hors invention

Tableau 5

10

Les poudres des exemples 1 et 2, hors invention, et 3 et 4, selon l'invention, ont été utilisées dans la fabrication de systèmes catalytiques en tant que support de catalyseur, le platine étant utilisé comme catalyseur, la quantité massique de platine étant sensiblement égale à 0,99%, sur la base de la masse du support de catalyseur et du platine.

15

La préparation des systèmes catalytiques a été réalisée par imprégnation de la poudre de chaque exemple par une solution de nitrate de platine $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$. Cette méthode, simple à mettre en œuvre, est bien connue de l'homme du métier. Après mise en suspension de la poudre dans la solution de nitrate de platine, celle-ci est laissée dans un bain à ultrason pendant 30 minutes à température ambiante. Les différentes poudres imprégnées sont séchées en évaporateur rotatif à 47 °C à une pression de 130 mbar pendant 3h. Les différentes poudres imprégnées sont ensuite calcinées sous air à 500°C pendant un temps de maintien à cette température égal à 2 heures, avec une vitesse de montée en température égale à 10°C/min et une descente à vitesse non contrôlée.

20

25

Après calcination, les poudres sont compactées sur une presse à main de manière à former une pastille. La pastille est ensuite cassée à l'aide d'un mortier-pillon, et la poudre obtenue est tamisée de manière à récupérer le système catalytique correspondant à la fraction de poudre ne passant pas à travers un tamis à mailles

carrées d'ouverture égale à 125 µm et passant à travers un tamis à mailles carrées d'ouverture égale à 250 µm.

Des tests catalytiques ont ensuite été réalisés avec chaque système catalytique, sur une réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), dans un réacteur ouvert à lit fixe traversant en Quartz, et à pression atmosphérique, selon le mode opératoire suivant : 200 mg du système catalytique (en l'occurrence la poudre des exemples 1*, 2*, 3 et 4, imprégnée de platine) sont placés dans le réacteur. Une première étape de réduction des poudres consiste en l'injection d'un flux de 10 l/h d'un mélange de 40% d'hydrogène et 60% d'argon en volume dans un cycle présentant une vitesse de montée égale à 10°C/min jusqu'à une température égale à 300°C et un maintien à cette température égal à 1 heure. La descente en température s'effectue sous hélium à la vitesse de l'inertie du four jusqu'à température ambiante.

Un premier cycle catalytique est réalisé, consistant en une montée à une vitesse égale à 2°C/min jusqu'à une température égale à 350°C, un maintien à 350°C pendant 10 minutes, puis une descente à température ambiante à la vitesse d'inertie du réacteur. Pendant la montée et le palier à 350°C, un mélange réactionnel de 6000 ppm de CO et de 10 000 ppm d'oxygène dilué dans l'hélium est injecté dans le réacteur à un débit total égal à 10 l/h. La descente s'effectue sous hélium, le débit d'hélium étant égal à 1 l/h.

Le taux de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, en %, est défini comme le rapport de la quantité de monoxyde de carbone ayant réagi sur la quantité de monoxyde de carbone introduite dans le réacteur, la quantité de monoxyde de carbone ayant réagi étant égale à la quantité de monoxyde de carbone introduite dans le réacteur diminuée de la quantité de monoxyde de carbone sortant du réacteur n'ayant pas réagi. La quantité de monoxyde de carbone sortant du réacteur n'ayant pas réagi et la quantité de dioxyde de carbone sortant du réacteur sont mesurées pendant toute la durée du cycle catalytique au moyen d'une micro-chromatographie en phase gaz avec détecteur à conductivité thermique, équipée de deux colonnes en parallèle, et à raison d'un prélèvement toutes les 235 secondes.

Un deuxième cycle catalytique, puis un troisième cycle catalytique sont réalisés dans les mêmes conditions.

Le tableau 6 suivant regroupe les résultats obtenus :

Poudre utilisée comme support de catalyseur dans le système catalytique	Température à laquelle un taux de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone égal à 50% est atteint dans le premier cycle (°C)	Température à laquelle un taux de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone égal à 50% est atteint dans le troisième cycle (°C)
Ex1(*)	221	240
Ex2(*)	202	247
Ex3	187	201
Ex4	197	196

(*) : Exemple comparatif hors invention

Tableau 6

Une comparaison de l'exemple 1 (hors invention) et de l'exemple 3 (selon l'invention), pour lesquels $X=Ca$, montre l'atteinte d'un taux de conversion égal à 50% à une température de 187°C pour l'exemple 3 et de 221°C pour l'exemple 1 au premier cycle catalytique et l'atteinte d'un taux de conversion égal à 50% à une température de 201°C pour l'exemple 3 et de 240°C pour l'exemple 1 au troisième cycle catalytique.

Une comparaison de l'exemple 2 (hors invention) et de l'exemple 4 (selon l'invention), pour lesquels $X=Sr$, montre l'atteinte d'un taux de conversion égal à 50% à une température de 197°C pour l'exemple 4 et de 202°C pour l'exemple 2 au premier cycle catalytique et l'atteinte d'un taux de conversion égal à 50% à une température de 196°C pour l'exemple 4 et de 247°C pour l'exemple 2 au troisième cycle catalytique.

Ces résultats montrent qu'un taux de conversion élevé du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone est atteint à une température plus faible avec un système catalytique obtenu à partir d'une poudre issue d'un produit fondu polycristallin selon l'invention, permettant ainsi d'obtenir une très bonne efficacité de conversion à des températures plus faibles qu'avec les poudres des exemples hors invention.

Comme cela apparaît clairement à présent, la poudre selon l'invention permet d'améliorer les performances catalytiques.

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

REVENDICATIONS

1. Produit fondu polycristallin à base de brownmillerite, constitué, pour plus de 95% de sa masse, des éléments Ca, Sr, Fe, O, M et M', les teneurs desdits éléments étant définies par la formule $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, dans laquelle les indices atomiques sont tels que $0,76 \leq y \leq 1,10$, $z \leq 0,21$, $0,48 \leq t \leq 1,10$ et $u \leq 0,52$, $0,95 \leq y + z \leq 1,10$, et $0,95 \leq t + u \leq 1,10$, X étant Ca ou Sr ou un mélange de Ca et Sr, M étant un élément choisi dans le groupe formé par La, Ba et leurs mélanges, M' étant un élément choisi dans le groupe formé par Ti, Cu, Gd, Mn, Al, Sc, Ga, Mg, Ni, Zn, Pr, In, Co, et leurs mélanges, la somme des indices atomiques de Ti et Cu étant inférieure ou égale à 0,1.
2. Produit fondu selon la revendication 1, dans lequel $0,85 \leq y \leq 1,05$ et/ou $z \leq 0,15$ et/ou $0,75 \leq t \leq 1,05$ et/ou $u \leq 0,25$.
3. Produit fondu selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le taux de phase de brownmillerite est supérieur à 50%.
4. Produit fondu selon l'une des revendications précédentes, dans lequel $z = 0$.
5. Produit fondu selon l'une des revendications précédentes dans lequel $u = 0$.
6. Produit fondu selon l'une des revendications précédentes dans lequel $z = 0$ et $u = 0$.
7. Produit fondu selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'élément M' est choisi parmi Ti Cu, Ni, Co, Mn et leurs mélanges.
8. Produit fondu selon l'une des revendications 1 à 3 et 7, de formulation $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, dans lequel, si x représente la proportion de Sr et (1-x) la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $0 < x \leq 0,1$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,1$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,1$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit.
9. Produit fondu selon l'une des revendications 1 à 3 et 7, de formulation $X_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, dans lequel, si x représente la proportion de Sr et (1-x) la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $x = 0$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,1$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,1$, et la teneur

massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit.

10. Produit fondu selon l'une des revendications 1 à 3 et 7, dans lequel, si x représente la proportion de Sr et (1-x) la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $1 > x \geq 0,9$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,1$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,1$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit.
11. Produit fondu selon l'une des revendications 1 à 3 et 7, dans lequel, si x représente la proportion de Sr et (1-x) la proportion relative de Ca dans la formule $(Ca_{(1-x)}Sr_x)_yM_zFe_tM'_uO_{2,5}$, $x = 1$, $0,9 \leq y \leq 1,05$, $0,1 \geq z \geq 0,01$, $y + z \leq 1,1$, $t \geq 0,8$, $0,01 \leq u \leq 0,2$, $t + u \leq 1,1$, et la teneur massique totale en autres éléments que Ca, Sr, Fe, M, M' et O est inférieure à 3% en pourcentage sur la base de la masse du produit.
12. Poudre comportant plus de 90% en masse de particules en un produit fondu selon l'une des revendications précédentes.
13. Poudre selon la revendication précédente, présentant une taille médiane D_{50} supérieure à 0,1 μm et inférieure à 4 mm.
14. Procédé de fabrication d'un produit fondu tel que décrit dans l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :
 - a. mélange de matières premières de manière à former une charge de départ adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape c), un produit selon l'invention,
 - b. fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une masse liquide,
 - c. refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite masse liquide, de manière à obtenir un produit fondu selon l'invention.
15. Support catalytique ou catalyseur comportant ou constitué par un produit fondu selon l'une des revendications 1 à 11, ou d'une poudre selon l'une des revendications 12 à 13, ou d'un produit fabriqué par un procédé selon la revendication 14.
16. Membrane pour la séparation de l'oxygène comportant ou constitué par un produit fondu selon l'une des revendications 1 à 11, ou d'une poudre selon l'une des

revendications 12 à 13, ou d'un produit fabriqué par un procédé selon la revendication 14.

- 5 17. Electrode pour pile à oxyde solide SOFC comportant ou constitué par un produit fondu selon l'une des revendications 1 à 11, ou d'une poudre selon l'une des revendications 12 à 13, ou d'un produit fabriqué par un procédé selon la revendication 14.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

MONICA CERETTI ET AL: "Growth and characterization of large high quality brownmillerite $\text{CaFeO}_{2.5}$ single crystals", CRYSTENGCOMM, vol. 14, no. 18, 1 janvier 2012 (2012-01-01), page 5771, XP055588344, DOI: 10.1039/c2ce25413a

CN 102 836 719 B (UNIV ZHEJIANG SHUREN)
5 août 2015 (2015-08-05)

SINGH SHUBRA ET AL: "Preferentially oriented single crystal growth of brownmillerite $\text{CaFeO}_{2.5}$ by flux growth technique", MATERIALS LETTERS, vol. 131, 14 juin 2014 (2014-06-14), pages 332-335, XP028875969, ISSN: 0167-577X, DOI: 10.1016/J.MATLET.2014.06.024

MAITY A ET AL: "Solid-state reactivity explored by synchrotron radiation on single crystals: from SrFeO to SrFeO_x via electrochemical oxygen intercalation", JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING LTD, GB, vol. 48, no. 50, 1 décembre 2015 (2015-12-01), page 504004, XP020294332, ISSN: 0022-3727, DOI: 10.1088/0022-3727/48/50/504004 [extrait le 2015-12-01]

SANDEEP KUMAR SINGH ET AL: "AC conductivity, dielectric losses, permittivity behavior of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.5$ and 1) ceramics", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 42, no. 6, 13 février 2007 (2007-02-13), pages 2105-2111, XP019481123, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1007/S10853-006-0003-1

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES
NEANT