(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
9 décembre 2010 (09.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/139753 A1

(51) Classification internationale des brevets : *H01M 8/12* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2010/057773

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2010 (03.06.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0953687 4 juin 2009 (04.06.2009) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **DELAHAYE, Thibaud** [FR/FR]; 28b rue de la Résistance, F-38950 Saint Martin Le Vinoux (FR). **DELETTE, Gérard** [FR/FR]; 44 avenue Jean Perrot, F-38100 Grenoble (FR). **LAURENCIN, Jérôme** [FR/FR]; 34 avenue de la falaise, F-38360 Sassenage (FR).

(74) Mandataire : **ILGART, Jean-Christophe**; Brevalex, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title** : SUPPORTING ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEM

(54) **Titre** : ELECTROLYTE SUPPORT POUR SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

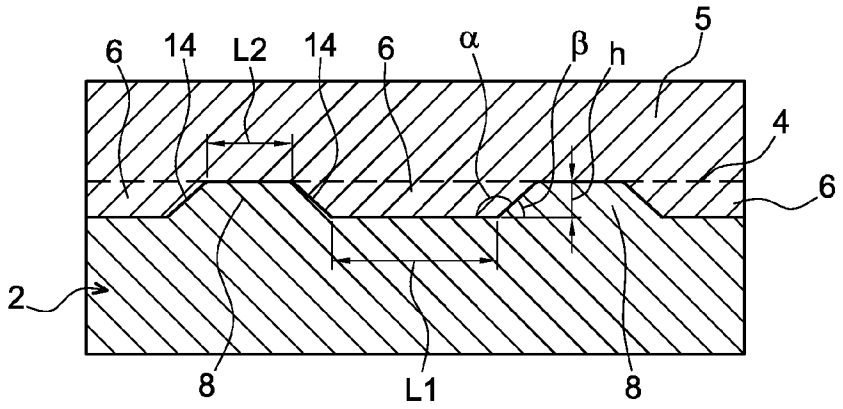

FIG. 1A

(57) **Abstract** : The invention relates to a supporting electrolyte for an electrochemical system made from a single material comprising first and second substantially parallel surfaces (4) separated by at least 80 μm, representing the thickness of the supporting electrolyte, at least one of the surfaces (4) comprising recesses (6) that define projections (8) with a height at least 10% the thickness of the supporting electrolyte.

(57) **Abrégé** : Electrolyte support pour système électrochimique constitué d'un seul matériau comportant une première et une deuxième face (4) sensiblement parallèles distantes d'au moins 80 μm représentant l'épaisseur de l'electrolyte support, au moins l'une des faces (4) comportant des creux (6) délimitant des saillies (8), dont la hauteur est au moins égale à 10% de l'épaisseur de l'electrolyte support.

WO 2010/139753 A1

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

ELECTROLYTE SUPPORT POUR SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTÉRIEUR

La présente invention se rapporte à un électrolyte support pour système électrochimique, et à un système électrochimique comportant au moins un tel électrolyte. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à des systèmes de type SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell en terminologie anglo-saxonne), PCFC (Proton Conducting Fuel Cell en terminologie anglo-saxonne), ou encore SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell en terminologie anglo-saxonne).

Les systèmes électrochimiques de type SOFC, PCFC et SOEC connaissent un développement à l'échelle industrielle, cependant certains problèmes se posent encore, en particulier en ce qui concerne la compatibilité chimique aux interfaces électrode//électrolyte. En effet, des phénomènes d'inter-diffusion des éléments constitutifs, notamment aux interfaces électrode//électrolyte, apparaissent du fait des températures élevées, de l'ordre de 1000°C, de mise en forme mais aussi de fonctionnement de ces systèmes. Ce phénomène d'inter-diffusion est à l'origine de l'apparition de phases résistives, comme les pyrochlores. L'apparition de ces phases résistives provoque une diminution plus ou moins rapide des performances électrochimiques de la cellule.

Une des solutions envisagées pour limiter ces vieillissements chimiques prématurés est d'utiliser

des matériaux chimiquement compatibles, c'est-à-dire des matériaux présentant peu ou pas d'inter-réactivité. Cependant, c'est l'existence même de cette inter-réactivité, qui apparaît notamment lors des traitements thermiques de mise en forme, qui est à l'origine du bon accrochage des éléments entre eux, i.e. entre l'électrolyte support et les électrodes. Ainsi, en limitant l'inter-réactivité chimique des matériaux, la cohésion inter-faciale se trouve également réduite et, au cours d'une sollicitation thermique et/ou d'un chargement mécanique inhérents à la mise en œuvre ou au fonctionnement de la cellule, des fissures inter-faciales peuvent apparaître. Ces fissures, à travers leur propagation, conduisent généralement au décollement du dépôt d'électrode de la surface de l'électrolyte support.

Il est connu, par exemple du document US 7 045 237 de réaliser des aspérités de l'ordre de 1 µm sur la surface de l'électrolyte sur laquelle l'électrode est déposée, afin d'augmenter l'adhésion de l'électrode sur l'électrolyte. Ces aspérités présent une faible hauteur et définissent une rugosité sur la surface de l'électrolyte. Cependant, ce type de structuration n'offre pas une cohésion suffisante entre l'électrolyte support et l'électrode.

C'est par conséquent un but de la présente invention d'offrir un système électrochimique à électrolyte support offrant de bonnes performances dans le temps et une certaine robustesse mécanique, plus particulièrement une bonne cohésion entre l'électrolyte support et le ou les électrode(s).

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but précédemment énoncé est atteint en réalisant une texturation de l'interface d'accrochage entre l'électrolyte support formé d'un seul matériau et la ou les électrodes, cette texturation présentant des saillies dont la hauteur représente au moins 10 % de l'épaisseur totale de l'électrolyte, ce qui permet d'obtenir un bon accrochage des dépôts d'électrodes en matériaux non réactifs. Le système électrochimique ainsi obtenue offre des performances électrochimiques durables, puisque l'on évite la formation de phases résistives à l'interface.

En d'autres termes, on réalise un électrolyte dont l'une, ou les deux surfaces libres, sont profilées/texturées sur une profondeur suffisante. Les reliefs envisagés peuvent être formés par des motifs discrets, comme des plots.

La robustesse mécanique des interfaces entre les électrodes et l'électrolyte est ainsi augmentée en créant un ancrage et en empêchant la propagation des fissures.

Par ailleurs, cette texturation offre les avantages d'augmenter le nombre de sites réactionnels et de créer au cœur de l'électrolyte des chemins de conductivité ionique préférentiels.

De manière particulièrement avantageuse, les saillies présentent des flancs inclinés, plus précisément les flancs forment un angle strictement supérieur à 90° avec le fond séparant deux saillies.

De manière également avantageuse, les saillies présentent un profil tronconique ou pyramide

tronquée. Préférentiellement ces saillies ont des hauteurs différentes, de sorte à ne pas former avec leurs extrémités libres une deuxième surface le long de laquelle une fissure pourrait se propager.

La présente invention a alors principalement pour objet un électrolyte support pour système électrochimique constitué d'un seul matériau comportant une première et une deuxième face sensiblement parallèles distantes d'au moins 80 µm représentant l'épaisseur de l'électrolyte, au moins l'une des faces comportant des creux délimitant des saillies, dont la hauteur est au moins égale à 10 % de l'épaisseur de l'électrolyte support.

Les saillies comportent avantageusement des flancs latéraux formant un angle avec le fond plat des creux strictement supérieur à 90°. De manière préférée, l'angle formé entre les flancs latéraux et le fond des creux est compris entre 100° et 150 °, par exemple compris entre 125° et 135° c'est à dire sensiblement de l'ordre de 130°.

De manière avantageuse, l'électrolyte support comporte des saillies de différentes hauteurs. La distance séparant deux saillies peut également être très supérieure à la largeur au sommet des saillies.

Les saillies peuvent avoir la forme de bosses discrètes, par exemple elles peuvent avoir la forme de pyramide à base carrée et à apex tronqué ou de tronc de cône.

Avantageusement, la largeur d'un motif formé par une saillie et un creux est inférieure à 100 µm.

La présente invention a également pour objet un système électrochimique comportant au moins un électrolyte support selon la présente invention, une cathode et une anode déposées chacune sur une face dudit électrolyte support.

L'électrolyte support peut également comporter une couche intercalaire entre l'électrolyte support et une des électrodes.

Le système électrochimique selon la présente invention est un système électrochimique de type SOFC, PCFC ou SOEC.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui va suivre et des dessins en annexes sur lesquels :

- la figure 1A est une vue en coupe longitudinale d'un exemple d'interface structurée selon la présente invention,
- la figure 1B est une vue de dessus de l'électrolyte de la figure 1A,
- la figure 2 est une vue en coupe longitudinale d'un autre exemple d'interface structurée selon la présente invention,
- les figures 3A à 3C sont des vues de dessus de différents exemples d'électrolyte selon la présente invention,
- la figure 4 est une photographie d'une surface texturée d'un électrolyte support selon la présente invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Sur la figure 1A, on peut voir en coupe longitudinale un exemple de réalisation d'une interface électrolyte-électrode selon la présente invention d'une cellule électrochimique.

L'électrolyte support 2 a sensiblement la forme d'une plaque plane fait d'un seul matériau, comportant deux faces 4 (représentée en pointillés) sensiblement parallèles dont une seule est visible sur la figure 1A, la face 4 est recouverte d'une couche formant une électrode 5.

Selon la présente invention, la face 4 comporte un relief défini par des creux 6, les creux 6 délimitant des saillies. Dans, l'exemple représenté, les saillies sont discrètes et forment des bosses 8. Les creux sont obtenus par enlèvement ou compression de matière. On désigne par épaisseur **e** de l'électrolyte support la distance entre le sommet d'une bosse et l'autre face 4 si elle n'est pas structurée, ou entre le sommet d'une bosse d'une face 4 et le sommet d'une bosse de l'autre face dans le cas où les deux faces sont structurées, comme cela est visible sur la figure 2.

L'une ou les deux faces 4 sont texturées selon la présente invention.

Les creux comportent un fond plat et des flancs latéraux 14.

Selon l'invention, l'épaisseur des bosses 4 est supérieure ou égale à 10% de l'épaisseur de l'électrolyte, cette épaisseur étant au moins de 80 µm, la hauteur des bosses est donc au moins de l'ordre de 8 µm.

Par ailleurs, avantageusement les bosses 8 comportent des flancs 14 formant un angle α avec le fond plat des creux supérieur strictement à 90° ; α est défini comme $\alpha = 180 - \beta$, β étant l'angle entre un flanc latéral et la base de la bosse, comme cela est représenté sur la figure 1A.

Les flancs inclinés permettent d'éviter une forte concentration de contraintes locales qui pourrait générer l'apparition d'une fissure au sein de l'électrolyte à partir de la fissure de l'interface. De manière particulièrement avantageuse, α est compris entre 100° et 150 °, par exemple compris entre 125° et 135° c'est à dire sensiblement de l'ordre de 130°, ce qui permet d'éliminer le risque d'amorçage de fissures de l'électrolyte dans la zone des bosses.

Dans l'exemple représenté sur la figure 1B, et de manière avantageuse, les bosses 8 ont la forme de pyramide à base carrée 10 et dont l'apex est tronqué formant également un carré 12. Cette forme est appelée également troncs quadrilatères.

Des bosses ayant la forme de tronc de cône sont également avantageuses.

En effet, il a été constaté que la suppression des pointes formant angles saillants, permettait de réduire les risques de fissures selon une direction perpendiculaire au plan général de l'électrolyte.

Les creux 6 séparant les bosses 8 ont une largeur désignée L_1 et les bosses ont une largeur au sommet désignée L_2. La hauteur des bosses est désignée h.

Les bosses peuvent être disséminées de manière aléatoire et discrète à la surface de l'électrolyte ou réparties de manière organisée, par exemple sous forme d'un damier comme cela est visible sur les figures 3A ou 3B, ou en réalisant un décalage ente les lignes de bosses comme cela est représenté sur la figure 3C.

Par ailleurs, la densité de motifs peut soit être homogène sur toute la surface, soit varier suivant les zones de l'électrolyte. De plus, on peut prévoir que les bosses ou des groupes de bosses aient des formes différentes et/ou des tailles différentes. De manière avantageuse, on prévoit de réaliser des bosses de hauteur différente, ainsi les sommets des bosses ne définissent pas un second plan qui pourrait favoriser la propagation de fissures.

Sur la figure 3A, on peut voir un exemple de répartition des bosses 8 sous forme de damier. Sur la figure 3B, les bosses sont également réparties en damier, cependant elles se chevauchent au niveau de leurs angles. Cette structuration offre une grande surface active, ce qui a pour avantage d'augmenter le volume réactionnel.

Sur la figure 3C, les bosses entre deux lignes disposées à l'horizontale sur la représentation sont décalées d'un demi-pas, ce qui permet de limiter la propagation des fissures interfaciales selon la direction verticale 18.

A titre d'exemple, l'électrolyte texturé selon la présente invention peut-être composé par exemple d'YSZ (Zyrcone substituée à l'Yttrium) à 8%

molaire, d'YSZ 3% molaire, de zicrone substituée au scandium, substituée à l'aluminium, substituée au cérium, ou encore substituée à l'yttrium, mais aussi de BCZ (Zirconate de baryum et de cérium), de BCZY (Zirconate de baryum et de cérium substitué à l'Yttrium), de BIT (Titanate de baryum substitué à l'Indium).

Nous allons maintenant expliquer comment la texturation selon la présente invention permet d'éviter la propagation des fissures à l'interface. Nous considérons un chargement en flexion qui est le chargement le plus susceptible de produire un endommagement par décohésion au sein de l'empilement.

Il est rappelé qu'une fissure, qui est amorcée à l'interface entre deux matériaux à partir d'un défaut, comme par exemple une porosité ou un bord libre, peut se propager et créer une décohésion lorsqu'une condition en énergie est remplie. La propagation se produit lorsque le taux de restitution d'énergie emmagasinée dans la structure, qui dépend du chargement mécanique et de la géométrie, est supérieur à l'énergie de rupture inter-faciale ou adhérence.

Dans un chargement en flexion, les deux interfaces de l'électrolyte support selon l'invention se situent de part et d'autre de la fibre neutre. La partie supérieure est chargée en compression, alors que la partie inférieure est chargée en traction. Le taux de restitution d'énergie, pour une propagation à l'interface «droite», i.e. le long du fond des creux 6, est beaucoup plus important à l'interface supérieure qu'à l'interface inférieure. Cependant, dans cette

zone, les flancs latéraux des bosses se trouvent chargés en compression, ce qui limite l'ouverture de la fissure et donc sa propagation. La propagation d'une fissure le long de la zone inclinée de l'interface, i.e. le long des flancs 14 des bosses, est donc moins favorable d'un point de vue énergétique que la propagation à l'interface placée dans les creux 6, i.e. le taux de restitution d'énergie de propagation le long des flancs inclinés 14 est inférieur au taux de restitution d'énergie de propagation dans le fond des creux. La fissure ne peut alors pas se propager au-delà de la bosse.

Par ailleurs, l'augmentation des composantes de cisaillement accroît l'adhérence ou énergie de rupture inter-faciale. La texturation de l'interface et l'augmentation des composantes de cisaillement participent donc toutes deux à une augmentation de la tenue mécanique de l'interface.

En outre, cette texturation présente l'avantage d'augmenter le volume réactionnel au niveau de l'interface, plus particulièrement d'augmenter le nombre de sites réactionnels en augmentant la surface géométrique de l'interface électrolyte/électrode.

Le tableau ci-dessous donne des valeurs d'augmentation du volume réactionnel en fonction d'exemples de dimensions des bosses et des creux. On constate, du fait de la présence des bosses, une augmentation du volume réactionnel. Cette augmentation est remarquable pour des creux d'une largeur de 50 µm et une largeur de bosse au sommet de 50 µm, le gain peut atteindre 20 % à 30 %, ce qui permet une

augmentation significative des performances électrochimiques.

L_1 (µm)	L_2 (µm)	h (µm)	Angle β (degrés)	Gain (%) en volume réactionnel
10	50	20	50	35
50	50	20	50	26
50	50	20	30	11
50	50	20	80	62
10	50	10	50	24
50	50	10	50	16
50	50	10	30	7
50	50	10	80	32
200	200	10	50	4

Tableau I : gain en volume réactionnel en fonction des dimensions des motifs de texturation

Par ailleurs, la texturation selon la présente invention permet de créer des chemins préférentiels de conductivité ionique.

En effet, la conductivité extrinsèque de l'électrolyte est liée en partie à l'épaisseur de l'électrolyte : plus l'électrolyte est épais, plus la conductivité ionique par diffusion des ions O^{2-} est abaissée, ce qui a pour effet de diminuer les performances électrochimiques de la cellule.

La texturation de l'électrolyte selon la présente invention réduit localement l'épaisseur de l'électrolyte, favorisant donc dans ces zones la conductivité ionique extrinsèque, et ainsi créant des

chemins préférentiels de conductivité ionique. Les performances électrochimiques de la cellule sont donc améliorées.

De manière avantageuse, on choisit la largeur L_2 relativement réduite, ainsi on diminue les zones d'électrolyte de plus grande épaisseur, qui forment des chemins de conductivité ionique trop longs en comparaison de ceux créés par les creux.

Sur la figure 2, on peut voir un exemple de réalisation où les bosses présentent une hauteur importante, représentant un pourcentage important de l'épaisseur des électrodes, la largeur L_2 est également choisie très inférieure à la largeur L_1, ce qui permet d'améliorer également la tenue mécanique de l'électrolyte lui-même. L1/L2 peut être compris entre 0,05 et 4, de préférence entre 0,2 et 1. Par exemple sensiblement égal à 1.

Après élaboration de cellules à électrolyte support, il est courant d'observer un réseau de fissures dans l'électrode à hydrogène, qui est par exemple un cermet. Ces fissures sont dues aux contraintes thermiques qui apparaissent lors du refroidissement, après frittage, du fait des différences de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux. Les distances moyennes entre ces fissures sont de l'ordre de quelques épaisseurs de la couche d'électrode (environ 8 fois la hauteur h des bosses), soit un espacement de l'ordre de 100 à 200 µm. De manière avantageuse, on choisit la largeur d'un motif $L = L_1 + L_2$ inférieure à la distance moyenne entre ces fissures. Par exemple, on choisit L = 50 µm.

A titre d'exemple, on peut choisir L_1 = 10 µm, L_2 = 50 µm, h = 20 µm et β = 50°. Ces dimensions correspondent sensiblement à la structuration de la figure 3A. Au vu du tableau I, on obtient un gain en volume réactionnel de 35 %. La densité de motifs obtenue est de 17000 motifs/cm^2.

Il est bien entendu que l'on peut prévoir d'interposer des couches entre l'électrolyte support et le matériau d'électrode. Cette couche peut présenter une épaisseur comprise entre 1 µm et 5 µm. Cette couche recouvre l'interface structurée et est recouverte par la couche formant électrode. Cette couche peut-être par exemple composée de cérine substituée au gadolinium (GDC) ou à l'yttrium (YDC). Cette couche supplémentaire peut permettre l'accommodation des coefficients de dilatation thermique entre électrode et électrolyte, la limitation des phénomènes d'interdiffusion, ou encore la protection de l'électrolyte vis-à-vis d'une atmosphère agressive. Les risques de décohésion à l'interface entre cette couche supplémentaire et l'électrode sont donc réduits grâce à la présente invention.

La texturation selon la présente invention, peut être obtenue par des techniques abrasives, par exemple par gravure laser, par gravure au jet d'eau, par sablage, par usinage ou par attaque chimique. Ces techniques permettent de réaliser une texturation sur toute la surface de l'électrolyte. La réalisation de la texturation peut être réalisées sur des électrolytes avant frittage, telles que sur les bandes crues issues du coulage en bande par exemple ou sur des pièces

frittées. On peut également réaliser l'électrolyte texturé par prototypage rapide, par extrusion, par injection, par sédimentation, par coagulation, par moulage…

Des techniques de marquage par emporte-pièce, pressage, thermo-pressage, laminage, emboutissage, etc. ou de mise en forme comme le prototypage rapide peuvent être utilisées dans les cas où l'homogénéité de la texturation n'est pas nécessairement recherchée.

L'électrolyte texturée selon la présente invention permet de réaliser des systèmes électrochimiques tout solide de type SOFC, PCFC ou SOEC, dans lesquels l'électrolyte est associé à d'autres éléments tels que les électrodes, les couches barrières,...) en évitant l'apparition d'une décohésion inter-faciale lors de l'apparition de contraintes mécaniques provoquées par des variations de température, par un chargement mécanique ou à toute autre sollicitation au cours de la mise en forme, du fonctionnement et/ou au cours de toute manipulation ou conditionnement.

Sur la figure 4, on peut voir une photographie d'une face texturée en damier d'un électrolyte support selon la présente invention, le matériau de l'électrolyte support est chargé en YSZ à 8% molaire et est gravé au moyen d'un laser avant frittage.

REVENDICATIONS

1. Electrolyte support pour système électrochimique constitué d'un seul matériau comportant une première et une deuxième face (4) sensiblement parallèles distantes d'au moins 80 µm représentant l'épaisseur de l'électrolyte support, au moins l'une des faces (4) comportant des creux (6) délimitant des saillies (8), dont la hauteur est au moins égale à 10 % de l'épaisseur de l'électrolyte support, les saillies (8) comportent un fond plat (6) et des flancs latéraux (14), lesdits flancs latéraux (14) formant avec le fond plat un angle (α) compris entre 100° et 150°.

2. Electrolyte support selon la revendication 1, dans lequel l'angle (α) formé entre les flancs latéraux (14) d'un creux et le fond plat dudit creux (6) est de l'ordre de 130°.

3. Electrolyte support selon la revendication 1 ou 2 comportant des saillies (8) de différentes hauteurs.

4 Electrolyte support selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel les saillies (8) sont sous la forme de bosses discrètes.

5 Electrolyte support selon la revendication 4, dans lequel les bosses (8) ont la forme de pyramide à base carrée et à apex tronqué.

6 Electrolyte support selon la revendication 4, dans lequel les bosses ont la forme de tronc de cône.

7 Electrolyte support selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la largeur d'un motif formé par une saillie (8) et un creux (6) est inférieure à 100 µm.

8. Système électrochimique comportant au moins un électrolyte support selon l'une des revendications 1 à 7, une cathode et une anode déposées chacune sur une face dudit électrolyte support.

9. Système électrochimique selon la revendication 8, comportant une couche intercalaire entre l'électrolyte support et une des électrodes.

10. Système électrochimique selon la revendication 8 ou 9, étant un système électrochimique de type SOFC, PCFC ou SOEC.

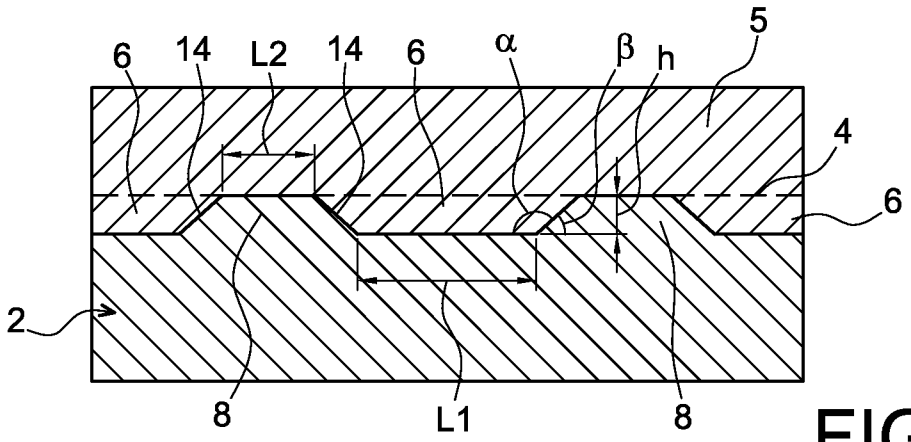

FIG. 1A

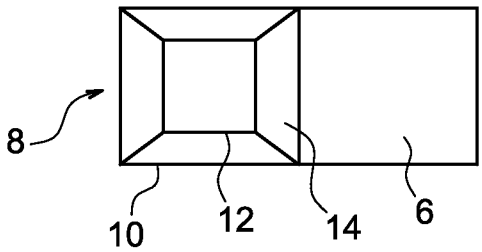

FIG. 1B

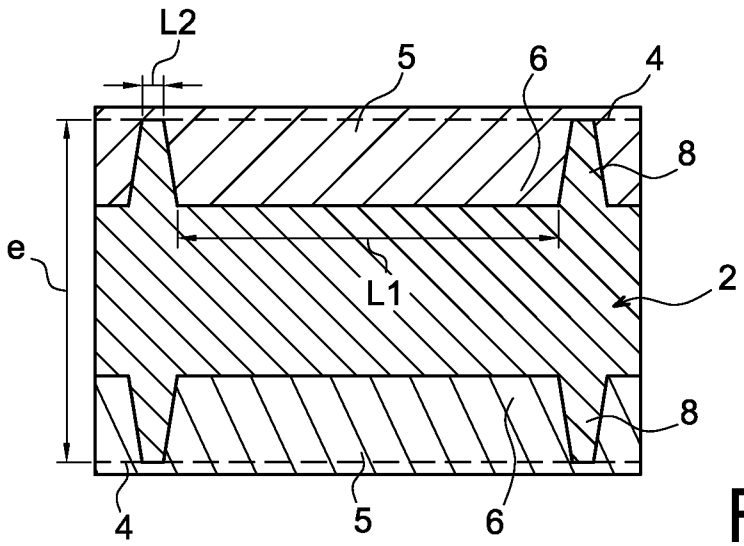

FIG. 2

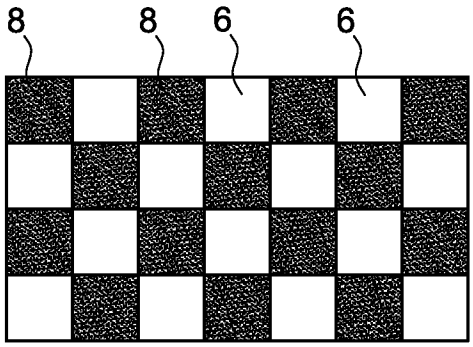

FIG. 3A

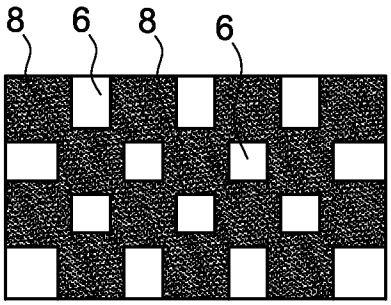

FIG. 3B

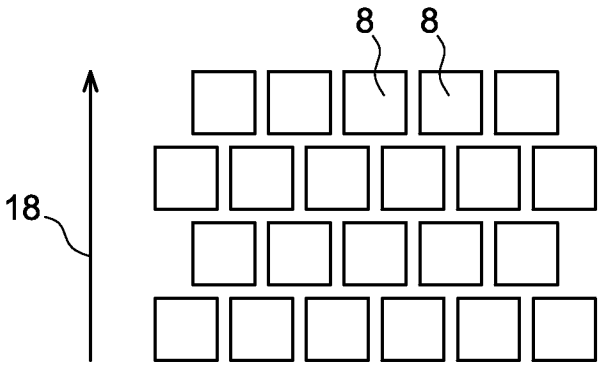

FIG. 3C

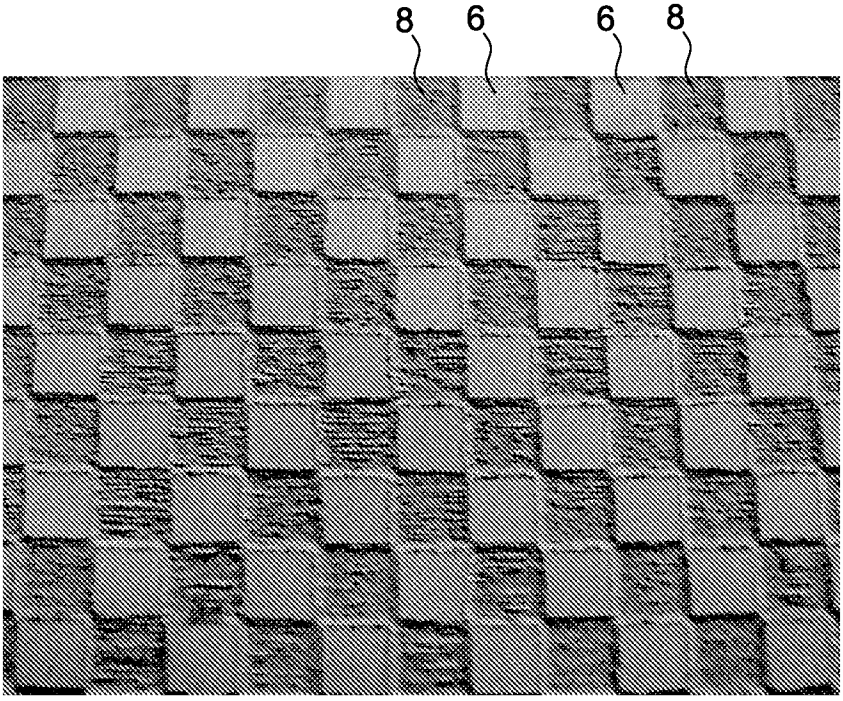

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/057773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/12
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/265663 A1 (BADDING MICHAEL E [US] ET AL BADDING MICHAEL E [US] ET AL) 30 December 2004 (2004-12-30) paragraphs [0077] - [0082]; claim 5	1-8,10
X	US 6 136 412 A (SPIEWAK BRIAN EDWARD [US] ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 20, line 48 - column 21, line 8 column 26, line 5 - line 11; figure 5	1-8,10
X	US 2005/112433 A1 (APTE RAJ B [US] ET AL APTE RAJ B [US] ET AL) 26 May 2005 (2005-05-26) paragraph [0015]; figures 4-7 paragraphs [0020] - [0022] paragraph [0025] - paragraph [0027] paragraph [0030] - paragraph [0032]	1,3-6,8, 10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 September 2010	30/09/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Raimondi, Fabio

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/057773

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/032862 A2 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]; MARUYAMA MARI [JP]) 20 March 2008 (2008-03-20) page 15, line 19 - page 16, line 18; figures 1,2,5,13; examples 1,3-5 page 21, line 26 - page 22, line 12 page 25, line 14 - line 20 page 33, line 26 - page 35, line 5	1,3-6, 8-10
X	US 4 396 480 A (HEGEDUS LOUIS ET AL) 2 August 1983 (1983-08-02) figure 1; examples 1, 3	1,3-6,8, 10
A	US 2007/059573 A1 (DEBE MARK K [US] ET AL) 15 March 2007 (2007-03-15) paragraphs [0044], [0078], [0079]; figures 2, 9A-D	1-10
A	US 2006/003213 A1 (KETCHAM THOMAS D [US] ET AL KETCHAM THOMAS DALE [US] ET AL) 5 January 2006 (2006-01-05) paragraph [0046]; figures 12, 13A, 13B	1-10
A	EP 1 858 106 A2 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 21 November 2007 (2007-11-21) figure 4	1-10
A	US 2007/026289 A1 (HORIUCHI MICHIO [JP] ET AL) 1 February 2007 (2007-02-01) figure 1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/057773

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004265663 A1	30-12-2004	CA 2530572 A1	20-01-2005
		CN 1816937 A	09-08-2006
		EP 1645007 A2	12-04-2006
		JP 2007519176 T	12-07-2007
		US 2004265664 A1	30-12-2004
		WO 2005006464 A2	20-01-2005
US 6136412 A	24-10-2000	NONE	
US 2005112433 A1	26-05-2005	JP 2005158739 A	16-06-2005
		US 2009047558 A1	19-02-2009
WO 2008032862 A2	20-03-2008	JP 2008098145 A	24-04-2008
		US 2009239119 A1	24-09-2009
US 4396480 A	02-08-1983	NONE	
US 2007059573 A1	15-03-2007	CN 101273486 A	24-09-2008
		DE 112006002447 T5	17-07-2008
		JP 2009508317 T	26-02-2009
		WO 2007032889 A1	22-03-2007
US 2006003213 A1	05-01-2006	NONE	
EP 1858106 A2	21-11-2007	JP 2008135353 A	12-06-2008
		US 2007248869 A1	25-10-2007
US 2007026289 A1	01-02-2007	CA 2547288 A1	20-11-2006
		CN 1866598 A	22-11-2006
		EP 1724870 A1	22-11-2006
		JP 2006324190 A	30-11-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/057773

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M8/12
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/265663 A1 (BADDING MICHAEL E [US] ET AL BADDING MICHAEL E [US] ET AL) 30 décembre 2004 (2004-12-30) alinéas [0077] - [0082]; revendication 5	1-8,10
X	US 6 136 412 A (SPIEWAK BRIAN EDWARD [US] ET AL) 24 octobre 2000 (2000-10-24) colonne 20, ligne 48 - colonne 21, ligne 8 colonne 26, ligne 5 - ligne 11; figure 5	1-8,10
X	US 2005/112433 A1 (APTE RAJ B [US] ET AL APTE RAJ B [US] ET AL) 26 mai 2005 (2005-05-26) alinéa [0015]; figures 4-7 alinéas [0020] - [0022] alinéa [0025] - alinéa [0027] alinéa [0030] - alinéa [0032]	1,3-6,8, 10

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 septembre 2010	30/09/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Raimondi, Fabio

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/057773

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/032862 A2 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]; MARUYAMA MARI [JP]) 20 mars 2008 (2008-03-20) page 15, ligne 19 - page 16, ligne 18; figures 1,2,5,13; exemples 1,3-5 page 21, ligne 26 - page 22, ligne 12 page 25, ligne 14 - ligne 20 page 33, ligne 26 - page 35, ligne 5	1,3-6, 8-10
X	US 4 396 480 A (HEGEDUS LOUIS ET AL) 2 août 1983 (1983-08-02) figure 1; exemples 1, 3	1,3-6,8, 10
A	US 2007/059573 A1 (DEBE MARK K [US] ET AL) 15 mars 2007 (2007-03-15) alinéas [0044], [0078], [0079]; figures 2, 9A-D	1-10
A	US 2006/003213 A1 (KETCHAM THOMAS D [US] ET AL KETCHAM THOMAS DALE [US] ET AL) 5 janvier 2006 (2006-01-05) alinéa [0046]; figures 12, 13A, 13B	1-10
A	EP 1 858 106 A2 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 21 novembre 2007 (2007-11-21) figure 4	1-10
A	US 2007/026289 A1 (HORIUCHI MICHIO [JP] ET AL) 1 février 2007 (2007-02-01) figure 1	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2010/057773

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004265663 A1	30-12-2004	CA 2530572 A1	20-01-2005
		CN 1816937 A	09-08-2006
		EP 1645007 A2	12-04-2006
		JP 2007519176 T	12-07-2007
		US 2004265664 A1	30-12-2004
		WO 2005006464 A2	20-01-2005
US 6136412 A	24-10-2000	AUCUN	
US 2005112433 A1	26-05-2005	JP 2005158739 A	16-06-2005
		US 2009047558 A1	19-02-2009
WO 2008032862 A2	20-03-2008	JP 2008098145 A	24-04-2008
		US 2009239119 A1	24-09-2009
US 4396480 A	02-08-1983	AUCUN	
US 2007059573 A1	15-03-2007	CN 101273486 A	24-09-2008
		DE 112006002447 T5	17-07-2008
		JP 2009508317 T	26-02-2009
		WO 2007032889 A1	22-03-2007
US 2006003213 A1	05-01-2006	AUCUN	
EP 1858106 A2	21-11-2007	JP 2008135353 A	12-06-2008
		US 2007248869 A1	25-10-2007
US 2007026289 A1	01-02-2007	CA 2547288 A1	20-11-2006
		CN 1866598 A	22-11-2006
		EP 1724870 A1	22-11-2006
		JP 2006324190 A	30-11-2006