

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/035497 A1**

(43) Date de la publication internationale  
22 mars 2012 (22.03.2012)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :  
*H01M 8/12* (2006.01) *C22C 29/12* (2006.01)  
*C04B 35/482* (2006.01)

(ES). **MERINO RUBIO, Rosa** [ES/ES]; C/ Carlos Saura 9, 6<sup>o</sup>A, E-50018 Zaragoza (ES).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2011/054010

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

(22) Date de dépôt international :  
14 septembre 2011 (14.09.2011)

(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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1057339 14 septembre 2010 (14.09.2010) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN** [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace les miroirs, F-92400 Courbevoie (FR). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano 142, E-28006 Madrid (ES).

(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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **MARLIN, Samuel** [FR/FR]; 123 rue des Romarins, F-13750 Plan D'Orgon (FR). **ORERA CLEMENTE, Victor** [ES/ES]; C/Sta Teresa de Jesus 29, 2a esc. 1-A, E-50006 Zaragoza (ES). **PENA TORRE, José** [ES/ES]; C/Diputados 17, 6-B, E-50004 Zaragoza (ES). **LAGUNA BERCERO, Miguel, Angel** [ES/ES]; Urb. Parque Roma FA, 5-B, E-50010 Zaragoza (ES). **LARREA ARBAIZAR, Angel** [ES/ES]; Urb. Parque Roma F4, 8-C, E-50010 Zaragoza

Publiée :

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

(54) Title : POWDERED GRIT MADE OF A FUSED CERMET

(54) Titre : POUDRE DE GRAINS DE CERMET FONDU

(57) Abstract : Powdered grit comprising a fused cermet of zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) doped with a dopant chosen from yttrium, scandium, and a mixture of scandium and of aluminium and/or of cerium, and of nickel (Ni) and/or of cobalt (Co), said cermet having a eutectic structure, the contents, in mol%, of zirconium oxide, nickel and cobalt being such that  $0.250\text{Ni} + 0.176\text{Co} \leq (\text{ZrO}_2 + \text{dopant}) \leq 0.428\text{Ni} + 0.333\text{Co}$ , and said powdered grit having a median diameter D<sub>50</sub> of between 0.3 μm and 100 μm.

(57) Abrégé : Poudre de grains comportant un cermet fondu d'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>, dopé avec un dopant choisi parmi l'yttrium, le scandium, un mélange de scandium et d'aluminium et/ou de cérium, et de nickel Ni et/ou de cobalt Co, ledit cermet présentant une structure eutectique, les teneurs, en pourcentages molaires, en oxyde de zirconium, en nickel et en cobalt étant telles que  $0,250.\text{Ni} + 0,176.\text{Co} \leq (\text{ZrO}_2 + \text{dopant}) \leq 0,428.\text{Ni} + 0,333.\text{Co}$ , ladite poudre présentant un diamètre médian D<sub>50</sub> compris entre 0,3 μm et 100 μm.



WO 2012/035497 A1

## Poudre de grains de cermet fondu

### Domaine technique

La présente invention se rapporte à une poudre de cermet fondu, en particulier pour fabriquer un élément d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC), et notamment une anode d'une telle pile. L'invention se rapporte également à une poudre de précurseur de cermet fondu et à des procédés de fabrication desdites poudres de cermet fondu et de précurseur de cermet fondu.

### Etat de la technique

La figure 1 représente schématiquement en coupe un exemple de pile à combustible à oxyde solide (SOFC), fabriquée par un procédé de pressage à chaud. La pile 10 comporte des première et deuxième cellules élémentaires, 12 et 14 respectivement, séparées par une couche d'interconnecteur 16. Les première et deuxième cellules élémentaires étant de structure similaire, seule la première cellule élémentaire 12 est décrite. La première cellule élémentaire 12 comporte successivement une anode 18, une couche d'électrolyte 20 et une cathode 22. L'anode 18 est constituée d'une couche active d'anode 24 (en anglais « anode functional layer », ou AFL), en contact avec la couche d'électrolyte 20, et une couche anode support 26. L'anode 18 est généralement fabriquée par un procédé consistant à déposer sur la couche d'anode support 26, une couche active d'anode 24, par exemple par sérigraphie (en anglais « screen printing »). A ce stade, les couches 24 et 26 peuvent être à base de précurseur du matériau d'anode final. Une consolidation par frittage est ensuite réalisée.

Des piles à combustible ou des matériaux utilisables pour la fabrication de piles à combustibles sont par exemple décrits dans WO2004/093235, EP 1 796 191, US 2007/0082254, EP 1 598 892 ou EP 0 568 281.

Des cermets poreux de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium et de nickel (Ni-YSZ) sont couramment utilisés pour fabriquer la couche active d'anode. Ces cermets ont en particulier été étudiés dans l'article intitulé « *Stability of Channeled Ni-YSZ Cermets Produced from Self-assembled NiO-YSZ Directionally Solidified Eutectics* », dans J. Am. Ceram. Soc. – **88** (2005) – pages 3215/3217. Cet article décrit une plaque poreuse en un cermet Ni-YSZ destinée à la fabrication d'une anode de pile à combustible à oxyde solide. Ce cermet présente une structure eutectique lamellaire régulière, résultant de la mise en

œuvre d'un procédé de fusion directionnelle au laser (procédé « laser floating-zone method », ou « fusion en zone flottante sous chauffage laser »). La structure eutectique lamellaire permet de constituer des canaux parallèles pour la circulation de gaz, le transport électronique et la diffusion des ions oxygène (abrégé et conclusion). Cette structure eutectique lamellaire régulière est donc avantageuse pour fabriquer des électrodes de piles SOFC, notamment en comparaison des électrodes en cermet utilisées précédemment et qui, classiquement, sont obtenues par frittage de poudres de zircone yttrée et d'oxyde de nickel, ou par frittage de poudres de zircone, d'oxyde d'yttrium et d'oxyde de nickel.

10 Cet article explique également (chapitre « Experimental Procedure ») que des échantillons en forme de barreaux ont été utilisés pour faciliter l'expérimentation, comme lors de l'étude commentée dans l'article « *Structured porous Ni- and Co- YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites* », Journal of the European Ceramic Society – 25 (2005) – pages 1455/1462 commenté ci-dessous. La forme de plaque est cependant la forme appropriée pour les piles SOFC planes.

15 Outre des cermets Ni-YSZ, l'article « *Structured porous Ni- and Co- YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites* » étudie également des cermets Co-YSZ de structure eutectique lamellaire (sous forme de barreaux monolithiques). Comme l'indique l'introduction de ce document, il est connu que les cermets Co-YSZ sont des matériaux appropriés pour fabriquer des anodes de piles SOFC. La céramique est alors fabriquée avec des poudres fines et homogènes pour multiplier les points de triples phases (TPB). Mais la coalescence des grains aux températures de service (600-1000°C) pose des difficultés avec ces électrodes dites « dispersées ». L'utilisation d'électrodes lamellaires massives a donc été proposée pour résoudre ces problèmes.

25 Pour limiter les risques de fissuration, extrêmement préjudiciable dans les applications visées, cet article préconise des paramètres de procédé conduisant à la fabrication de barreaux présentant une structure eutectique lamellaire homogène : des lamelles poreuses de Ni ou de Co servant de conducteur électronique sont supportées par un squelette lamellaire de YSZ servant de conducteur ionique (conclusion).

30 Dans les articles susmentionnés, la structure eutectique lamellaire régulière des cermets Ni-YSZ et Co-YSZ est donc décrite comme avantageuse pour canaliser la conduction électronique et la conduction ionique. Ces cermets sont donc considérés

comme très prometteurs pour la fabrication de « couches » fonctionnelles ou comme substrats pour des électrodes « en forme de film » (conclusions des articles).

L'obtention d'une structure eutectique lamellaire résulte cependant du déplacement contrôlé d'un front de solidification, ce qui limite les formes des produits qu'il est possible de fabriquer.

Par ailleurs, les performances des piles SOFC peuvent évoluer dans le temps, sous l'effet notamment du vieillissement des anodes. Ce vieillissement peut conduire à une diminution de la durée de vie des piles.

Il existe donc un besoin pour un nouveau matériau apte à la fabrication d'anodes de piles SOFC présentant une durée de vie élevée et susceptibles de présenter des formes variées. Un but de l'invention est de répondre à ce besoin.

### **Résumé de l'invention**

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'une poudre de grains fondus, lesdits grains, dits « grains de cermet », comportant un cermet fondu

- d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  dopé avec un dopant choisi parmi l'yttrium, le scandium, et les mélanges de scandium et d'aluminium et/ou de cérium, et
- de nickel Ni et/ou de cobalt Co,

ledit cermet présentant une structure eutectique, ladite poudre présentant un diamètre médian  $D_{50}$  compris entre  $0,3 \mu m$  et  $100 \mu m$ .

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, une telle poudre, dite « poudre de cermet », permet de fabriquer, par mise en forme puis frittage, un corps fritté, et en particulier une anode, adapté aux piles à combustible SOFC. Avantageusement, ce procédé permet de fabriquer des corps frittés de formes variées.

Le broyage des corps massiques fondus décrits dans les articles susmentionnés permet de fabriquer des poudres selon l'invention. Par frittage de ces poudres, les inventeurs ont reconstitué des corps qui restaient bien adaptés à la fabrication d'anodes, bien que le broyage, puis la mise en forme aient évidemment conduit à une structure totalement différente de celle des corps massiques d'origine. Ce résultat est surprenant dans la mesure où on aurait pu s'attendre à ce que la désorganisation de la structure résultant du broyage et du frittage dégrade considérablement les performances. Il reste inexplicé, à ce jour, par les inventeurs.

L'utilisation d'une poudre de cermet selon l'invention permet également de s'affranchir, au moins partiellement, des problèmes de fissuration décrits ci-dessus.

Par ailleurs, de manière surprenante, les inventeurs ont découvert que le matériau des grains fondus d'une poudre de cermet selon l'invention présente une stabilité  
5 de la porosité dans le temps particulièrement élevée, notamment dans une application à des piles SOFC. Il en résulte avantageusement une stabilité des performances desdites piles, et donc une durée de vie supérieure.

Enfin, l'utilisation d'une poudre de cermet selon l'invention pour fabriquer un corps fritté permet de créer une porosité supplémentaire dans ce corps, et de régler cette  
10 porosité supplémentaire, notamment par ajustement de la distribution granulométrique de la poudre.

Une poudre de cermet selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

15 - Les teneurs en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt, en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt, sont telles que

$$0,250.Ni + 0,176.Co \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,428.Ni + 0,333.Co ;$$

- De préférence, une poudre de cermet selon l'invention comporte plus de 70%, plus de  
20 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 98%, voire sensiblement 100% de grains de cermet, en pourcentage massique ;

- Une poudre de cermet selon l'invention présente une teneur en impuretés inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%, de préférence encore inférieure à 1% en masse.

25 Lesdits grains de cermet peuvent encore comporter une ou plusieurs (dans la mesure où elles ne sont pas incompatibles) des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Les grains de cermet comportent de préférence plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% dudit cermet, en pourcentage massique ; Le complément à 100% est de préférence constitué d'impuretés et d'oxyde de nickel et/ou  
30 d'oxyde de cobalt, de préférence dans des proportions molaires telles que :  $0,250.NiO + 0,176.CoO \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,428.NiO + 0,333.CoO$ , en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de

nickel et en oxyde de cobalt, en ne considérant pas l'oxyde de zirconium et le dopant sous forme de cermet ; De préférence, lorsque le cermet ne comporte pas de Ni, le complément à 100% ne comporte pas de NiO ; De préférence, lorsque le cermet ne comporte pas de Co, le complément à 100% ne comporte pas de CoO ;

- 5 - De préférence les grains de cermet sont constitués, pour plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% de leur masse, dudit cermet et de précurseur dudit cermet ;
- L'oxyde de zirconium, le nickel, le cobalt et le dopant représentent ensemble plus de 95%, plus de 98%, plus de 99%, voire sensiblement 100% du cermet, en pourcentage molaire ; De préférence, le complément à 100% est constitué par des impuretés ;
- 10 - La composition du cermet est telle que, en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt :  
 $0,290.Ni + 0,212.Co \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,379.Ni + 0,290.Co$  ; de préférence telle que  
 $0,307.Ni + 0,227.Co \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,360.Ni + 0,273.Co$  ;
- 15 - Le cermet comporte moins de 1 % de nickel, en pourcentage molaire, de préférence ne comporte pas de nickel ; de préférence, la composition du cermet est alors telle que, en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt :  
 $0,176.Co \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,333.Co$  ;
- 20 - La composition du cermet est telle que, en pourcentages molaires, pour un total, hors impuretés, de 100%,
- |                                 |             |
|---------------------------------|-------------|
| - (ZrO <sub>2</sub> + dopant) : | 15% - 25%   |
| - Co :                          | 75% - 85% ; |
- de préférence telle que
- |                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| 25 - (ZrO <sub>2</sub> + dopant) : | 17,5% - 22,5%   |
| - Co :                             | 77,5% - 82,5% ; |
- de préférence telle que
- |                                 |                 |
|---------------------------------|-----------------|
| - (ZrO <sub>2</sub> + dopant) : | 18,5% - 21,5%   |
| - Co :                          | 78,5% - 81,5% ; |
- 30 de préférence telle que
- |                               |       |
|-------------------------------|-------|
| (ZrO <sub>2</sub> + dopant) : | 20%   |
| - Co :                        | 80% ; |

- Le cermet comporte moins de 1 % de cobalt, en pourcentage molaire, de préférence ne comporte pas de cobalt ; de préférence, la composition du cermet est alors telle que, en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt :

$$5 \quad 0,250.Ni \leq (ZrO_2 + \text{dopant}) \leq 0,428.Ni ;$$

- La composition du cermet est telle que, en pourcentages molaires, pour un total, hors impuretés, de 100%,

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 20% - 30%
- Ni : 70% - 80% ;

10 de préférence telle que

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 22,5% - 27,5%
- Ni : 72,5% - 77,5% ;

de préférence telle que

$$(ZrO_2 + \text{dopant}) : 23,5\% - 26,5\%$$

- 15 - Ni : 73,5% - 76,5% ;

de préférence telle que

$$(ZrO_2 + \text{dopant}) : 25\%$$

- Ni : 75% ;

- La teneur molaire en dopant de l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>, sur la base de la somme des teneurs en cation zirconium et de cations de dopant, est supérieure à 14% et/ou inférieure à 25% ;

- Plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100%, en pourcentage molaire, de l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> est dopé ;

- De préférence, l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> est dopé seulement avec l'yttrium ; La teneur molaire en yttrium, sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium et en yttrium, est supérieure à 14%, de préférence supérieure à 15% et/ou inférieure à 22%, de préférence inférieure à 21%, de préférence sensiblement égale à 16% ou sensiblement égale à 20% ;

- L'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> est dopé seulement avec du scandium ; La teneur molaire en scandium, sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium et scandium, est supérieure à 14% et/ou inférieure à 22%, de préférence sensiblement égale à 20% ;

- L'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec un mélange de scandium d'une part et d'aluminium et/ou de cérium d'autre part ;
  - La teneur molaire en scandium, sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium, scandium, aluminium et cérium est supérieure à 14% et/ou inférieure à 22%, de préférence sensiblement égale à 20% ;
  - La teneur molaire en aluminium sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium, scandium, aluminium et cérium est supérieure à 1% et/ou inférieure à 3%, de préférence sensiblement égale à 2% ;
  - La teneur molaire en cérium sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium, scandium, aluminium et cérium est supérieure à 0,5% et/ou inférieure à 1,5%, de préférence sensiblement égale à 1%.

L'invention concerne aussi une poudre de grains fondus, dits « grains de précurseur de cermet », dont la composition est adaptée pour conduire, par réduction, à des grains de cermet selon l'invention.

Une telle poudre de grains de précurseur de cermet est dite « poudre de précurseur de cermet ».

De préférence, la poudre de précurseur de cermet présente une teneur en impuretés inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%, de préférence encore inférieure à 1% en masse.

L'invention concerne notamment une poudre de précurseur de cermet comportant, voire constituée par, des grains de  $ZrO_2$  dopé-CoO, et/ou des grains de  $ZrO_2$  dopé-NiO, lesdits grains présentant une structure eutectique lamellaire.

L'invention concerne en particulier une poudre de grains fondus, lesdits grains comportant

- de l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  dopé avec un dopant choisi parmi l'yttrium, le scandium, et les mélanges de scandium et d'aluminium et/ou de cérium
- moins de 5% en masse d'impuretés, et
- comme complément à 100% en masse, de l'oxyde de nickel NiO et/ou de l'oxyde de cobalt CoO,



les teneurs en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt, en pourcentages molaires exprimés sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt, étant telles que

$$0,250.NiO + 0,176.CoO \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,428.NiO + 0,333.CoO.$$

5 Cette poudre permet de fabriquer, par l'intermédiaire d'une opération de réduction, une poudre de cermet selon l'invention

Un grain de précurseur de cermet selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Lesdits grains de précurseur de cermet comportent de préférence plus de 80%, plus de 10 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% dudit précurseur de cermet, en pourcentage massique ;
- De préférence, une poudre de précurseur de cermet selon l'invention comporte plus de 70%, plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 98%, voire sensiblement 100% de grains de précurseur de cermet, en pourcentage massique ;
- 15 - La composition des grains de précurseur de cermet est telle que, en pourcentages molaires exprimés sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt :
 
$$0,290.NiO + 0,212.CoO \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,379.NiO + 0,290.CoO ;$$
 de préférence  $0,307.NiO + 0,227.CoO \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,360.NiO + 0,273.CoO ;$
- 20 - Le précurseur de cermet comporte moins de 1% d'oxyde de nickel, de préférence ne comporte pas d'oxyde de nickel ; La composition des grains de précurseur de cermet est alors telle que, en pourcentages molaires exprimés sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt :  $0,176.CoO \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,333. CoO ;$
- 25 - La composition du précurseur de cermet est telle que, en pourcentages molaires, pour un total, hors impuretés, de 100%,
  - $(ZrO_2 + dopant) :$  15% - 25%
  - $CoO :$  75% - 85% ;
 de préférence telle que
  - 30 -  $(ZrO_2 + dopant) :$  17,5% - 22,5%
  - $CoO :$  77,5% - 82,5% ;
 de préférence telle que

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 18,5% - 21,5%
- CoO : 78,5% - 81,5% ;

de préférence telle que :

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 20%
- 5 - CoO : 80% ;

- Le précurseur de cermet comporte moins de 1% d'oxyde de cobalt, de préférence ne comporte pas d'oxyde de cobalt ; La composition des grains de précurseur de cermet est alors telle que, en pourcentages molaires exprimés sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt :

$$10 \quad 0,250.NiO \leq (ZrO_2 + dopant) \leq 0,428.NiO ;$$

- La composition du précurseur de cermet est telle que, en pourcentages molaires, pour un total, hors impuretés, de 100%,

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 20% - 30%
- NiO : 70% - 80% ;

15 de préférence telle que

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 22,5% - 27,5%
- NiO : 72,5% - 77,5% ;

de préférence telle que

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 23,5% - 26,5%
- 20 - NiO : 73,5% - 76,5% ;

- Le précurseur de cermet présente la composition molaire suivante, correspondant à l'eutectique :

- (ZrO<sub>2</sub> + dopant) : 25%
- NiO : 75% ;

- 25 - La teneur molaire en dopant de l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>, sur la base de la somme des teneurs en cations de zirconium et en cations de dopant, est supérieure à 14% et/ou inférieure à 25% ;

- Plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100%, en pourcentage molaire, de l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> est dopé ;

- 30 - De préférence, l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> est dopé seulement avec de l'yttrium ; La teneur molaire en yttrium, sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium et en yttrium, est supérieure à 14%, de préférence supérieure à 15% et/ou inférieure à 22%,

de préférence inférieure à 21%, de préférence sensiblement égale à 16% ou sensiblement égale à 20% ;

- L'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec du scandium ;
- La teneur molaire en scandium, sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium et en scandium, est supérieure à 14% et/ou inférieure à 22%, de préférence sensiblement égale à 20% ;
- L'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec un mélange de scandium d'une part et d'aluminium et/ou de cérium d'autre part;
  - La teneur molaire en scandium, sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium, scandium, aluminium et cérium est supérieure à 14% et/ou inférieure à 22%, de préférence sensiblement égale à 20% ;
  - La teneur molaire en aluminium sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium, scandium, aluminium et cérium est supérieure à 1% et/ou inférieure à 3%, de préférence sensiblement égale à 2% ;
  - La teneur molaire en cérium sur la base de la somme des teneurs molaires en zirconium, scandium, aluminium et cérium est supérieure à 0,5% et/ou inférieure à 1,5%, de préférence sensiblement égale à 1% ;
- L'oxyde de zirconium, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt et le dopant représentent ensemble plus de 95%, plus de 98%, plus de 99%, voire sensiblement 100% du précurseur de cermet, en pourcentage molaire.

Un grain de cermet ou de précurseur de cermet selon l'invention présente de préférence une structure lamellaire. Dans la structure lamellaire, l'écartement moyen entre deux lamelles peut en particulier être supérieur à 0,2  $\mu m$ , de préférence supérieur à 0,3  $\mu m$  et/ou inférieur à 6  $\mu m$ , de préférence inférieur à 4  $\mu m$ .

Une poudre de cermet ou de précurseur de cermet selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Le diamètre médian  $D_{50}$  est supérieur à 0,5  $\mu m$ , voire supérieur à 1  $\mu m$ , voire supérieur à 2  $\mu m$  et/ou inférieur à 80 microns, voire inférieur à 50 microns, voire inférieur à 40  $\mu m$  ;

- Dans un premier mode de réalisation particulier, la poudre présente un diamètre médian supérieur à 0,5  $\mu\text{m}$ , voire supérieur à 1  $\mu\text{m}$  et inférieur à 4  $\mu\text{m}$ . Les caractéristiques de la couche active d'anode de la pile SOFC en sont avantageusement améliorées ;
- Dans un second mode de réalisation particulier, la poudre présente un diamètre médian  
5 supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , voire supérieur à 20 microns et/ou inférieur à 80 microns, voire inférieur à 50 microns, voire inférieur à 40  $\mu\text{m}$ , voire même inférieur à 30 microns ; De préférence, le diamètre médian est égal à environ 25 microns ; Les caractéristiques de la couche d'anode support de la pile SOFC en sont avantageusement améliorées ;
- Le percentile 99,5,  $D_{99,5}$ , également appelé « taille maximale » des grains de la poudre,  
10 est inférieur à 200  $\mu\text{m}$ , voire inférieur à 150  $\mu\text{m}$ , voire même inférieur à 110  $\mu\text{m}$  ;
- La distribution du facteur de forme R de la poudre est telle que, le facteur de forme d'un grain étant le rapport  $L/W$  entre la longueur  $L$  et la largeur  $W$  dudit grain :
  - o moins de 90 %, voire moins de 80 % des grains de la poudre présentent un facteur de forme R supérieur à 1,5, et/ou
  - 15 o au moins 10 %, voire au moins 20 % et/ou moins de 60 %, voire moins de 40 % des grains de la poudre présentent un facteur de forme R supérieur à 2, et/ou
  - o au moins 5 %, voire au moins 10 % et/ou moins de 40 %, voire moins de 20 % des grains de la poudre présentent un facteur de forme R supérieur à  
20 2,5, et/ou
  - o au moins 2 %, voire au moins 5 % et/ou moins de 20 %, voire moins de 10 % des grains de la poudre présentent un facteur de forme R supérieur à 3, les pourcentages étant des pourcentages en nombre ;
- Les grains de cermet et/ou de précurseur de cermet présentent une structure régulière  
25 sans orientation générale privilégiée ;
- Les grains de cermet et/ou de précurseur de cermet sont des grains broyés, c'est-à-dire résultant d'une opération de broyage d'un produit fondu, par exemple sous la forme de particules ou de blocs. Un tel broyage confère une forme particulière aux grains.

30

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

- 5 a) mélange de matières premières particulières apportant
- $ZrO_2$ , CoO et/ou NiO, et/ou un ou plusieurs précurseurs de ces oxydes et
  - un dopant de l'oxyde de zirconium choisi parmi l'yttrium, le scandium, les mélanges de scandium d'une part et d'aluminium et/ou de cérium d'autre
- 10 part, et/ou un ou plusieurs précurseurs de ce dopant, pour former une charge de départ,
- b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion de manière à obtenir un produit fondu,
- 15 d) broyage dudit produit fondu de manière à obtenir une poudre,
- e) optionnellement, réduction de ladite poudre, afin d'augmenter la quantité de CoO et/ou NiO transformée en Co et/ou Ni,

les matières premières étant choisies et le refroidissement à l'étape c) comportant une mise en contact de la matière en fusion et/ou du produit fondu avec un fluide réducteur de manière que, à l'issue de l'étape d), la poudre soit une poudre de cermet selon l'invention.

15 De préférence, le four utilisé à l'étape b) est choisi parmi un four par induction, une torche à plasma, un four à arc ou un laser.

20 La présente invention se rapporte encore à un produit fritté obtenu par frittage d'une poudre de cermet et/ou de précurseur de cermet selon l'invention.

De préférence, un produit fritté selon l'invention présente une porosité totale, de préférence uniformément répartie, supérieure à 20%, de préférence à 25%, de préférence supérieure à 30%.

25 De préférence, la poudre de cermet et/ou de précurseur de cermet selon l'invention représente plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% de la masse du produit fritté.

30 Le produit fritté peut être, en particulier, tout ou partie d'une électrode, en particulier une anode, en particulier une couche active d'anode. L'invention concerne également une telle anode et une cellule élémentaire d'une pile à combustible à oxyde solide comportant une électrode, en particulier une anode, selon l'invention, et une telle pile à combustible.

### **Définitions**

On appelle classiquement « cermet » un matériau composite contenant à la fois une phase céramique et une phase métallique. On appelle « précurseur de cermet » un matériau capable, dans des conditions réductrices, de conduire à un cermet selon l'invention. Un précurseur de cermet comporte généralement une phase céramique et une phase en un précurseur d'une phase métallique, c'est-à-dire apte à se transformer en ladite phase métallique dans des conditions réductrices.

Un produit est classiquement dit « fondu » lorsqu'il est obtenu par un procédé mettant en œuvre une fusion de matières premières et une solidification par refroidissement.

On qualifie classiquement d'« eutectique » une structure ou une morphologie obtenue par fusion d'une composition eutectique puis durcissement de la matière en fusion par refroidissement. Le chapitre « *Solidification microstructure : Eutectic and peritectic* » du document « *Fundamentals of Solidification* », third edition, W. KURZ and D.J.FISHER, Trans. Tech. Publication Ltd, Switzerland (1989), décrit les structures eutectiques.

A la connaissance des inventeurs, une étape de fusion est indispensable pour obtenir une structure eutectique.

L'obtention d'une structure eutectique nécessite également d'utiliser une composition eutectique. Une telle composition n'existe que pour certaines associations d'oxydes et, lorsqu'elle existe, les proportions des oxydes dépendent des oxydes considérés. Même si deux compositions eutectiques ont en commun un même oxyde, la teneur de l'autre oxyde permettant éventuellement d'obtenir une composition eutectique dépend de la nature de cet autre oxyde. Par exemple, les compositions eutectiques MgO-ZrO<sub>2</sub> et SrO-ZrO<sub>2</sub> sont telles que MgO/ZrO<sub>2</sub> est différent de SrO/ZrO<sub>2</sub>.

Ainsi, si un document décrit une composition eutectique de deux oxydes, et que l'on envisage de changer un de ces oxydes, on ne peut être assuré qu'il existe encore une composition eutectique avec le nouvel oxyde, et encore moins déterminer *a priori* les proportions qui permettront d'obtenir une telle composition eutectique.

Une structure eutectique d'un précurseur de cermet selon l'invention peut être de deux types : régulière (normale) ou irrégulière (anormale).

La structure régulière d'un précurseur de cermet selon l'invention présente une morphologie de croissance lamellaire dans lesquelles il existe une relation cristallographique marquée entre les phases de l'eutectique : Plus précisément, la morphologie lamellaire correspond à un empilement de plaquettes, alternativement en oxyde de zirconium et en oxyde de cobalt ou de nickel. Lors de la solidification des lamelles, le front de croissance  $D_1$  (figure 6B)) se déplace suivant le plan des lamelles.

Une vitesse de solidification supérieure à 0,1 K/s, de préférence supérieure à 1 K/s est préférable pour obtenir une structure eutectique régulière. En effet, les inventeurs ont constaté qu'une vitesse de solidification inférieure à 0,1 K/s favorise la sublimation de l'oxyde présentant le point de fusion le plus bas (CoO et/ou NiO), cette sublimation pouvant générer une structure eutectique irrégulière ou une structure non eutectique.

La structure eutectique irrégulière ne présente aucune relation entre l'orientation des deux phases (figure 6C) et 6D)).

Par extension, on qualifie également de structure eutectique la structure d'un matériau résultant d'une réduction d'un précurseur de cermet présentant une structure eutectique.

Un « dopant » est un cation métallique autre que le cation zirconium, intégré au sein du réseau cristallin de  $ZrO_2$ , le plus souvent en solution solide. Le dopant peut être présent à titre de cation d'insertion et/ou de substitution au sein de l'oxyde de zirconium.

Lorsque de l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dit « dopé à  $x\%$  avec un dopant », cela signifie classiquement que, dans ledit oxyde de zirconium dopé, la quantité de dopant est le pourcentage molaire de cations de dopant sur la base de la quantité totale de cations de dopant et de cations de zirconium. Par exemple, dans un oxyde de zirconium dopé à 20 mol% d'yttrium (Y), 20 mol% des cations de zirconium sont remplacés par des cations d'yttrium. De même, dans un oxyde de zirconium dopé à 20 mol% de scandium (Sc) et 1 mol% de cérium, 21 mol% des cations de zirconium sont remplacés par 20 mol% de cations de scandium et 1 mol% de cations de cérium.

Par ( $ZrO_2 + \text{dopant}$ ), on entend la somme des teneurs molaires en cations de zirconium et en dopant.

Un précurseur de  $ZrO_2$ , de CoO, de NiO ou de dopant est un composé capable de conduire à la formation de ces oxydes ou de ce dopant, respectivement, par un procédé comportant une fusion, puis une solidification par refroidissement. De l'oxyde de

zirconium dopé avec un dopant ou avec un oxyde dudit dopant est un exemple particulier de précurseur dudit dopant.

Par « taille d'un grain », on entend la taille d'un grain donnée classiquement par une caractérisation de distribution granulométrique réalisée avec un granulomètre laser. Le granulomètre laser utilisé ici est un Partica LA-950 de la société HORIBA.

Les percentiles ou « centiles » 50 ( $D_{50}$ ) et 99,5 ( $D_{99,5}$ ) sont les tailles de grains correspondant aux pourcentages, en masse, de 50 % et 99,5 % respectivement, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de grains de la poudre, les tailles de grains étant classées par ordre croissant. Par exemple, 50 %, en masse, des grains de la poudre ont une taille inférieure à  $D_{50}$  et 50 % des grains en masse ont une taille supérieure à  $D_{50}$ . Les percentiles peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

On appelle « taille maximale des grains d'une poudre », le percentile 99,5 ( $D_{99,5}$ ) de ladite poudre.

On appelle « taille médiane des grains d'une poudre », ou « diamètre médian », le percentile 50 ( $D_{50}$ ) de ladite poudre.

Par « impuretés », on entend 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 seulement tolérés. Par exemple, les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures et espèces métalliques de sodium et autres alcalins, fer, vanadium et chrome sont des impuretés si leur présence n'est pas désirée.

Lorsqu'il est fait référence à «  $ZrO_2$  », il y a lieu de comprendre ( $ZrO_2+HfO_2$ ). En effet, un peu de  $HfO_2$ , chimiquement indissociable du  $ZrO_2$  et présentant des propriétés semblables, est toujours naturellement présent dans les sources de zircon à des teneurs généralement inférieures à 2%.

Par « Co » et « Ni », on entend le cobalt et le nickel métallique.

On appelle « facteur de forme »  $R$  le rapport entre la plus grande dimension apparente, ou « longueur »  $L$ , et la plus petite dimension apparente, ou « largeur »  $W$ , d'un grain. La longueur et la largeur d'un grain sont classiquement mesurées par la méthode suivante. Après avoir prélevé un échantillon représentatif des grains de la poudre, ces



grains sont partiellement noyés dans de la résine et subissent un polissage apte à rendre possible une observation en surface polie. Les mesures du facteur de forme sont réalisées à partir d'images de ces surfaces polies, ces images étant acquises avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB), en électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 10 kV et un grandissement de x100 (ce qui représente 1  $\mu\text{m}$  par pixel sur le MEB utilisé). Ces images sont de préférences acquises dans des zones où les grains sont les mieux séparés, afin de faciliter par la suite la détermination du facteur de forme. Sur chaque grain de chaque image sont mesurées la plus grande dimension apparente, appelée longueur  $L$ , et la plus petite dimension apparente, appelée  $W$ . De préférence, ces dimensions sont mesurées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images, comme par exemple VISILOG commercialisé par la société NOESIS. Pour chaque grain, le facteur de forme  $R = L/W$  est calculé. La distribution du facteur de forme de la poudre peut ensuite être déterminée à partir de l'ensemble des mesures de facteur de forme  $R$  réalisées.

Sauf indication contraire, toutes les teneurs en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt d'un grain de cermet sont des pourcentages molaires exprimés sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt.

Sauf indication contraire, toutes les teneurs en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt d'un grain de précurseur de cermet sont des pourcentages molaires exprimés sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt.

### **Brève description des figures**

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description qui va suivre et à l'examen du dessin annexé dans lequel

- la figure 1 représente schématiquement en coupe une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) selon l'invention ;
- les figures 2 à 5 représentent des photographies prise à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) :
  - de précurseurs de cermet fondus présentant une structure eutectique  $\text{ZrO}_2$  dopée à 16 mol% d'yttrium - NiO (figure 2) et  $\text{ZrO}_2$  dopée à 16 mol% d'yttrium - CoO (figure 3), ces produits constituent respectivement les grains des poudres des exemples 2 et 4 selon l'invention ;

- de cermets fondus présentant une structure eutectique  $ZrO_2$  dopée à 16 mol% d'yttrium - Ni (figure 4) et  $ZrO_2$  dopée à 16 mol% d'yttrium - Co (figure 5), ces produits constituent respectivement les grains des poudres des exemples 3 et 5 selon l'invention ;
- 5
- la figure 6 représente des schémas illustrant des morphologies eutectiques régulières (figure 6A) et 6B)) et irrégulières (figure 6C) et 6D)) ;
  - les figures 7(a) et 7(b) représentent des schémas illustrant le traitement par réduction mis en œuvre pour les exemples.

Sur la figure 2, l'oxyde de zirconium dopé à 16 mol% d'yttrium apparaît de  
10 couleur grise et l'oxyde de nickel NiO apparaît de couleur blanche.

Sur la figure 3, l'oxyde de zirconium dopé à 16 mol% d'yttrium apparaît de  
couleur grise et l'oxyde de nickel CoO apparaît de couleur blanche.

Sur la figure 4, l'oxyde de zirconium dopé à 16 mol% d'yttrium apparaît de  
couleur grise, le nickel Ni apparaît de couleur blanche et les pores apparaissent de couleur  
15 noire.

Sur la figure 5, l'oxyde de zirconium dopé à 16 mol% d'yttrium apparaît de  
couleur grise, le cobalt Co apparaît de couleur blanche et les pores apparaissent de couleur  
noire.

Les changements d'orientation dans la direction des lamelles visibles sur les  
20 différentes figures 2 à 5 seraient liés aux changements de direction du front de solidification  
(plan de croissance eutectique).

### **Description détaillée d'un mode de réalisation de l'invention**

L'invention concerne un procédé de fabrication général d'une poudre de  
précurseur de cermet selon l'invention ou d'une poudre de cermet selon l'invention,  
25 comportant les étapes successives suivantes :

- a) mélange de matières premières particulières apportant
  - $ZrO_2$ , CoO et/ou NiO, et/ou un ou plusieurs des précurseurs de ces oxydes et
  - un dopant de l'oxyde de zirconium choisi parmi l'yttrium, le scandium, et les  
mélanges de scandium d'une part et d'aluminium et/ou de cérium d'autre  
30 part, et/ou un ou plusieurs précurseurs de ce dopant,  
pour former une charge de départ,
- b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,

- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion de manière à obtenir un produit fondu présentant une structure eutectique,
  - d) broyage dudit produit fondu de manière à obtenir une poudre,
  - e) optionnellement, réduction de ladite poudre afin d'augmenter la quantité de
- 5 CoO et/ou NiO transformée en Co et/ou Ni,

les matières premières étant choisies de manière que, à l'issue de l'étape d), la poudre obtenue soit une poudre de grains de cermet ou de précurseur de cermet selon l'invention.

Le cermet présente de préférence une composition telle que :

$$0,250.Ni + 0,176.Co \leq (ZrO_2 + \text{dopant}) \leq 0,428.Ni + 0,333.Co,$$

- 10 les teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt.

Le précurseur de cermet fondu présente de préférence une composition telle que :

$$0,250.NiO + 0,176.CoO \leq (ZrO_2 + \text{dopant}) \leq 0,428.NiO + 0,333.CoO,$$

- 15 les teneurs étant exprimées en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale du dopant et des oxydes  $ZrO_2$ , CoO et NiO.

Des procédés de fusion classiques permettent ainsi de fabriquer des produits fondus en un précurseur de cermet ou en un cermet de différentes tailles, par exemple sous la forme de grains ou de blocs. La nature du produit obtenu (précurseur de cermet ou

20 cermet) dépend des conditions d'oxydo-réduction rencontrées pendant la mise en œuvre du procédé de fabrication. En particulier, une étape e) augmente la quantité de cermet.

A l'étape a), la charge de départ peut être adaptée pour que le procédé conduise, à l'issue de l'étape d) ou e), à une poudre de cermet ou de précurseur de cermet

25 selon l'invention présentant éventuellement une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles décrites ci-dessus.

Le dopant peut être ajouté séparément de l'oxyde de zirconium dans la charge de départ. On peut également ajouter, dans la charge de départ, de l'oxyde de zirconium dopé.

- 30 Les oxydes  $ZrO_2$ , CoO et/ou NiO, leurs précurseurs, les dopants de l'oxyde de zirconium et leurs précurseurs constituent de préférence, avec les impuretés, 100% de la

charge de départ. De préférence, les impuretés sont telles que, en pourcentages molaires sur la base des oxydes de la charge de départ :

- $\text{CeO}_2 < 0,5\%$ , lorsque le dopant n'est pas un mélange de scandium et d'aluminium et/ou de cérium et/ou
- 5    ▪  $\text{Na}_2\text{O} < 0,3\%$  et/ou
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$  et/ou
- $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$ , lorsque le dopant n'est pas un mélange de scandium et d'aluminium et/ou de cérium et/ou
- $\text{TiO}_2 < 0,3\%$  et/ou
- 10    ▪  $\text{CaO} < 0,2\%$  et/ou
- $\text{MgO} < 0,2\%$ .

A l'étape b), on peut notamment utiliser un four par induction, une torche à plasma, un four à arc ou un laser.

A l'étape b), la fusion est de préférence effectuée en conditions oxydantes. Les conditions oxydantes à l'étape b) peuvent être maintenues à l'étape c).

Comme expliqué en introduction, la régularité sensiblement parfaite de la structure eutectique résultant d'une fusion directionnelle au laser (toutes les lamelles étant sensiblement parallèles les unes aux autres) n'est pas indispensable.

En coupe, comme représenté sur la figure 3, un grain de cermet ou de précurseur de cermet selon l'invention peut ainsi présenter des premier et deuxième réseaux de lamelles parallèles,  $R_1$  et  $R_2$  respectivement, les lamelles du premier réseau et du deuxième réseau étant orientées, au niveau de l'interface I entre les premier et deuxième réseaux, suivant des axes  $A_1$  et  $A_2$ , respectivement, écartés l'un de l'autre d'un angle  $\alpha$  de plus de  $10^\circ$ , voire de plus de  $20^\circ$ , plus de  $45^\circ$ , plus de  $60^\circ$ . La structure présente alors localement une orientation privilégiée (au sein d'un réseau de lamelles). A plus grande échelle, l'orientation des lamelles est variable, à la manière des sillons d'une empreinte digitale. Ce type de structure eutectique, considérée comme régulière, ne présente donc pas une orientation générale privilégiée.

Les bons résultats obtenus avec ces structures eutectiques régulières sans orientation générale privilégiée permettent d'envisager, à l'étape c), de mettre en œuvre des procédés de fabrication beaucoup plus simples et efficaces qu'un procédé de fusion directionnelle au laser (procédé « laser floating-zone method »), même si ce dernier est

également utilisable, en particulier dans les conditions décrites dans les articles susmentionnés.

Dans un mode de réalisation, on met en œuvre un procédé autre qu'un procédé de fusion directionnelle au laser, et en particulier un procédé tel que ceux décrits ci-après.

5 De préférence on utilise un four à arc ou à induction. Avantageusement, il est ainsi possible d'obtenir de grandes quantités de produit, de façon industrielle.

L'étape c) peut être effectuée, complètement ou partiellement, en conditions, oxydantes ou en conditions réductrices. En conditions oxydantes, une étape e) est nécessaire pour obtenir une poudre de cermet selon l'invention. En conditions réductrices,  
10 une étape e) peut être avantageusement optionnelle.

A l'étape c), la vitesse de solidification détermine la structure, et en particulier, en cas de structure lamellaire, l'écartement moyen entre deux lamelles.

Les lamelles parallèles peuvent être rectilignes ou courbes.

La possibilité d'utiliser des poudres de grains présentant une structure eutectique régulière sans orientation générale privilégiée rend moins critiques les  
15 conditions de refroidissement. En particulier, la vitesse de solidification et/ou l'orientation du front de solidification peuvent être variables d'un point à l'autre du produit fondu.

La vitesse de solidification peut être adaptée pour fabriquer des structures eutectiques régulières. En particulier, de préférence, elle peut être supérieure à 0,1 K/s, de  
20 préférence supérieure à 1 K/s. La régularité de la structure est préférée, mais l'invention concerne également des poudres dont les grains présentent une structure eutectique irrégulière.

A l'étape d), le produit fondu issu de l'étape c) est broyé afin de faciliter l'efficacité des étapes ultérieures. La granulométrie du produit broyé est adaptée en fonction  
25 de sa destination.

Le broyage peut s'effectuer dans différents types de broyeurs, comme par exemple un broyeur à jet d'air, un broyeur à rouleaux. Lorsqu'une poudre présentant des grains de forme allongée est recherchée, un broyeur à rouleaux sera de préférence utilisé.

Le cas échéant, les grains broyés subissent une opération de sélection granulométrique, par exemple par tamisage.  
30

A l'étape e), la réduction conduit à une transformation d'au moins une partie des oxydes NiO et CoO en Ni et Co, respectivement. A cet effet, le précurseur de cermet issu de

l'étape c) ou d), est soumis à un environnement réducteur. Par exemple, il peut être mis en contact avec un fluide réducteur comme un gaz hydrogéné.

Ledit fluide réducteur comporte de préférence au moins 4%, de préférence au moins 20%, voire au moins 50%, en volume d'hydrogène (H<sub>2</sub>).

5 A l'issue de l'étape e), on obtient une poudre de cermet selon l'invention.

L'invention concerne aussi un premier procédé de fabrication particulier comportant les étapes a), b) décrites ci-dessus dans le cadre du procédé de fabrication général, et notées, pour ce premier procédé, « a<sub>1</sub>) » et « b<sub>1</sub>) », respectivement, et une étape

10 c) comportant les étapes suivantes :

c<sub>1</sub>') dispersion de la matière en fusion sous forme de gouttelettes liquides,

c<sub>1</sub>') solidification de ces gouttelettes liquides par contact avec un fluide, de manière à obtenir des grains fondus de précurseur de cermet.

Par simple adaptation de la composition de la charge de départ, des procédés de dispersion classiques, en particulier par soufflage, centrifugation ou atomisation, permettent ainsi de fabriquer, à partir d'une matière en fusion, des grains de précurseur de cermet selon l'invention.

Un premier procédé de fabrication particulier peut encore comporter une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles du procédé de fabrication général listées ci-dessus.

A l'étape c<sub>1</sub>') et/ou à l'étape c<sub>1</sub>'), on peut mettre en contact ladite matière en fusion et/ou lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification avec un fluide oxydant. Si au cours de ces étapes, ni ladite matière en fusion, ni lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification ont été en contact avec un fluide réducteur, une étape e) est indispensable pour obtenir un produit de cermet selon l'invention.

A l'issue de l'étape c), on obtient alors des billes en un précurseur de cermet.

Dans une variante particulièrement avantageuse, à l'étape c<sub>1</sub>') et/ou à l'étape c<sub>1</sub>'), on met en contact ladite matière en fusion et/ou lesdites gouttelettes liquides en cours de solidification avec un fluide réducteur, de préférence identique pour l'étape c<sub>1</sub>') et l'étape c<sub>1</sub>'). Avantageusement, l'étape e) n'est dès lors plus indispensable pour obtenir des grains de cermet. Le fluide réducteur peut comporter au moins 4%, de préférence au moins 20%, voire au moins 50%, en volume d'hydrogène (H<sub>2</sub>).

Même lorsqu'un fluide réducteur est utilisé à l'étape c<sub>1</sub>') et/ou à l'étape c<sub>1</sub>"), une étape e) peut être envisagée pour augmenter la quantité de cermet. Le fluide réducteur utilisé à l'étape c<sub>1</sub>') et/ou à l'étape c<sub>1</sub>"), de préférence gazeux, peut alors être identique ou différent de celui utilisé éventuellement à l'étape e).

5 Dans un mode de réalisation, les étapes de dispersion c<sub>1</sub>') et de solidification c<sub>1</sub>"), sont sensiblement simultanées, les moyens mis en œuvre pour la dispersion provoquant un refroidissement de la matière en fusion. Par exemple, la dispersion résulte d'un soufflage de gaz à travers la matière à fusion, la température dudit gaz étant adaptée à la vitesse de solidification souhaitée.

10 Le contact entre les gouttelettes et le fluide oxydant ou réducteur peut être d'une durée variable. De préférence cependant, on maintient un contact entre les gouttelettes et ce fluide jusqu'à la solidification complète desdites gouttelettes.

L'invention se rapporte encore à un deuxième procédé de fabrication  
15 particulier comportant les étapes a) et b) décrites ci-dessus dans le cadre du procédé de fabrication général, et notées, pour ce deuxième procédé de fabrication particulier, « a<sub>2</sub>) » et « b<sub>2</sub>) », respectivement, et une étape c) comportant les étapes suivantes :

c<sub>2</sub>') coulage de ladite matière en fusion dans un moule ;

c<sub>2</sub>") solidification par refroidissement de la matière coulée dans le moule jusqu'à  
20 obtention d'un bloc au moins en partie, voire totalement, solidifié ;

c<sub>2</sub>''') démoulage du bloc.

Ce deuxième procédé de fabrication particulier peut encore comporter une, voire plusieurs, des caractéristiques optionnelles de procédé de fabrication général listées ci-dessus.

25 Dans un mode de réalisation particulier, à l'étape c<sub>2</sub>

30 A l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape c<sub>2</sub>''') et/ou après l'étape c<sub>2</sub>'''), on peut mettre en contact avec un fluide oxydant ladite matière en fusion et/ou la matière coulée en cours de solidification dans le moule et/ou le bloc démoulé. Si au cours de ces étapes, ni ladite matière en fusion, ni la matière coulée en cours de solidification dans le

moule, ni le bloc démoulé ont été en contact avec un fluide réducteur, une étape e) est indispensable pour obtenir un produit de cermet selon l'invention.

Dans une variante avantageuse, à l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape c<sub>2</sub>") et/ou à l'étape c<sub>2</sub>''') et/ou après l'étape c<sub>2</sub>'''), on met en contact avec un fluide réducteur, directement ou indirectement, de ladite matière en fusion en cours de coulage ou en cours de solidification et/ou le bloc démoulé. Le fluide réducteur peut comporter au moins 4%, de préférence au moins 20%, voire au moins 50%, en volume d'hydrogène (H<sub>2</sub>). La mise en contact avec un fluide réducteur est particulièrement efficace lorsque le moule est conformé pour fabriquer un bloc d'une épaisseur inférieure à 10 mm, voire inférieure à 5 mm, notamment sous la forme d'une plaque.

Le fluide réducteur utilisé à l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape c<sub>2</sub>") et/ou à l'étape c<sub>2</sub>''') et/ou après l'étape c<sub>2</sub>'''), de préférence gazeux, peut être identique ou différent de celui utilisé éventuellement à l'étape e).

Même lorsqu'un fluide réducteur est utilisé à l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape c<sub>2</sub>") et/ou à l'étape c<sub>2</sub>''') et/ou après l'étape c<sub>2</sub>'''), une étape e) est généralement préférable pour augmenter la quantité de cermet, notamment lors de la fabrication d'un bloc massif. Le fluide réducteur utilisé à l'étape c<sub>2</sub>') et/ou à l'étape c<sub>2</sub>") et/ou à l'étape c<sub>2</sub>''') et/ou après l'étape c<sub>2</sub>'''), de préférence gazeux, peut alors être identique ou différent de celui utilisé éventuellement à l'étape e).

De préférence, on commence ledit contact avec le fluide oxydant ou le fluide réducteur dès le coulage de la matière en fusion dans le moule et jusqu'au démoulage du bloc. De préférence encore, on maintient ledit contact jusqu'à la solidification complète du bloc.

A l'étape c<sub>2</sub>'''), la vitesse de solidification de la matière en fusion pendant le refroidissement peut être notamment toujours inférieure à 1000 K/s, inférieure à 100 K/s, inférieure à 50 K/s. Dans le cas où une structure lamellaire est recherchée, la vitesse de solidification est de préférence supérieure à 0,1 K/s, de préférence supérieure à 1 K/s.

A l'étape c<sub>2</sub>'''), on procède de préférence au démoulage avant solidification complète du bloc. De préférence, on démoule le bloc dès qu'il présente une rigidité suffisante pour conserver sensiblement sa forme. L'effet du contact avec le fluide oxydant ou réducteur est alors augmenté.



Les premier et deuxième procédés particuliers sont des procédés industriels permettant de fabriquer de grandes quantités de produits, avec de bons rendements.

Bien entendu d'autres procédés que ceux décrits ci-dessus pourraient être envisagés pour fabriquer une poudre de précurseur de cermet ou de cermet selon l'invention.

5 Une poudre de cermet selon l'invention peut en particulier être utilisée pour fabriquer un produit poreux selon l'invention, notamment une anode et une couche active d'anode poreuses, par exemple en suivant un procédé comportant les étapes successives suivantes :

- 10 A) préparation d'une poudre de cermet selon l'invention ou d'une poudre de précurseur de cermet selon l'invention;
- B) mise en forme de la poudre préparée à l'étape A) ;
- C) frittage de ladite poudre ainsi mise en forme ;
- D) optionnellement traitement thermique de réduction.

15 La poudre de cermet utilisée à l'étape A) peut notamment être fabriquée suivant les étapes a) à e) décrites ci-dessus.

A l'étape A), de préférence, la poudre de cermet selon l'invention ou la poudre de précurseur de cermet selon l'invention comporte plus de 70%, plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 98%, voire sensiblement 100% de grains de cermet ou de précurseurs de cermet selon l'invention, en pourcentage massique, le complément à 100% étant de préférence constitué d'impuretés.

20 De préférence, la poudre de cermet selon l'invention ou la poudre de précurseur de cermet selon l'invention contient, sans considérer le dopant éventuel, moins de 5%, de préférence moins de 1%, en pourcentage massique sur la base de ladite poudre de cermet ou de ladite poudre de précurseur de cermet, respectivement, de constituant susceptible de réagir, lors des étapes C) et/ou D), avec la zircone, éventuellement dopée, et/ou avec de l'oxyde de nickel et/ou avec de l'oxyde de cobalt, et/ou avec du nickel et/ou avec du cobalt, et en particulier avec la zircone et/ou le nickel et/ou le cobalt des grains de cermet selon l'invention, ou avec la zircone et/ou l'oxyde de nickel et/ou l'oxyde de cobalt des grains de précurseur de cermet selon l'invention. De préférence, la poudre de cermet  
30 selon l'invention ou la poudre de précurseur de cermet selon l'invention ne contient sensiblement pas de tels constituants.

Le produit poreux obtenu à l'issue de l'étape C) ou de l'étape D) peut ainsi comporter plus de 70%, plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 98%, voire sensiblement 100% de grains de cermet selon l'invention, en pourcentage massique. De plus, les grains de cermet selon l'invention dans ce produit poreux peuvent  
5 avantageusement être constitués, pour plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% de leur masse, de matériau de structure eutectique.

Avantageusement, de manière surprenante, les inventeurs ont constaté qu'un tel produit poreux présente une porosité particulièrement stable thermiquement.

A l'étape B), la poudre peut être mise sous une forme quelconque, un dépôt  
10 sous la forme d'une couche étant possible.

A l'étape C), la poudre mise en forme est frittée, suivant des techniques de frittage classiques, de préférence par pressage à chaud. En particulier, le frittage peut s'effectuer en atmosphère oxydante, sous air par exemple, si la poudre est une poudre de précurseur de cermet.

A l'étape D), optionnelle, la poudre frittée est traitée thermiquement dans un environnement réducteur, ce qui permet d'utiliser, à l'étape A), une poudre de précurseur de cermet selon l'invention.  
15

De préférence, une poudre de précurseur de cermet est utilisée à l'étape A) et le procédé de fabrication comporte une étape C) de frittage sous air et une étape D) de traitement thermique dans un environnement réducteur.  
20

Le produit poreux selon l'invention peut présenter une porosité totale élevée, typiquement supérieure à 20% et/ou inférieure à 60%. La porosité totale résulte de la porosité intragranulaire et de la porosité intergranulaire créée lors du frittage.

#### EXEMPLES

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.  
25

Le produit de l'exemple comparatif 1, se présentant sous la forme d'une plaque, a été obtenu par fusion directionnelle au laser (« Laser floating zone » en anglais), à l'aide d'un laser CO<sub>2</sub> de puissance 600 Watts.

Les matières premières utilisées sont les suivantes :  
30

- une poudre d'oxyde de nickel NiO présentant un diamètre médian d'environ 1 µm et obtenue par broyage dans un microbroyeur à billes de zircone de diamètre 1 mm et

dans du 2-propanol, d'une poudre commercialisée par la société Alfa Aesar, de granulométrie -325 mesh, de pureté supérieure à 99,99%, puis séchage à 70°C pendant 10 heures ;

- une poudre d'oxyde de zirconium dopée à 16 mol% d'yttrium, commercialisée par la société TOSOH sous la dénomination 8YSZ, de diamètre médian égal à 0,25 µm et de pureté égale à 99,9%.

Les matières premières en poudre sont choisies et leurs quantités adaptées en fonction du produit à fabriquer.

Les matières premières sont mélangées intimement dans l'acétone. La suspension est agitée pendant 1 heure. La suspension est ensuite désagglomérée à l'aide d'ultrasons, dans huit cycles de 2 minutes chacun, puis séchée à 70°C pendant 12 heures.

Le mélange ainsi obtenu est pressé sous la forme d'une plaque.

La plaque obtenue est ensuite frittée sous air de la manière suivante :

- Montée de la température ambiante à 400°C à 1°C/min ;
- Palier de 6 heures à 400°C ;
- Montée de 400°C à 1300°C à 4°C/min ;
- Palier de 12 heures à 1300°C ;
- Montée de 1300°C à 1450°C à 4°C/min ;
- Palier de 0,5 heure à 1450°C ;
- Descente à température ambiante à 2°C/min.

La plaque ainsi frittée est ensuite déplacée en translation (sans rotation) à travers le faisceau d'un laser réglé à 50W. Elle subit ainsi une fusion en zone flottante sous chauffage laser sur sa partie supérieure, avec une vitesse de croissance constante de 500 mm/h, ce qui correspond à une vitesse de solidification de 100 K/s.

La plaque ainsi obtenue est réduite suivant le protocole décrit ci-dessous :

Un tube de quartz de longueur approximative de 100 cm et de diamètre intérieur égal à 3 cm est introduit dans un four tubulaire à l'arrêt. Le tube de quartz est plus long que le four, afin de permettre un déplacement du tube dans le four, selon le principe décrit dans la figure 7. Un mélange gazeux réducteur consistant en 4 vol% d'hydrogène (H<sub>2</sub>) et 96 vol% d'azote (N<sub>2</sub>) est mis en circulation dans le tube de quartz avec un débit de 0,7 litre/minute afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le four est ensuite porté à 850°C (montée en température d'environ 10°C/min. La plaque préalablement pesée est ensuite

introduite dans le tube de quartz (Fig. 7(a)), et le tube de quartz est déplacé dans le four pour permettre de placer la plaque à traiter dans la zone chaude du four pendant 3,5 heures (Fig. 7(b)).

5 La plaque ainsi obtenue subit, après refroidissement une étape de rectification consistant à retirer la partie de la plaque n'ayant pas été fondue par le laser. Après rectification, on obtient une plaque de cermet d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$

10 Le produit de l'exemple 2 selon l'invention a été obtenu par fusion directionnelle au laser (« Laser floating zone » en anglais), à l'aide d'un laser  $\text{CO}_2$  de puissance 600 Watts, broyé et tamisé.

Les matières premières utilisées sont les suivantes :

- une poudre d'oxyde de nickel NiO présentant un diamètre médian d'environ 1  $\mu\text{m}$  et obtenue par broyage, dans un microbroyeur à billes de zircone et dans du 2-propanol, d'une poudre commercialisée par la société Alfa Aesar, de granulométrie -325 mesh, 15 de pureté supérieure à 99,99%, puis séchage à 70°C pendant 10 heures ;
- une poudre d'oxyde de zirconium dopée à 16 mol% d'yttrium, commercialisée par la société TOSOH sous la dénomination 8YSZ, de diamètre médian égal à 0,25  $\mu\text{m}$  et de pureté égale à 99,9%.

20 Les matières premières en poudre sont choisies et leurs quantités adaptées en fonction du produit à fabriquer.

Les matières premières sont mélangées intimement dans l'acétone. La suspension est agitée pendant 1 heure. La suspension est ensuite désagglomérée à l'aide d'ultrasons, dans huit cycles de 2 minutes chacun, puis séchée à 70°C pendant 12 heures.

25 Le mélange ainsi obtenu est mis sous la forme de baguettes par pressage isostatique à froid (« Cold Isostatique pressing » ou « CIP » en anglais) à 175 MPa pendant 5 minutes.

Les baguettes obtenues sont ensuite frittées sous air de la manière suivante :

- Montée de la température ambiante à 400°C à 1°C/min ;
- Palier de 6 heures à 400°C ;
- 30 Montée de 400°C à 1350°C à 4°C/min ;
- Palier de 2 heures à 1350°C ;
- Descente à température ambiante à 2°C/min.

Les baguettes ainsi frittées sont ensuite déplacées en translation (sans rotation des baguettes) à travers le faisceau d'un laser réglé à 50W. Elles subissent ainsi une fusion en zone flottante sous chauffage laser, avec une vitesse de croissance constante comprise entre 10 et 3500 mm/h, ce qui correspond à une vitesse de solidification comprise entre 2 et environ 700 K/s.

Pour l'exemple 2, après solidification directionnelle, le produit des baguettes est broyé et tamisé afin d'obtenir une poudre de grains de précurseur de cermet selon l'invention.

Pour l'exemple 3, une baguette de l'exemple 2 a été réduite suivant le protocole décrit ci-dessous :

Un tube de quartz de longueur approximative de 100 cm et de diamètre intérieur égal à 3 cm est introduit dans un four tubulaire à l'arrêt. Le tube de quartz est plus long que le four, afin de permettre un déplacement du tube dans le four, selon le principe décrit dans la figure 7. Un mélange gazeux réducteur consistant en 4 vol% d'hydrogène ( $H_2$ ) et 96 vol% d'argon (Ar), est mis en circulation dans le tube de quartz avec un débit de 0,7 litre/minute afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le four est ensuite porté à 750°C (montée en température d'environ 10°C/min. La baguette préalablement pesée est ensuite introduite dans le tube de quartz (Fig. 7(a)), et le tube de quartz est déplacé dans le four pour permettre de placer la baguette à traiter dans la zone chaude du four pendant 1 heure (Fig. 7(b)). Le tube en quartz est ensuite déplacé de façon à ce que la baguette soit en dehors du four. La baguette est alors extraite du tube et pesée. La baguette est ensuite remise dans le tube de quartz et subit un nouveau traitement thermique sous mélange gazeux réducteur comme décrit ci-dessus jusqu'à ce que la masse de la baguette n'évolue plus entre deux traitements.

La baguette est ensuite broyée et tamisée afin d'obtenir une poudre de grains de cermet selon l'invention.

Le produit de l'exemple 4 a été obtenu par fusion dans un four à arc.

Les matières premières utilisées sont les suivantes :

- une poudre d'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  à 71-72% en masse de cobalt, commercialisée par la société Altechem, dont plus de 96% des grains présentent une taille inférieure à 45  $\mu m$  ;

- une poudre d'oxyde de zirconium, de pureté égale à 99,65%, de diamètre médian compris entre 4 et 5  $\mu\text{m}$ , commercialisée sous le nom CZ-5 par Saint-Gobain Zirpro ;
- une poudre d'oxyde d'yttrium, de pureté supérieure à 99%, commercialisée par la société Treibacher industrie A.G. sous la désignation Yttrium oxide 99,99%.

5            Une charge de départ réalisée par le mélange desdites matières premières, a été fondue dans un four à arc électrique monophasé de type Héroult à électrodes en graphite, avec une cuve en graphite de 3 litres, une tension de 65 à 70 V, une intensité de 400 A et une énergie électrique spécifique fournie de 1230 kWh/T chargée. Les conditions d'élaboration étaient oxydantes. Lorsque la fusion est réalisée, le liquide en fusion est  
10          coulé de manière à former un filet. Un soufflage d'air sec comprimé, à une pression de 5 bars, brise le filet et disperse en gouttelettes le liquide en fusion.

              Le soufflage refroidit ces gouttelettes et les figent sous la forme de particules fondues de taille comprise entre 0,01 et 3 mm. La vitesse de refroidissement est fonction de la taille de la particule. Elle est d'environ 1000 K/s pour des particules de taille de 0,3  
15          mm. Ces particules sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur à rouleaux et tamisées de façon à obtenir une poudre de grains de précurseur de cermet selon l'invention.

              Le produit de l'exemple 5 a été obtenu par réduction de la poudre de l'exemple 4 suivant le protocole décrit ci-dessous :

              Environ 1 kg de poudre selon l'exemple 4 est introduit dans un mouffle scellé  
20          en alumine frittée de forme cylindrique de longueur 300 mm et de diamètre 100 mm, placé dans un four électrique Heraeus K18. Un mélange gazeux réducteur consistant en 10 vol% d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et 90 vol% d'argon (Ar), est mis en circulation dans le tube de quartz avec un débit de 3 litre/minute afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le four est ensuite  
25          porté à 1000°C (montée en température d'environ 300°C/h) pendant un temps de 12 heures. Après refroidissement, on obtient une poudre de grains de cermet selon l'invention.

              Dans les différents exemples, les teneurs en impuretés étaient inférieures à 2%.

              Les résultats sont résumés dans le tableau 1 suivant :

Ex	Produit	% mol ZrO <sub>2</sub> dopé à 16 mol% de Y	%mol Co	%mol Ni	%mol ZrO <sub>2</sub> dopée /%mol Co	%mol ZrO <sub>2</sub> dopée /%mol Ni	Vitesse de solidification lors de la fabrication du précurseur de cermet fondu (K/s)	Structure
1(*)	Plaque de cermet ZrO <sub>2</sub> dopée à l'yttrium : Ni	25		75		0,333	100	lamellaire
2	Poudre de grains de précurseur de cermet ZrO <sub>2</sub> dopée à l'yttrium : NiO	25		75		0,333	20	lamellaire
3	Poudre de grains de cermet ZrO <sub>2</sub> dopée à l'yttrium : Ni	25		75		0,333		lamellaire
4	Poudre de grains de précurseur de cermet ZrO <sub>2</sub> dopée à l'yttrium : CoO	20,5	79,5		0,258	-	> 1 K/s	lamellaire
5	Poudre de grains de cermet ZrO <sub>2</sub> dopée à l'yttrium : Co	20,5	79,5		0,258			lamellaire

Tableau 1

Des disques de 28 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur ont ensuite été réalisés à partir de la poudre de l'exemple 2 (poudre selon l'invention) par pressage à froid uniaxial à une pression de 69 MPa. Les disques ainsi obtenus ont ensuite subi un pressage à chaud sous air à 1280°C, avec une pression maximale de 12 MPa appliquée pendant 30 minutes.

Les disques ont ensuite subi une réduction selon le protocole décrit pour la poudre de l'exemple 5.

Les disques obtenus ne présentent pas de fissures visibles.

Les poudres selon l'invention permettent donc la fabrication de pièces en cermet de structure eutectique de formes diverses et ne présentant pas de fissures. Ces pièces se sont avérées bien adaptées à la fabrication d'anodes de piles à combustibles SOFC.

#### **Mesure de la stabilité de la porosité**

Cinq échantillons sont prélevés aléatoirement dans chaque baguette des exemples comparatif 1 et selon l'invention 3.

Chaque baguette subit ensuite le traitement de vieillissement suivant : un tube de quartz de longueur approximative de 100 cm et de diamètre intérieur égal à 3 cm est introduit dans un four tubulaire à l'arrêt. Le tube de quartz est plus long que le four, afin de permettre un déplacement du tube dans le four, selon le principe illustré sur la figure 7. Un mélange gazeux réducteur consistant en 4,8 vol% d'hydrogène (H<sub>2</sub>), 3 vol% d'eau (H<sub>2</sub>O) et 92,2 vol% d'argon (Ar), est mis en circulation dans le tube de quartz avec un débit de 0,4 litre/minute afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Le four est ensuite porté à 850°C (montée en température d'environ 10°C/min). La baguette est ensuite introduite dans le tube de quartz, et le tube de quartz est déplacé dans le four pour permettre de placer la baguette à traiter dans la zone chaude du four pendant 600 heures. Le tube en quartz est ensuite déplacé de façon à ce que la baguette soit en dehors du four, puis celle-ci est extraite du tube pour être analysée.

Cinq autres échantillons sont alors prélevés aléatoirement, dans la baguette obtenue, afin d'être comparés aux échantillons de la même baguette prélevés avant le traitement de vieillissement.



Pour chaque baguette, une distribution des pores, en nombre, est mesurée avant et après vieillissement par porosimétrie au mercure, à l'aide d'un porosimètre Poremaster® 33 de la société Quantachrome Instruments.

5 Ces distributions sont évaluées en cumul sur les cinq échantillons prélevés dans cette baguette, avant et après vieillissement, respectivement.

Par exemple, la distribution en nombre des pores avant le traitement de vieillissement de la baguette de l'exemple comparatif 1 est le cumul de la distribution des pores mesurée sur chacun des cinq échantillons prélevés sur cette baguette avant le traitement de vieillissement.

10 Par définition, 50% en nombre des pores présentent une taille de pores inférieure au diamètre médian,  $D_{50}$ .

Le pourcentage d'augmentation du diamètre médian  $D_{50}$  est défini par la formule suivante :

15 
$$\frac{[(D_{50} \text{ après traitement de vieillissement}) - (D_{50} \text{ avant traitement de vieillissement})]}{(D_{50} \text{ avant traitement de vieillissement})} :$$

Le tableau 2 résume les résultats obtenus.

	$D_{50}$ avant traitement de vieillissement ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ après traitement de vieillissement ( $\mu\text{m}$ )	% d'augmentation du $D_{50}$
Exemple comparatif 1	0,456	0,609	33,6
Exemple 3	0,245	0,277	13,1

Tableau 2

20 Les mesures montrent une évolution de la porosité nettement plus faible sur l'exemple selon l'invention que sur l'exemple comparatif.

De manière surprenante, les inventeurs ont donc mis en évidence qu'un produit selon l'invention présente une plus grande stabilité de la porosité dans le temps.

25 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, fournis à titre illustratif.

## REVENDICATIONS

1. Poudre de grains, lesdits grains comportant
  - 5 - un cermet fondu d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  dopé avec un dopant choisi parmi l'yttrium, le scandium, un mélange de scandium et d'aluminium et/ou de cérium, et de nickel Ni et/ou de cobalt Co, les teneurs en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt, en pourcentages molaires sur la base de la quantité molaire totale en oxyde de zirconium, en dopant, en nickel et en cobalt, étant telles que
    - 10  $0,250.Ni + 0,176.Co \leq (ZrO_2 + \text{dopant}) \leq 0,428.Ni + 0,333.Co$ , et/ou
    - un précurseur dudit cermet fondu,ledit cermet et/ou précurseur présentant une structure eutectique et ladite poudre présentant un diamètre médian  $D_{50}$  compris entre 0,3  $\mu m$  et 100  $\mu m$ .
- 15 2. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le cermet ne comporte pas de nickel et est tel que, en pourcentages molaires, pour un total, hors impuretés, de 100%,
  - $(ZrO_2 + \text{dopant})$  : 15% - 25%
  - Co : 75% - 85%.
- 20 3. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le cermet ne comporte pas de cobalt et est tel que, en pourcentages molaires, pour un total, hors impuretés, de 100%,
  - $(ZrO_2 + \text{dopant})$  : 20% - 30%
  - Ni : 70% - 80%
- 25 4. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur molaire en dopant de l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , sur la base de la somme des teneurs molaires en cations de zirconium et en cations de dopant, est supérieure à 14% et inférieure à 25%.
5. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle

- l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec de l'yttrium, la teneur molaire en cations d'yttrium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cations de zirconium et en cations d'yttrium, étant supérieure à 14% et inférieure à 22%, ou
  - 5 - l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec du scandium, la teneur molaire en cations de scandium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cations de zirconium et en cations de scandium, étant supérieure à 14% et inférieure à 22%, ou
  - l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec un mélange de scandium et de cérium, la teneur molaire en cations de scandium, sur la base de la  
10 somme des teneurs molaires en cations de zirconium, en cations de scandium et en cations de cérium, étant supérieure à 14% et inférieure à 22%, et la teneur molaire en cation de cérium, sur la base des teneurs molaires en cations de zirconium, en cations de scandium et en cations de cérium, étant  
15 supérieure à 0,5% et inférieure à 1,5%, ou
  - l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est dopé seulement avec un mélange de scandium et d'aluminium, la teneur molaire en cations de scandium, sur la base de la  
20 somme des teneurs molaires en cations de zirconium, en cations de scandium et en cations d'aluminium, étant supérieure à 14% et inférieure à 22%, et la teneur molaire en cation d'aluminium, sur la base des teneurs molaires en cations de zirconium, en cations de scandium et en cations d'aluminium, étant supérieure à 1% et inférieure à 3%,
6. Poudre selon la revendication précédente, dans laquelle la teneur molaire en cations d'yttrium, sur la base de la somme des teneurs molaires en cations de zirconium et en  
25 cations d'yttrium, est supérieure à 15% et inférieure à 21%.
7. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le dopant est l'yttrium.
8. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant un diamètre médian supérieur à 0,5  $\mu m$  et inférieur à 4  $\mu m$ , ou supérieur à 10  $\mu m$  et inférieur à  
30 50  $\mu m$ .

9. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une structure lamellaire, l'écartement moyen entre deux lamelles étant supérieur à 0,2  $\mu\text{m}$  et inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .
10. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une structure lamellaire sans orientation générale privilégiée.
11. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite structure eutectique est irrégulière.
12. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, les grains de cermet comportant plus de 80% dudit cermet, en pourcentage massique.
13. Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant plus de 80% de dits grains, en pourcentage massique.
14. Produit fritté constitué à partir d'une poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit produit fritté présentant une porosité totale supérieure à 20%.
15. Produit fritté selon la revendication précédente, la poudre de cermet et/ou de précurseur de cermet représentant plus de 80% de la masse du produit fritté.
16. Electrode comportant une région en un produit fritté selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes.
17. Pile à combustible à oxyde solide comportant une électrode selon la revendication immédiatement précédente.
18. Procédé de fabrication comportant les étapes successives suivantes :
- a) mélange de matières premières particulières apportant
    - $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CoO}$  et/ou  $\text{NiO}$ , et/ou un ou plusieurs précurseurs de ces oxydes et
    - un dopant de l'oxyde de zirconium choisi parmi l'yttrium, le scandium, les mélanges de scandium d'une part et d'aluminium et/ou de cérium d'autre part, et/ou un ou plusieurs précurseurs de ce dopant,pour former une charge de départ,
  - b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,

- c) refroidissement jusqu'à solidification complète de ladite matière en fusion de manière à obtenir un produit fondu,
- d) broyage dudit produit fondu de manière à obtenir une poudre,
- e) optionnellement, réduction de ladite poudre,

5 les matières premières étant choisies et le refroidissement à l'étape c) comportant une mise en contact de la matière en fusion en cours de refroidissement et/ou du produit fondu avec un fluide réducteur de manière que, à l'issue de l'étape d), la poudre obtenue soit une poudre de cermet fondu selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

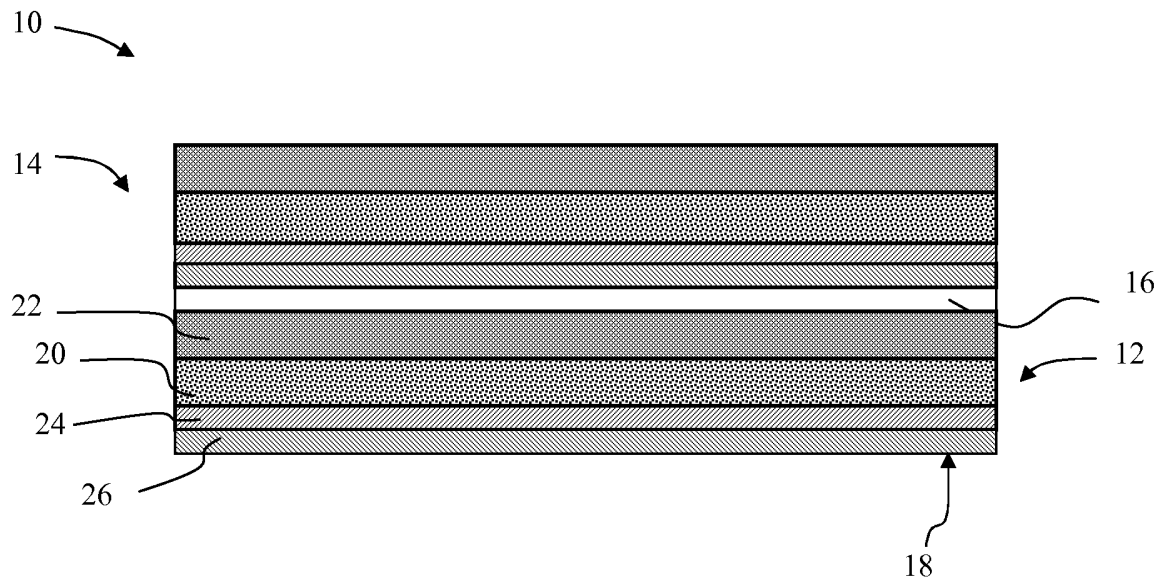


Fig. 1

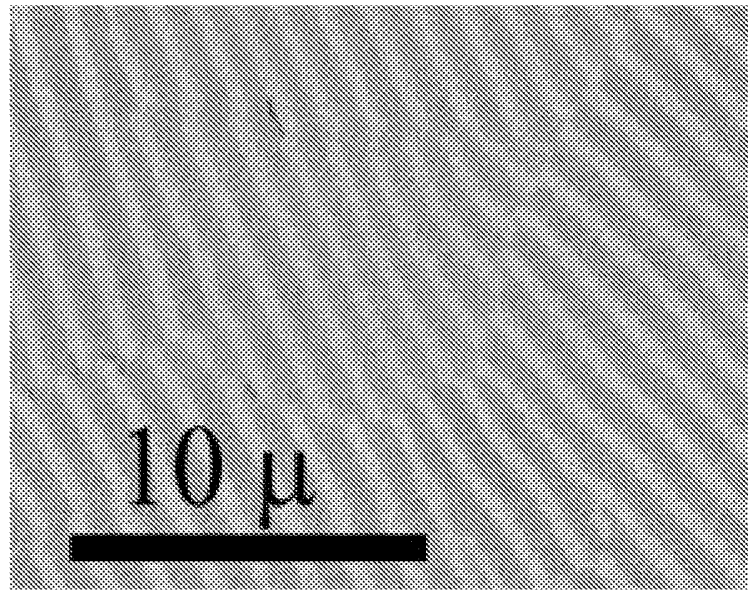


Fig. 2

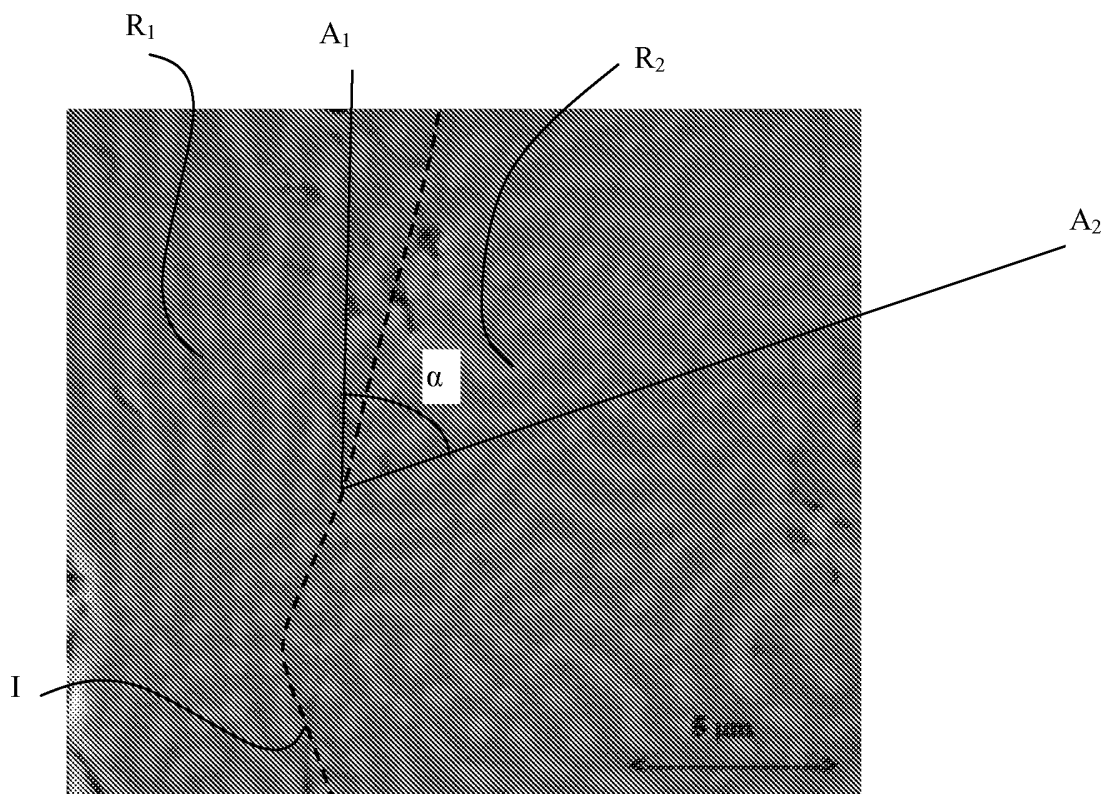


Fig. 3

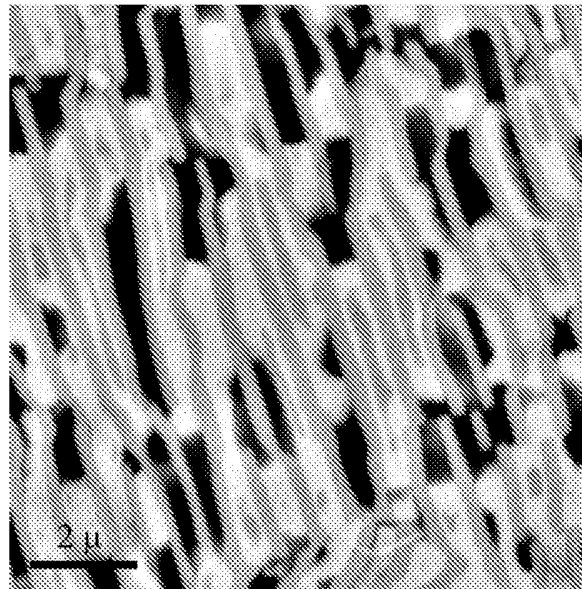


Fig. 4

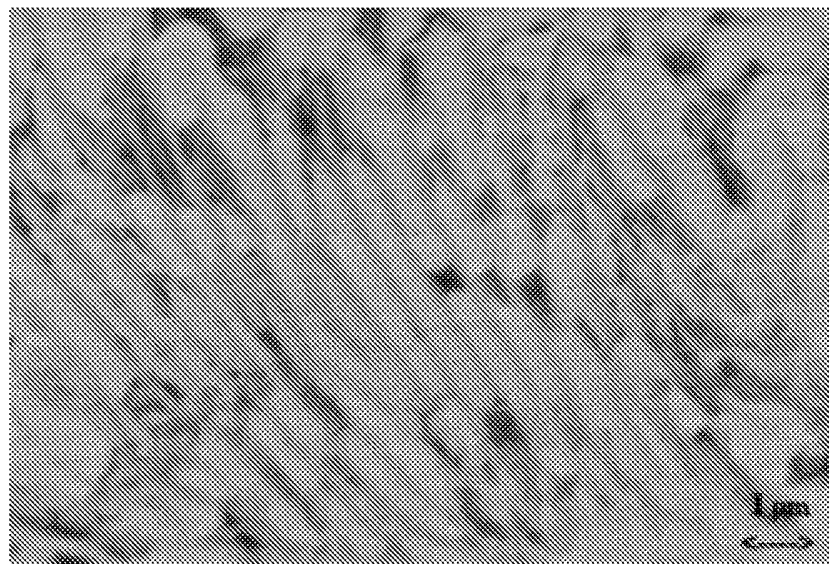


Fig. 5



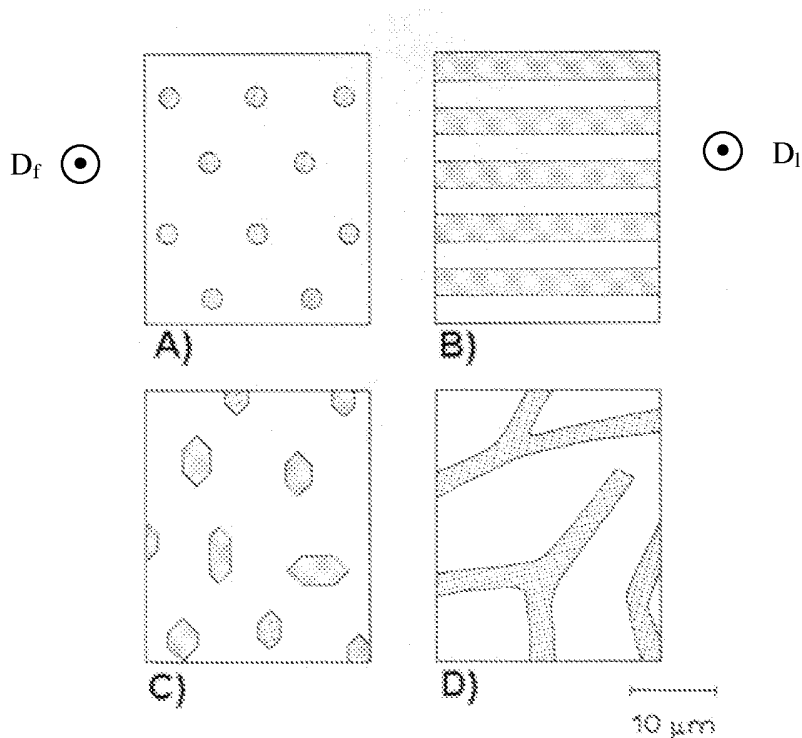


Fig. 6

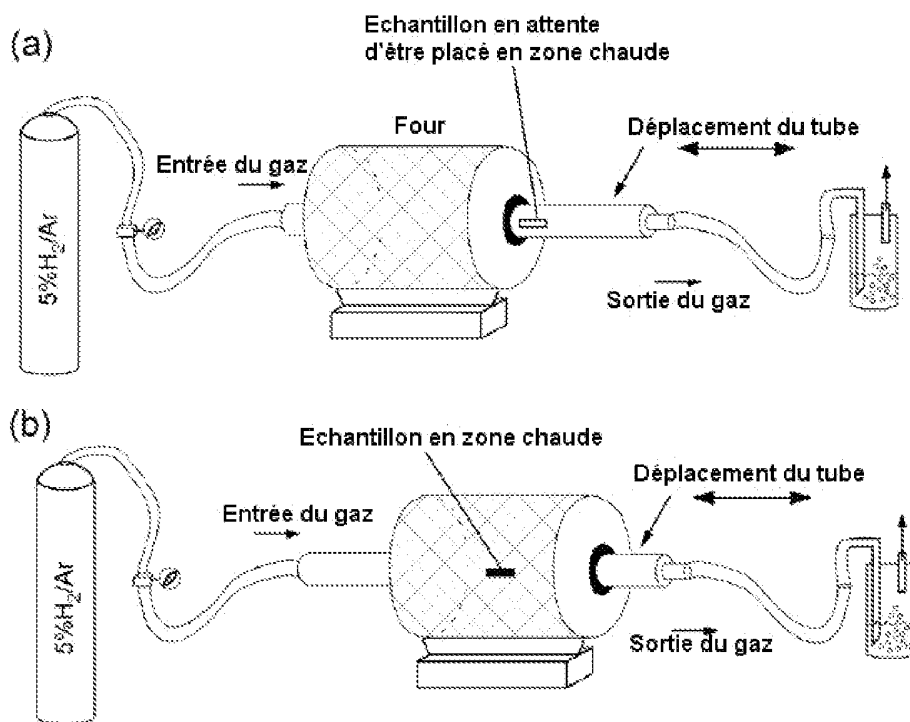


Fig 7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No PCT/IB2011/054010
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M8/12 C04B35/482 C22C29/12 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M C04B C22C		
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, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M.A. LAGUNA-BERCERO ET AL.: "Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, no. 8, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 1455-1462, XP004848951, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2005.01.025 cited in the application the whole document <p align="center">----- -/--</p>	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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  <p align="center">18 October 2011</p>	Date of mailing of the international search report  <p align="center">31/10/2011</p>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p align="center">Masson, Jean-Pierre</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/054010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M.A. LAGUNA-BERCERO ET AL.: "Stability of channeled Ni-YSZ cermets produced from self-assembled NiO-YSZ directionally solidified eutectics", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 88, no. 11, 19 August 2005 (2005-08-19), pages 3215-3217, XP002633078, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/J.1551-2916.2005.00540.X cited in the application the whole document	1-18
Y	FR 2 921 204 A1 (SAINT GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN SA) 20 March 2009 (2009-03-20) page 1, lines 18-24 page 2, lines 18-20 page 3, line 22 page 5, lines 1-2, 15-19, 28-30 page 6, lines 23-27 page 7, lines 3-29 claims 1, 6, 10-15, 18-20, 26-28, 33, 36	1-18
A	US 2006/166070 A1 (ION AMERICA CORP.) 27 July 2006 (2006-07-27) paragraph [0006] paragraph [0010] paragraph [0016] - paragraph [0017] claims 1, 5, 6, 8-11, 13	1-18
A	EP 1 202 369 A1 (TOHO GAS CO., LTD.) 2 May 2002 (2002-05-02) paragraph [0013] - paragraph [0016] paragraph [0028] - paragraph [0032] example 1 claims 1-4	1-18
A	EP 0 759 479 A2 (ENIRICERCHE SPA) 26 February 1997 (1997-02-26) column 2, lines 7-48 column 3, lines 44-51 example 1 claims 1, 11	1-18
A	US 5 141 825 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) 25 August 1992 (1992-08-25) column 3, lines 9-36 column 5, lines 18-40 example 1 claims 1, 3, 4, 8	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/054010

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2921204	A1	20-03-2009	CA 2699615 A1	16-04-2009
			CN 101803080 A	11-08-2010
			EP 2191527 A1	02-06-2010
			WO 2009047421 A1	16-04-2009
			JP 2010538956 A	16-12-2010
			KR 20100075921 A	05-07-2010
			US 2010216047 A1	26-08-2010
-----				
US 2006166070	A1	27-07-2006	US 2009291346 A1	26-11-2009
-----				
EP 1202369	A1	02-05-2002	AT 267466 T	15-06-2004
			DE 60103347 D1	24-06-2004
			DE 60103347 T2	02-06-2005
			DK 1202369 T3	27-09-2004
			JP 4605885 B2	05-01-2011
			JP 2002134131 A	10-05-2002
			US 2002048701 A1	25-04-2002
-----				
EP 0759479	A2	26-02-1997	AT 208836 T	15-11-2001
			DE 69616905 D1	20-12-2001
			DK 759479 T3	04-02-2002
			IT MI951729 A1	04-02-1997
			US 5993511 A	30-11-1999
-----				
US 5141825	A	25-08-1992	NONE	
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/IB2011/054010
--

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. H01M8/12 C04B35/482 C22C29/12 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M C04B C22C		
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, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	M.A. LAGUNA-BERCERO ET AL.: "Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, no. 8, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 1455-1462, XP004848951, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2005.01.025 cité dans la demande le document en entier <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">                     -----                      -/--                 </div>	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
18 octobre 2011	31/10/2011	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Jean-Pierre	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale n°  
PCT/IB2011/054010

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	M.A. LAGUNA-BERCERO ET AL.: "Stability of channeled Ni-YSZ cermets produced from self-assembled NiO-YSZ directionally solidified eutectics", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 88, no. 11, 19 août 2005 (2005-08-19) , pages 3215-3217, XP002633078, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/J.1551-2916.2005.00540.X cité dans la demande le document en entier -----	1-18
Y	FR 2 921 204 A1 (SAINT GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN SA) 20 mars 2009 (2009-03-20) page 1, ligne 18-24 page 2, ligne 18-20 page 3, ligne 22 page 5, ligne 1-2, 15-19, 28-30 page 6, ligne 23-27 page 7, ligne 3-29 revendications 1, 6, 10-15, 18-20, 26-28, 33, 36 -----	1-18
A	US 2006/166070 A1 (ION AMERICA CORP.) 27 juillet 2006 (2006-07-27) alinéa [0006] alinéa [0010] alinéa [0016] - alinéa [0017] revendications 1, 5, 6, 8-11, 13 -----	1-18
A	EP 1 202 369 A1 (TOHO GAS CO., LTD.) 2 mai 2002 (2002-05-02) alinéa [0013] - alinéa [0016] alinéa [0028] - alinéa [0032] exemple 1 revendications 1-4 -----	1-18
A	EP 0 759 479 A2 (ENIRICERCHE SPA) 26 février 1997 (1997-02-26) colonne 2, ligne 7-48 colonne 3, ligne 44-51 exemple 1 revendications 1, 11 -----	1-18
A	US 5 141 825 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) 25 août 1992 (1992-08-25) colonne 3, ligne 9-36 colonne 5, ligne 18-40 exemple 1 revendications 1, 3, 4, 8 -----	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/054010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2921204	A1	20-03-2009	CA 2699615 A1	16-04-2009
			CN 101803080 A	11-08-2010
			EP 2191527 A1	02-06-2010
			WO 2009047421 A1	16-04-2009
			JP 2010538956 A	16-12-2010
			KR 20100075921 A	05-07-2010
			US 2010216047 A1	26-08-2010
-----				
US 2006166070	A1	27-07-2006	US 2009291346 A1	26-11-2009
-----				
EP 1202369	A1	02-05-2002	AT 267466 T	15-06-2004
			DE 60103347 D1	24-06-2004
			DE 60103347 T2	02-06-2005
			DK 1202369 T3	27-09-2004
			JP 4605885 B2	05-01-2011
			JP 2002134131 A	10-05-2002
			US 2002048701 A1	25-04-2002
-----				
EP 0759479	A2	26-02-1997	AT 208836 T	15-11-2001
			DE 69616905 D1	20-12-2001
			DK 759479 T3	04-02-2002
			IT MI951729 A1	04-02-1997
			US 5993511 A	30-11-1999
-----				
US 5141825	A	25-08-1992	AUCUN	
-----				