

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 29.08.02.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.03.04 Bulletin 04/10.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR.

72) Inventeur(s) : BOHNKE CLAUDE, BOHNKE ODILE,
FOURQUET JEAN LOUIS, DUROY HUGUETTE et
LEBLE ANDRE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET SUEUR ET L'HEL-
GOUALCH.

54) CERAMIQUE A STRUCTURE PEROVSKITE, SON UTILISATION COMME ELECTRODE DE REFERENCE.

57) L'invention concerne une céramique, un procédé pour
sa préparation, et une électrode de référence la contenant.

La céramique a une structure perovskite et elle présente
les propriétés suivantes:

- sa composition est de formule $L_{(2/3)-x}A_3\Box_{(1/3)-2x}EO_3$,
dans laquelle L est Bi, Sb, un lanthanide ou un métal alcali-
no-terreux, A est Ag ou un métal alcalin, E est un métal de
transition oxydable jusqu'à l'état d'oxydation +5, seul ou as-
socié à Al ou un métal de transition oxydable jusqu'au degré
d'oxydation +5 ou +6, \Box est une lacune et $0,03 \leq x \leq 0,16$;

- elle est constituée de grains ayant une dimension de
l'ordre de 3 à 5 μm , ayant une structure parallélipédique
irrégulière ou une structure octaédrique irrégulière;

- elle a une surface spécifique de l'ordre de 2 000 à 4
000 cm^2/g .

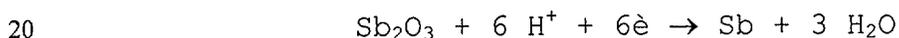


La présente invention concerne une céramique à structure perovskite, ainsi que son utilisation comme électrode de référence dans un dispositif de mesure de pH.

Il existe divers procédés pour mesurer la concentration en ions H^+ d'un milieu. La plupart de ces procédés sont basés sur des réactions d'électrodes à l'équilibre. Ces procédés peuvent être mis en œuvre à l'aide d'un dispositif comprenant une électrode de mesure et d'une électrode de référence externe connectées à un millivoltmètre à haute impédance d'entrée.

Une électrode de mesure fréquemment utilisée est une électrode dite électrode de verre, constituée par la chaîne électrochimique Ag/AgCl/solution interne à pH 7/ verre. [Cf. F. Haber, Z. Klemencewitz, Z. Phys. Chem. 67 (1909) 385].

D'autres électrodes pour la mesure du pH sont basées sur des réactions d'oxydoréduction faisant intervenir des protons. Il s'agit par exemple d'une électrode à l'oxyde d'antimoine utilisable pour des milieux industriels ou alimentaires, qui repose sur la réaction



ou d'une électrode à quinhydrone basée sur la réaction



Ces électrodes de mesure sont généralement associées à des électrodes de référence interne du type M/MX/ X^- en solution aqueuse, M étant un métal et MX un composé peu soluble dudit métal, par exemple un oxyde ou un halogénure autre qu'un fluorure. Une électrode de référence interne particulièrement préférée est du type Pt/Hg/Hg₂Cl₂. En présence de telles électrodes de référence interne, les électrodes de référence de verre présentent quelques inconvénients. Afin de garder constante la concentration en ions halogénures ou hydroxydes, il est nécessaire d'utiliser des solutions saturées ou très concentrées. Du fait qu'un verre fritté permet la continuité électrolytique entre l'électrode de référence

et la solution de mesure, il est nécessaire de réajuster périodiquement la concentration de la solution, par suite de la diffusion des ions de la solution saturée ou concentrée à la solution de mesure. En outre, lorsque les dispositifs de mesure sont utilisés dans des milieux visqueux ou fortement concentrés en protéines (par exemple dans des produits laitiers), le verre fritté se colmate, ce qui entraîne une discontinuité dans la chaîne de mesure électrolytique.

On connaît par ailleurs les perovskites et leur utilisation pour l'élaboration d'électrodes, notamment dans des batteries. Les présents inventeurs ont maintenant trouvé que le mode de préparation des perovskites pouvait avoir une influence importante sur leurs propriétés et que, suivant les propriétés, les perovskites avaient des applications différentes.

Le but de la présente invention est de proposer une céramique à structure perovskite ayant une structure particulière qui la rend insensible aux variations de pH dans un milieu, un procédé pour la préparer, et une électrode de référence comprenant ladite céramique comme élément actif, utilisable notamment dans un dispositif de mesure de pH.

Une céramique selon la présente invention est caractérisée en ce qu'elle a une structure perovskite et qu'elle présente les propriétés suivantes :

- sa composition correspond à la formule $L_{(2/3)-x}A_{3x}E_{(1/3)-2x}EO_3$, dans laquelle :

- * L représente au moins un élément choisi parmi Sb, Bi, les lanthanides et les métaux alcalino-terreux non toxiques et non radioactifs ;
- * A représente au moins un élément choisi parmi Ag et les métaux alcalins ;
- * E représente un métal de transition qui peut être oxydé jusqu'à l'état d'oxydation +5, seul ou associé à

au moins un autre élément choisi parmi Al et les métaux de transition pouvant être oxydés jusqu'à l'état d'oxydation +5 ou +6 ;

* □ représente une lacune ;

5 * $0,03 \leq x \leq 0,16$;

- elle est constituée de grains ayant une dimension de l'ordre de 3 à 5 μm , lesdits grains ayant une structure parallélépipédique irrégulière ou une structure octaédrique irrégulière ;

10 - elle a une surface spécifique de l'ordre de 2 000 à 4 000 cm^2/g .

Parmi les céramiques de l'invention, on peut citer notamment celles dans lesquelles L est un lanthanide choisi parmi La, Nd, Sm ou Pr, un métal alcalino-terreux choisi
15 parmi Mg, Sr, Ba et Ca, ou le bismuth ; A représente au moins élément choisi parmi Li, Na et Ag ; et E représente un métal de transition choisi parmi Ti, V, Ta et Nb, éventuellement associés à Mo ou W. Des exemples particuliers sont constitués par les céramiques répondant à l'une des formules

20 $\text{La}_{(2/3)-x}\text{Li}_{3x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ou $\text{Nd}_{(2/3)-x}\text{Li}_{3x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$.

Une céramique selon la présente invention peut être obtenue par un procédé consistant à fritter une poudre initiale d'une céramique ayant la composition
25 $\text{L}_{(2/3)-x}\text{A}_{3x}\square_{(1/3)-2x}\text{EO}_3$, dans laquelle L, A, □ et E ont la signification donnée ci-dessus. Le procédé est caractérisé en ce que :

- on utilise une poudre initiale de céramique dont au moins 50% des grains ont une dimension supérieure à 18 μm ;

- on compacte la poudre sous une pression de 251 à
30 500 Mpa ;

- on soumet la poudre compactée à un frittage à une température entre 1050 et 1350°C.

Pour l'étape de compactage de la poudre broyée, on peut utiliser une presse unidirectionnelle ou une presse isostatique. Le compactage est quasi immédiat.

Pour l'étape de frittage, on porte la poudre compactée à la température de frittage de préférence à une vitesse de 5 à 20-30°C/min. La durée de frittage est avantageusement comprise entre 5 et 12 heures. Une durée de 10 heures est généralement convenable.

Dans un mode de réalisation particulier, la poudre 10 initiale est obtenue en soumettant une poudre à gros grains d'une céramique ayant la composition souhaitée à un broyage à faible énergie, par exemple dans un broyeur à mortier du type "RM 100" commercialisé par la société Retsch.

Une céramique selon la présente invention est 15 insensible à la variation de pH lorsqu'elle est utilisée comme élément actif d'une électrode. C'est pourquoi un autre objet de la présente invention est constitué par une électrode insensible à la variation de pH, utilisable comme électrode de référence. Une électrode de référence selon la 20 présente invention comprend une céramique selon l'invention comme élément sensible. Elle peut être du type membrane, ou du type tout solide.

Une électrode du type membrane comprend un tube fermé à sa partie inférieure par une membrane de céramique selon 25 l'invention. Le tube est constitué par un matériau ayant une bonne résistance mécanique et une inertie chimique vis à vis du milieu dont on cherche à déterminer le pH. A titre d'exemple, on peut citer le verre, l'alumine, les résines époxy et le Téflon®. Le tube contient une solution tampon, 30 dans laquelle plonge une électrode interne, par exemple du type $M/MX/X^-$ en solution aqueuse, M étant un métal et MX un composé peu soluble dudit métal, par exemple un oxyde ou un halogénure autre qu'un fluorure. Une électrode de référence interne particulièrement préférée est du type Pt/Hg/Hg₂Cl₂.

Une électrode du type "tout solide" est constituée par la chaîne électrochimique métal/céramique, la céramique étant une céramique selon l'invention. Le contact entre le métal et la céramique peut être obtenu par collage ou par
5 tout autre moyen, notamment par dépôt sous vide du métal sur la céramique. Le métal est choisi parmi Ag ou un métal de transition.

Un dispositif de mesure de pH comprend une électrode de référence insensible aux variations de pH et une électrode
10 de mesure ayant une grande sensibilité à de telles variations dans un milieu, les deux électrodes étant reliées par un millivoltmètre à haute impédance d'entrée. Une électrode selon la présente invention est particulièrement bien adaptée pour être utilisée comme électrode de référence dans un
15 tel dispositif.

La figure 1 représente le schéma d'un dispositif de mesure de pH dans lequel l'électrode de référence possède la configuration "membrane". Ce dispositif comprend une électrode de référence selon l'invention (1), une électrode
20 de mesure (2), un millivoltmètre (3) à haute impédance d'entrée (par exemple du type MINISIS 8000 commercialisé par la société Tacussel, ou du type pHm210 commercialisé par la société Radiometer), un dispositif (4) pour le traitement des signaux (par exemple une centrale d'acquisition
25 Agilent). Les deux électrodes sont plongées dans la même solution thermostatée non représentée, dont on souhaite déterminer le pH. L'électrode de mesure (2) peut être du type "électrode de verre" disponible dans le commerce. L'électrode de référence (1) comprend un tube (5) fermé à sa
30 partie inférieure par une membrane de céramique (6) selon l'invention. Le tube contient une solution tampon (7) constituée par exemple par un solution aqueuse saturée en KCl et ayant un pH maintenu constant pendant la mesure (par exemple une solution saturée en KCl à pH 1). Une électrode

de référence interne (8) plonge dans la solution tampon (7). L'électrode de référence interne (8) peut être du type Pt/Hg/Hg₂Cl₂. L'électrode de mesure (2) est connecté directement au millivoltmètre (3). L'électrode de référence
5 (1) est reliée au millivoltmètre par l'intermédiaire de l'électrode de référence interne (8).

La figure 2 représente le schéma d'un dispositif de mesure de pH dans lequel l'électrode de référence est du type "tout solide" construite suivant la chaîne électrochimique
10 "métal/céramique". Ce dispositif comprend une électrode de référence selon l'invention (1'), une électrode de mesure (2') (par exemple l'électrode de verre précitée) et un millivoltmètre à haute impédance d'entrée (3'). L'électrode de référence est constituée par un tube fermé à sa partie
15 inférieure par une pastille de céramique (6') selon l'invention, un fil (9) de métal de transition fixé à la céramique par une colle (10) et relié au millivoltmètre (3').

L'utilisation d'une électrode comprenant une céramique selon l'invention comme électrode de référence a de nombreux
20 avantages. Les matériaux du type céramique ne présentent pas de danger dans les milieux alimentaires ou pour l'environnement. Ils ont une stabilité thermique élevée, pouvant aller jusqu'à 600°C. Le coût de fabrication du matériau lui-même et des électrodes, ainsi que de l'entretien des électrodes
25 est faible.

Dans un mode de réalisation particulier, une électrode de référence selon l'invention est associée, dans un dispositif de mesure de pH, à une électrode de mesure dont l'élément sensible est une céramique à structure perovskite
30 qui peut avoir une composition chimique analogue à celle de l'élément actif de la présente électrode de référence, mais dont la structure et la surface spécifique sont différentes.

Une telle électrode de mesure peut être construite sous la forme d'une électrode à membrane ou sous la forme "tout

solide", de la même manière que l'électrode de référence selon l'invention. La céramique formant la membrane de l'électrode de mesure a une structure perovskite et elle présente les propriétés suivantes :

- 5 - sa composition correspond à la formule $L'_{(2/3)-x}A'_{3x}\square_{(1/3)-2x}E'O_3$ dans laquelle :
- * L' représente au moins un élément choisi parmi Sb, Bi, les lanthanides et les métaux alcalino-terreux non toxiques et non radioactifs;
 - 10 * A' représente au moins un élément choisi parmi Ag et les métaux alcalins ;
 - * E' représente un métal de transition qui peut être oxydé jusqu'à l'état d'oxydation +5, seul ou associé à au moins un autre élément choisi parmi Al et les
 - 15 métaux de transition pouvant être oxydés jusqu'à l'état d'oxydation +5 ou +6 ;
 - * \square représente une lacune ;
 - * $0,06 \leq x \leq 0,16$;
- elle est constituée principalement de grains octaédriques
 - 20 réguliers, sans interstices, lesdits grains ayant une dimension de l'ordre de 1 à 3 μm ;
 - elle a une surface spécifique entre 20 000 cm^2/g et 30 000 cm^2/g .

Une telle céramique peut être obtenue par un procédé

25 consistant à préparer une poudre initiale d'une céramique ayant la composition $L'_{(2/3)-x}A'_{3x}\square_{(1/3)-2x}E'O_3$ et dont au moins 50% des grains ont une dimension inférieure à 5 μm , à compacter la poudre sous une pression de 251 à 740 Mpa, puis à soumettre la poudre compactée à un frittage à une

30 température entre 1050 et 1350°C.

Les dispositifs de mesure de pH dans lesquels l'électrode de référence selon l'invention se présente dans la configuration "tout solide" est particulièrement avantageuse dans les milieux nécessitant des températures et/ou des

pressions élevées, ce qui est fréquent dans l'industrie alimentaire. On préférera tout particulièrement les dispositifs dans lesquels l'électrode de mesure est également une électrode dans la configuration "tout solide" ayant une céramique comme élément actif.

La présente invention est décrite plus en détail ci-après, par référence aux exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration, mais auxquels l'invention n'est pas limitée.

Dans les exemples, la surface spécifique et la distribution de la dimension des grains des différentes poudres de céramique ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser LS de la société Coulter. La distribution de la taille des particules est donnée dans des tableaux dans lesquels le pourcentage de particules indiqué dans une colonne correspond au pourcentage de grains ayant une dimension inférieure à la valeur indiquée dans la 2^{ème} ligne de la même colonne.

Exemple 1

Préparation d'une céramique frittée

On a utilisé une poudre de céramique dont la composition correspond à la formule $\text{La}_{(2/3)-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, avec $x = 0,1$, dont la surface spécifique est de $3\,747\text{ cm}^2/\text{g}$ et dont la distribution de la taille des particules est donnée dans le tableau 1 ci-après. Cette poudre a été obtenue par broyage d'une poudre de céramique à gros grains dans un broyeur à mortier Retsch RM100 pendant une durée de 10 min. On note que 50% des grains ont une dimension inférieure à $18,25\text{ }\mu\text{m}$.

Tableau 1

%<	10	25	50	75	90
μm	4,461	9,053	18,25	37,27	63,87

Ladite poudre a été soumise à un compactage sous une pression de 251 Mpa.

La pastille compactée formée a été chauffée pour faire monter sa température de 25°C par min, jusqu'à 1300°C et cette température a été maintenue pendant 10 heures.

La figure 3 représente une photographie (grossissement x 3000) au microscope électronique Hitachi 2300 de la pastille frittée obtenue. On note la présence de grains mal cristallisés, dont la dimension est de l'ordre de 3 µm pour les plus petits et de 5 µm pour les plus gros. On observe la présence d'interstices entre les grains.

Exemple 2

Préparation d'une céramique frittée

On a utilisé une poudre de céramique dont la composition correspond à la formule $Nd_{(2/3)-x}Li_{3x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$, avec $x = 0,1$, dont la surface spécifique est de 3 700 cm²/g et dont la distribution de la taille des particules est donnée dans le tableau 2 ci-après. Cette poudre a été obtenue par broyage d'une poudre de céramique à gros grains dans un broyeur à mortier Retsch RM100 pendant une durée de 10 min. On note que 50% des grains ont une dimension inférieure à 18,25 µm.

Tableau 2

%<	10	25	50	75	90
µm	4,461	9,053	18,25	37,27	63,87

25

Ladite poudre a été soumise à un compactage sous une pression de 251 Mpa.

La pastille compactée formée a été chauffée pour faire monter sa température de 25°C par min, jusqu'à 1150°C et cette température a été maintenue pendant 10 heures.

La figure 4 représente une photographie (grossissement 5 x 3000) au microscope électronique Hitachi 2300 de la pastille frittée obtenue. On note la présence de grains mal cristallisés, dont la dimension est de l'ordre de 3 μm pour les plus petits et de 5 μm pour les plus gros. On observe la présence d'interstices entre les grains.

10

Exemple 3

Six échantillons de la céramique frittée obtenue dans l'exemple 2 ont été utilisés comme membrane pour une électrode et installés dans une cellule électrochimique contenant une solution tampon. Une mesure de la variation de la 15 différence de potentiel (ddp) entre cette électrode et une électrode de référence du commerce (Redrod, commercialisée par la société Radiometer) pour différentes solutions tampons a été effectuée à 25°C pour trois échantillons et à 60°C pour les trois autres échantillons. Les résultats sont 20 reportés sur la figure 5. Sur cette figure, la différence de potentiel E/E_{ref} (en mV) est donnée en ordonnée et le pH est donné en abscisse. Les courbes matérialisées respectivement par les signes ▲, ● et ■ correspondent aux mesures effectuées à 25°C. Les courbes matérialisées respectivement 25 par les signes Δ, ◇ et ○ correspondent aux mesures effectuées à 60°C.

Il apparaît que les variations de la ddp entre l'électrode selon l'invention et l'électrode de référence du commerce en fonction du pH du milieu sont négligeables. 30 L'électrode selon l'invention peut donc être utilisée comme électrode de référence dans des dispositifs de mesure de pH.

Exemple 4

On a réalisé un dispositif de mesure de pH dans laquelle l'électrode de référence et l'électrode indicatrice de pH comprennent une céramique à structure perovskite comme élément actif. Chacune des deux électrodes est constituée par un tube en verre fermé à sa partie inférieure par une membrane de céramique, ledit tube contient une solution tampon, dans laquelle plonge une électrode interne du type Pt/Hg/Hg₂Cl₂.

Pour l'électrode de référence, la membrane céramique est constituée par une céramique frittée obtenue par un procédé selon l'exemple 2.

Pour l'électrode indicatrice de pH, la membrane céramique est constituée par une céramique frittée obtenue par le procédé suivant :

- on a utilisé comme poudre de départ une poudre de céramique dont la composition correspond à la formule $La_{(2/3)-x}Li_{3x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$, avec $x = 0,1$, dont la surface spécifique est de 3 747 cm²/g et dont la distribution de la taille des particules est donnée dans le tableau 3 ci-après. Le pourcentage de particules indiqué dans une colonne correspond au pourcentage de grains ayant une dimension inférieure à la valeur indiquée dans la deuxième ligne de la même colonne.

Tableau 3

%<	10	25	50	75	90
µm	4,461	9,053	18,25	37,27	63,87

25

- on a soumis ladite poudre à un broyage dans un broyeur planétaire Fritsch P7 en utilisant des billes de zircone dans l'éthanol, pendant une durée de 105 min. La poudre obtenue après broyage a une surface spécifique de 143 682 cm²/cm³. La distribution de la taille des particules est donnée dans le tableau 4.

30

Tableau 4

%<	10	25	50	75	90
µm	0,138	0,309	1,506	2,901	5,464

- ladite poudre broyée a été soumise à un compactage sous une pression de 488 Mpa,

5 - la pastille compactée formée a été chauffée pour faire monter sa température de 5°C par min, jusqu'à 1150°C et cette température a été maintenue pendant 10 heures.

La figure 6 représente une photographie (grossissement x 3000) au microscope électronique Hitachi 2300 de la
10 pastille frittée ainsi obtenue. Les grains ont une géométrie octaédrique avec des bords bien dessinés et des dimensions homogènes (environ 1 µm pour les petits grains et environ 3 µm pour les gros grains. On n'observe pas de vide entre les grains.

15 On a testé le dispositif de mesure en plongeant les deux électrodes, reliés à un millivoltmètre à haute impédance d'entrée, successivement dans des solutions à pH 4, pH 7, pH 10 et pH 4. La variation de la ddp et de la température dans le temps en fonction du placement des
20 électrodes dans les différentes solutions est représentée sur la figure 7. La courbe du haut représente la variation de la ddp (exprimée en mV) en fonction du temps suivant le pH. La courbe du bas représente la variation de la température T (exprimée en °C) en fonction du temps t
25 (exprimé en secondes), c'est à dire en fonction de la variation du pH.

Il apparaît que la variation de la ddp est significative et quasi immédiate lorsque le pH du milieu dans lequel les électrodes sont plongées varie.

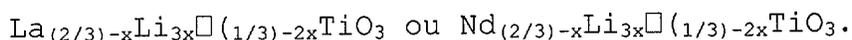
Revendications

1. Céramique à structure perovskite, caractérisée en ce qu'elle présente les propriétés suivantes :

- sa composition correspond à la formule $L_{(2/3)-x}A_{3x}\square_{(1/3)-2x}EO_3$,
5 dans laquelle :
 - * L représente au moins un élément choisi parmi Sb, Bi, les lanthanides et les métaux alcalino-terreux non toxiques et non radioactifs ;
 - * A représente au moins un élément choisi parmi Ag et
10 les métaux alcalins ;
 - * E représente un métal de transition qui peut être oxydé jusqu'à l'état d'oxydation +5, seul ou associé à au moins un autre élément choisi parmi Al et les métaux de transition pouvant être oxydés jusqu'à
15 l'état d'oxydation +5 ou +6 ;
 - * \square représente une lacune ;
 - * $0,03 \leq x \leq 0,16$;
- elle est constituée de grains ayant une dimension de l'ordre de 3 à 5 μm , lesdits grains ayant une structure
20 parallélépipédique irrégulière ou une structure octaédrique irrégulière ;
- elle a une surface spécifique de l'ordre de 2 000 à 4 000 cm^2/g .

2. Céramique selon la revendication 1, caractérisée
25 en ce que L est un lanthanide choisi parmi La, Nd, Sm ou Pr, un métal alcalino-terreux choisi parmi Mg, Sr, Ba et Ca, ou le bismuth ; A représente au moins élément choisi parmi Li, Na et Ag ; et E représente un métal de transition choisi parmi Ti, V, Ta et Nb, éventuellement associés à Mo ou W.

30 3. Céramique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle répond à l'une des formules



4. Procédé de préparation d'une céramique selon la revendication 1, consistant à fritter une poudre initiale

d'une céramique ayant la composition $L_{(2/3)-x}A_{3x}\square_{(1/3)-2x}EO_3$ caractérisé en ce que :

- on utilise une poudre initiale de céramique dont au moins 50% des grains ont une dimension supérieure à 18 μm ;
- 5 - on compacte la poudre sous une pression de 251 à 500 Mpa ;
- on soumet la poudre compactée à un frittage à une température entre 1050 et 1350°C.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en
10 ce que, pour l'étape de compactage de la poudre broyée, on utilise une presse unidirectionnelle ou une presse isostatique.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, pour l'étape de frittage, on porte la poudre
15 compactée à la température de frittage à une vitesse de 20-30°C/min.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la durée de frittage est comprise entre 5 et 12 heures.

20 8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la poudre initiale est obtenue en soumettant une poudre à gros grains d'une céramique ayant la composition souhaitée à un broyage à faible énergie.

9. Electrode comprenant une céramique comme élément
25 actif, caractérisée en ce que la céramique est une céramique selon la revendication 1.

10. Electrode selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un tube fermé à sa partie inférieure par une membrane de céramique.

30 11. Electrode selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle est du type "tout solide", constitué par la chaîne électrochimique métal/céramique.

12. Dispositif électrochimique de mesure de la variation de pH, comprenant une électrode de référence

insensible aux variations de pH et une électrode de mesure ayant une grande sensibilité à de telles variations dans un milieu, les deux électrodes étant reliées par un millivoltmètre à haute impédance d'entrée, caractérisé en ce
5 que l'électrode de référence est une électrode selon la revendication 9.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'électrode de mesure comprend une céramique comme élément sensible, ladite céramique présentant les propriétés
10 suivantes :

- sa composition correspond à la formule

$L'_{(2/3)-x}A'_{3x}\square_{(1/3)-2x}E'O_3$ dans laquelle :

* L' représente au moins un élément choisi parmi Sb, Bi, les lanthanides et les métaux alcalino-terreux non
15 toxiques et non radioactifs ;

* A' représente au moins un élément choisi parmi Ag et les métaux alcalins ;

* E' représente un métal de transition qui peut être oxydé jusqu'à l'état d'oxydation +5, seul ou associé à
20 au moins un autre élément choisi parmi Al et les métaux de transition pouvant être oxydés jusqu'à l'état d'oxydation +5 ou +6 ;

* \square représente une lacune ;

* $0,06 \leq x \leq 0,16$;

25 - elle est constituée principalement de grains octaédriques réguliers, sans interstices, lesdits grains ayant une dimension de l'ordre de 1 à 3 μm ;

- elle a une surface spécifique entre 20 000 cm^2/g et 30 000 cm^2/g .

30 14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que les deux électrodes ont la configuration "tout solide".

Fig. 1

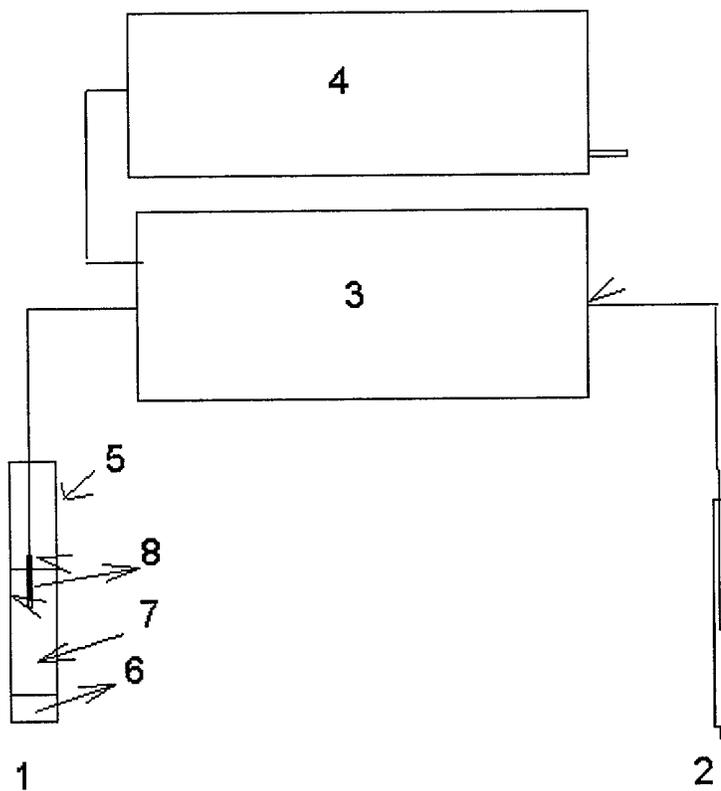


Fig. 2

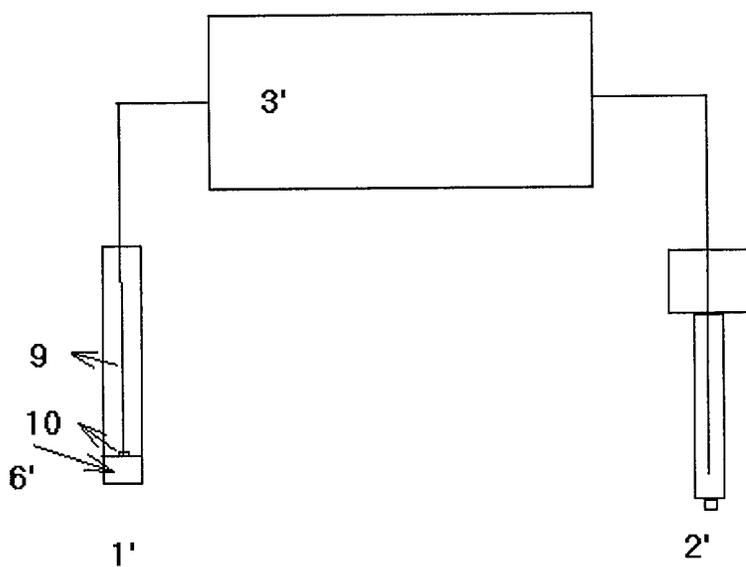


Fig 3

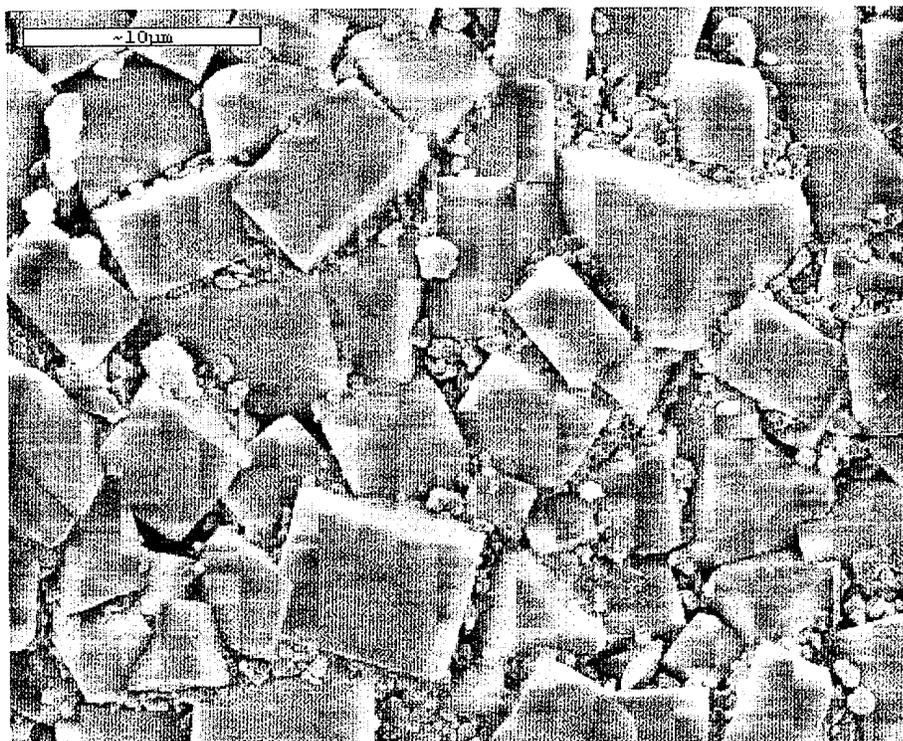


Fig 4

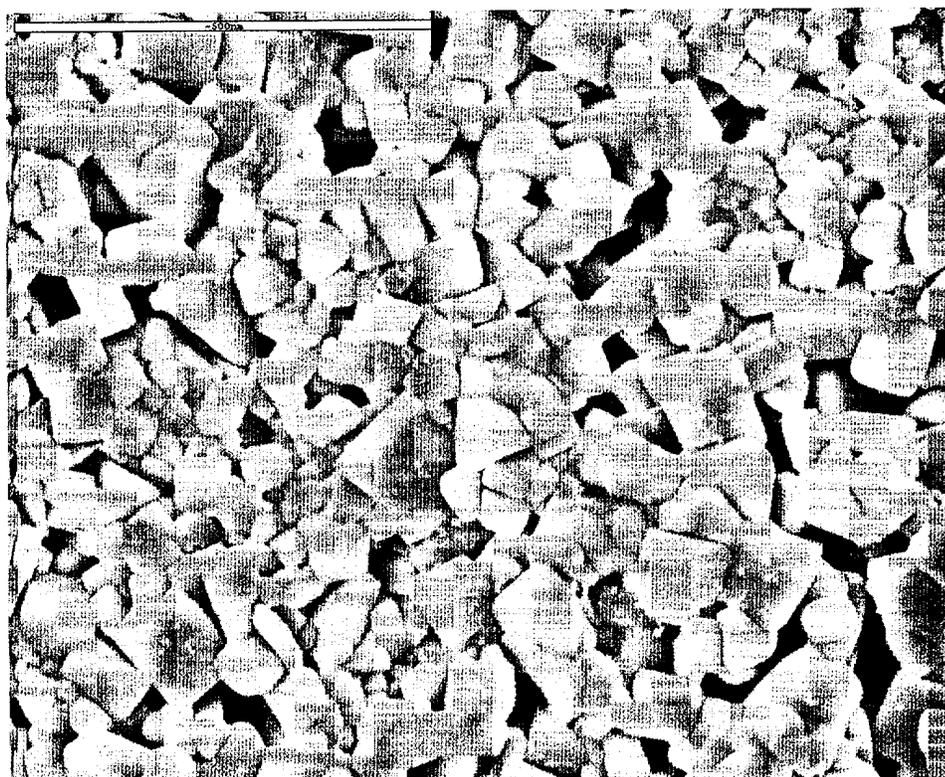


Fig 5

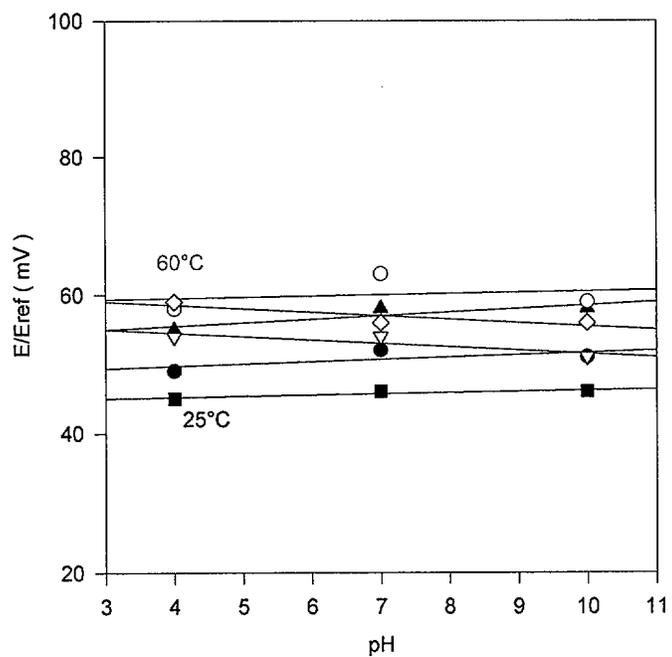


Fig 6

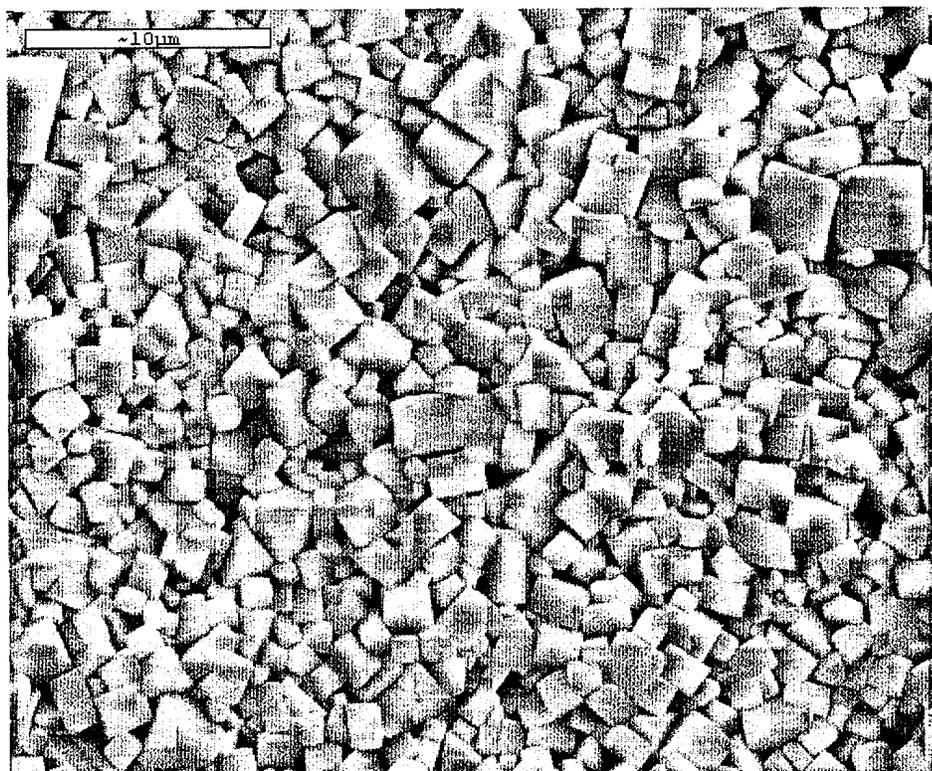
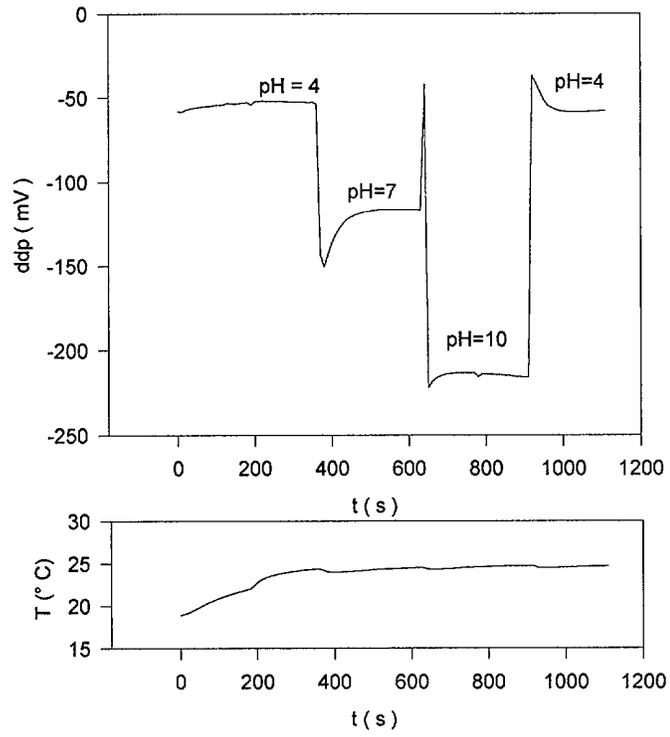


Fig. 7



DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 4, 27 janvier 1997 (1997-01-27) Columbus, Ohio, US; abstract no. 53333, BOHNKE, O. ET AL: "Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate" XP002240732 * abrégé * & SOLID STATE IONICS (1996), 91(1,2), 21-31 , 1996,	1-3,9	C04B35/01 C04B35/462 C04B35/465 C04B35/50 C04B35/624 C04B35/64 H01M4/48
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 août 1998 (1998-08-31) & JP 10 116632 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD), 6 mai 1998 (1998-05-06) * abrégé *	1-3,9	
X	WO 89 10813 A (RES CORP TECHNOLOGIES INC) 16 novembre 1989 (1989-11-16) * revendications *	1,9,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C04B C25B H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 mai 2003		RODRIGUEZ FONTAO, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

20 10000

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0210734 FA 622333**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-05-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 10116632 A	06-05-1998	AUCUN	
WO 8910813 A	16-11-1989	WO 8910813 A1	16-11-1989

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82