

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication :

2 910 720

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national :

06 11280

51) Int Cl<sup>8</sup> : H 01 M 4/90 (2006.01), H 01 M 4/88

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 22.12.06.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.06.08 Bulletin 08/26.

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) : UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public à caractère scientifique et culturel — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS — FR.

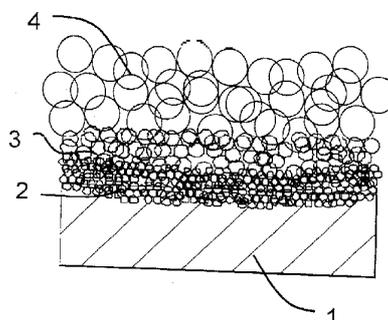
72) Inventeur(s) : FONTAINE MARIE LAURE, MAUVY FABRICE, LENORMAND PASCAL, BASSAT JEAN MARC, ANSART FLORENCE et GRENIER JEAN CLAUDE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

54) ELECTRODE A GAZ, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS.

57) L'invention concerne une électrode à gaz comprenant une pluralité de couches (2, 3, 4) empilées dont une première couche (2) en contact avec un substrat solide (1) et une dernière couche (4) présentant une surface libre externe destinée à être placée en contact avec un gaz, chaque couche étant constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe formé de phases de Ruddlesden-Popper et de pérovskites, la microstructure de ladite première couche (2) étant différente de celle de ladite dernière couche (4), la porosité des différentes couches (2, 3, 4) augmentant depuis ladite première couche (2) jusqu'à ladite dernière couche (4), les différentes couches empilées les unes sur les autres formant un réseau de matière solide interconnectée entre la surface libre externe de la dernière couche (4) et le substrat solide (1), en présentant une épaisseur totale supérieure à 1 µm. Elle s'étend à un procédé de fabrication d'une telle électrode et à son application dans une cellule électrochimique.



FR 2 910 720 - A1



## ÉLECTRODE À GAZ, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET APPLICATIONS

L'invention concerne une électrode à gaz comprenant une pluralité de couches empilées les unes sur les autres à partir d'un substrat solide tel qu'un électrolyte solide, les différentes couches étant adaptées pour permettre le passage d'espèces réactives à travers l'épaisseur de cette électrode, et comprenant une première couche en contact avec ledit substrat solide et une dernière couche présentant une surface libre externe destinée à être placée en contact avec un gaz, notamment avec une source d'oxygène gazeux telle que l'air ambiant. Une telle électrode à gaz -notamment à air- est en particulier applicable pour former une électrode -notamment la cathode- d'une cellule électrolytique, notamment une cellule électrochimique à électrolyte solide (dite SOEC), et en particulier une cellule de pile à combustible à oxyde solide (dite SOFC). Elle est également applicable dans la réalisation d'une membrane électrochimique.

Les piles à combustible sont des dispositifs de production d'énergie extrêmement prometteurs, mais dont l'optimisation technologique reste à réaliser pour permettre leur diffusion à une grande échelle, notamment dans des applications pour le grand public, en particulier dans le domaine des transports ou des locaux d'habitation ou industriels. L'un des problèmes qui se pose avec ces dispositifs est en particulier celui de la réalisation d'électrodes performantes à des températures raisonnables (typiquement inférieures à 800° C), stables dans le temps et présentant une résistance de polarisation aussi faible que possible, en tout cas suffisamment faible pour permettre l'obtention d'un rendement électrique acceptable. De surcroît, cet objectif doit être atteint avec l'utilisation de techniques de fabrication compatibles, en terme de rentabilité et de faisabilité, avec une exploitation à l'échelle industrielle.

C'est pourquoi ces piles à combustible, et en particulier les électrodes à gaz qui les constituent, ont fait récemment l'objet de nombreuses recherches.

Par exemple, il a déjà été proposé des solutions visant à améliorer l'interface entre l'électrode à air et l'électrolyte et/ou pour prendre en compte les différences de composition et de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux constitutifs de l'électrolyte et de l'électrode.

5 Les matériaux les plus communément envisagés pour réaliser une telle électrode à air sont des céramiques poreuses à base d'oxyde de structure pérovskite, par exemple les manganites de lanthane dopés au strontium LSM. L'électrolyte solide est une céramique dense, généralement à base d'oxyde de structure fluorine, et l'anode est un composite céramique-métal poreux, en  
10 général constitué d'une céramique du même matériau que celui formant l'électrolyte solide, dans laquelle un métal a été dispersé, par exemple du nickel .

Par ailleurs, WO 2005/099003 décrit un nouveau matériau oxyde pouvant être avantageusement utilisé pour réaliser une électrode à gaz, notamment une électrode à air formant la cathode d'une pile à combustible.

15 Néanmoins, malgré toutes ces recherches, aucune solution n'a encore été proposée permettant d'obtenir des valeurs de résistance de polarisation et de durée de vie acceptables, notamment avec un domaine de température de fonctionnement compris entre 400° C et 800° C.

L'invention vise donc à résoudre ce problème en proposant  
20 une électrode à gaz présentant une résistance de polarisation et une durée de vie améliorées, notamment pour une gamme de températures de fonctionnement comprises entre 400° C et 800° C.

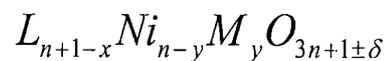
Plus particulièrement, l'invention vise à proposer une telle électrode à gaz dont les coûts et les techniques de fabrication sont compatibles  
25 avec une exploitation à l'échelle industrielle.

L'invention vise également à proposer un procédé de fabrication d'une telle électrode, ainsi qu'une cellule électrochimique incorporant une telle électrode, et présentant les mêmes avantages.

A cet effet, l'invention concerne une électrode à gaz  
30 comprenant une pluralité de couches empilées les unes sur les autres à partir d'un

substrat solide tel qu'un électrolyte solide, les différentes couches étant adaptées pour permettre le passage d'espèces réactives à travers l'épaisseur de cette électrode, et comprenant une première couche en contact avec ledit substrat solide et une dernière couche présentant une surface libre externe destinée à être placée  
 5 en contact avec un gaz, chacune desdites couches étant constituée d'au moins un oxyde mixte, caractérisée en ce que :

- chacune desdites couches est constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe formé des phases de Ruddlesden-Popper et des pérovskites, et  
 10 répondant à la formule générale (I) suivante :



où L est un élément choisi dans le groupe des terres rares, Ni représente le nickel, M est un métal de transition,  $n$  est un nombre entier non nul,  $x$ ,  $y$  et  $\delta$  sont des nombres réels satisfaisant les relations suivantes :

$$15 \quad \begin{aligned} 0 &\leq x < n+1 \\ 0 &\leq y < n \\ 0 &\leq \delta \leq 0,25, \end{aligned}$$

- la microstructure de ladite première couche est différente de la microstructure de ladite dernière couche,
- 20 - la porosité des différentes couches augmente depuis ladite première couche dont la porosité est la plus faible jusqu'à ladite dernière couche dont la porosité est la plus importante,
- les différentes couches empilées les unes sur les autres forment un réseau de matière solide interconnectée entre la surface libre externe de la dernière  
 25 couche et le substrat solide, en présentant une épaisseur totale supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Une électrode selon l'invention se distingue ainsi de l'état de la technique en particulier par le choix des matériaux constitutifs des couches qui la constituent. Les inventeurs ont en effet constaté que cette famille spécifique de

matériaux permet en pratique d'obtenir des résultats étonnamment supérieurs aux autres matériaux plus ou moins similaires envisagés jusqu'à présent dans le cadre de la réalisation d'une électrode à gaz, et ce sans qu'aucune explication scientifique précise ne puisse être donnée à ces résultats surprenants.

5 En outre, une électrode selon l'invention se distingue également par le fait que les différentes couches qui la constituent présentent une microstructure hétérogène, c'est-à-dire qui varie d'une couche à l'autre. En particulier, avantageusement et selon l'invention, la microstructure de la première  
10 couche est différente de celle de la couche superposée au contact de cette première couche. Cette différence de microstructures provient notamment du fait que les couches sont réalisées par des procédés de dépôts distincts, avec des matériaux qui, bien qu'appartenant à la même famille (formule (I) mentionnée ci-dessus), sont différents (notamment du fait de proportions différentes pour les différents éléments constitutifs du matériau), et avec des paramètres également  
15 distincts en termes d'épaisseur, de tailles des grains de matériau déposé, de tailles des pores... En particulier, dans une électrode selon l'invention, la première couche présente avantageusement des caractéristiques macroscopiques qui se situent à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire avec des dimensions comprises entre 1 nm et 1000 nm), tandis que la dernière couche, et plus particulièrement toutes  
20 les couches superposées à la première couche, présentent des caractéristiques macroscopiques qui se situent à l'échelle micrométrique (c'est-à-dire avec des dimensions comprises entre 1  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ ). En particulier, dans une électrode selon l'invention, la microstructure des différentes couches est telle que la porosité augmente depuis la première couche jusqu'à la dernière couche. Malgré  
25 cela, les différentes couches empilées forment un réseau de matière solide interconnectée entre la surface libre externe de la dernière couche et le substrat solide, de sorte que les espèces ioniques et les électrons peuvent circuler au contact de ce réseau en traversant l'épaisseur de l'électrode.

Cette combinaison de caractéristiques particulières permet  
30 d'obtenir des résultats inédits, notamment en termes de résistance de polarisation



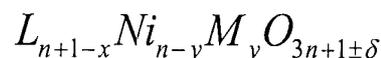
- elle comprend entre deux et cinq couches empilées sur le substrat solide, les différentes couches empilées présentant une épaisseur totale comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ ,
- ladite première couche présente une porosité inférieure à 10 % en volume,
- ladite dernière couche présente une porosité supérieure à 10 % et inférieure à 50 % en volume,
- elle présente une pluralité de couches superposées à ladite première couche en contact avec le substrat solide, et dont la porosité est croissante depuis ladite première couche jusqu'à ladite dernière couche,
- chacune desdites couches résulte d'au moins un dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine, un dépôt de sol chargé, et un dépôt sol-gel,
- au moins une couche intermédiaire entre ladite première couche dernière couche résulte d'au moins un dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine et un dépôt de sol chargé,
- ladite première couche résulte d'au moins un dépôt sol-gel,
- ladite dernière couche résulte d'au moins un dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine et un dépôt de sol chargé,
- parmi les différentes couches, ladite première couche présente la plus grande conductivité ionique,
- ladite première couche est formée d'un matériau dont la conductivité ionique est supérieure ou égale à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ,
- ladite dernière couche est formée d'un matériau dont la conductivité ionique est supérieure à  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , et dont la conductivité électronique est supérieure à  $50 \text{ S.cm}^{-1}$ .

L'invention s'étend à un procédé de fabrication d'une électrode selon l'invention. L'invention concerne ainsi un procédé de fabrication d'une électrode à gaz dans lequel on empile une pluralité de couches les unes sur les autres à partir d'un substrat solide tel qu'un électrolyte solide, les différentes

couches étant réalisées pour permettre le passage d'espèces réactives à travers l'épaisseur de cette électrode, et comprenant une première couche en contact avec ledit substrat solide et une dernière couche présentant une surface libre externe destinée à être placée en contact avec un gaz, chacune desdites couches étant

5 constituée d'au moins un oxyde mixte, caractérisé en ce que :

- on réalise chacune desdites couches de façon à ce qu'elle soit constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe formé des phases de Ruddlesden-Popper et des pérovskites, et répondant à la formule générale (I) suivante :



10 où L est un élément choisi dans le groupe des terres rares, Ni représente le nickel, M est un métal de transition,  $n$  est un nombre entier non nul,  $x$ ,  $y$  et  $\delta$  sont des nombres réels satisfaisant les relations suivantes :

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

15  $0 \leq \delta \leq 0,25,$

- on réalise ladite première couche selon un procédé de dépôt différent du procédé de dépôt avec lequel on réalise ladite dernière couche, de sorte que :

- la microstructure de ladite première couche est différente de la microstructure de ladite dernière couche,
- 20 • la porosité des différentes couches augmente depuis ladite première couche dont la porosité est la plus faible jusqu'à ladite dernière couche dont la porosité est la plus importante,

– on réalise les différentes couches empilées de telle façon qu'elles forment un réseau de matière solide interconnectée entre la surface libre externe de la dernière couche et le substrat solide, en présentant une épaisseur totale  
25 supérieure à  $1 \mu\text{m}$ .

Avantageusement dans un procédé selon l'invention, on réalise chacune des couches de l'électrode, notamment ladite première couche

et/ou ladite dernière couche, de façon à ce qu'elle soit conforme à tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus.

En particulier, avantageusement et selon l'invention, on réalise ladite première couche avec un procédé de dépôt différent du procédé de  
5 dépôt de la couche superposée au contact de cette première couche. On dépose ladite première couche sur le substrat solide par au moins un dépôt sol-gel dans lequel on mélange dans un solvant des espèces précurseurs destinées à former au moins un oxyde mixte, puis on mélange la suspension à une matrice polymère organique, puis on applique ce mélange sur le substrat solide, puis on soumet  
10 l'ensemble à un traitement thermique adapté pour entraîner la cristallisation de chaque oxyde mixte et la décomposition de la matrice polymère organique.

Également, avantageusement et selon l'invention, on applique ladite dernière couche en réalisant au moins un dépôt de barbotine dans lequel on réalise une barbotine contenant des particules solides d'au moins un  
15 oxyde mixte dispersées dans un milieu liquide, puis on applique cette barbotine sous forme d'au moins une couche, puis on soumet l'ensemble à un traitement adapté pour entraîner l'évacuation du milieu liquide. Ainsi, dans cette variante de l'invention, on applique ladite dernière couche par un dépôt de barbotine.

En variante, on peut aussi appliquer ladite dernière couche  
20 par un dépôt de sol chargé. Pour ce faire, avantageusement et selon l'invention on applique ladite dernière couche en réalisant au moins un dépôt de sol chargé dans lequel on réalise une suspension contenant des particules solides dispersées dans un milieu liquide contenant des précurseurs d'espèces destinées à former au moins un oxyde mixte, puis on applique cette suspension sous forme d'au moins une  
25 couche, puis on soumet l'ensemble à un traitement adapté pour entraîner le dépôt et la cristallisation des oxydes mixtes et l'évacuation de la phase liquide.

Avantageusement et selon l'invention, on applique chaque couche intermédiaire entre ladite première couche et ladite dernière en réalisant au moins un dépôt de barbotine et/ou au moins un dépôt de sol chargé comme  
30 indiqué ci-dessus. De préférence, on applique chaque couche superposée à ladite

première couche jusqu'à la dernière couche en utilisant le même procédé de dépôt (barbotine ou sol chargé).

Par ailleurs, avantageusement et selon l'invention, le substrat solide est un électrolyte solide étanche aux gaz (non poreux), choisi dans le groupe constitué des céramiques conductrices des anions  $O^{2-}$  et des céramiques conductrices des protons.

Les oxydes mixtes répondant à la formule (I) comprennent en particulier les phases de la série de Ruddlesden-Popper ( $L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ), ainsi que des pérovskites ( $LNiO_3$ ). Les phases de Ruddlesden-Popper sont bien connues (cf. par exemple la publication M. Greenblatt «*Ruddlesden-Popper nickelates  $L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  : structure and properties*», Current opinion in Solid State & Materials Science, 2 (1997) p. 174-183) et ont fait l'objet d'études concernant notamment leurs propriétés magnétiques et électriques. Il a été également envisagé d'utiliser certains de ces oxydes mixtes à titre d'électrode poreuse (cf. par exemple la publication F. Mauvy *et al* «*Oxygen reduction on porous  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  electrodes* », Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2669-2672).

Les inventeurs ont maintenant constaté avec surprise que l'utilisation de tels oxydes mixtes choisis dans le groupe formé des phases de Ruddlesden-Popper et des pérovskites, et conformes à la formule (I), permet en pratique de réaliser une électrode formée de différentes couches empilées comme indiqué ci-dessus, et ce par des procédés industriels simples et économiques, du type dépôt sol-gel et/ou dépôt de barbotine et/ou dépôt de sol chargé, tout en contrôlant précisément :

- la porosité et le gradient de porosité dans l'épaisseur de l'électrode,
- les propriétés de conduction ionique et électronique au sein de l'électrode, et donc ses performances électriques,
- les coefficients de dilatation thermique des différentes couches superposées pour les rendre compatibles les uns avec les autres,

et en évitant la formation de phases nuisibles, notamment par diffusion cationique, au cours de l'utilisation de l'électrode, à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

Une électrode conforme à l'invention présente des performances inattendues en terme de stabilité dans le temps et de résistance de polarisation. En particulier, une électrode selon l'invention peut présenter une résistance de polarisation de l'ordre de  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$ .

L'invention est en particulier avantageusement applicable pour la réalisation d'une électrode à gaz d'une cellule électrochimique. En conséquence, l'invention s'étend à une cellule électrochimique comprenant au moins une électrode à gaz selon l'invention. Plus particulièrement, l'invention s'étend à une cellule électrochimique de pile à combustible caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte solide portant une cathode formée d'une électrode à air conforme à l'invention.

Dans une cellule électrochimique selon l'invention, l'électrode à gaz présente une forme globalement plane, ou une forme globalement cylindrique -notamment cylindrique de révolution-, ou toute autre forme.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lumière de la description suivante qui se réfère aux exemples donnés ci-après et aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est un schéma illustrant en coupe une électrode à gaz conforme à un premier exemple de réalisation de l'invention,
- la figure 2 est un schéma illustrant en coupe une électrode à gaz conforme à un deuxième exemple de réalisation de l'invention,
- la figure 3 est un schéma illustrant en coupe une électrode à gaz conforme à un troisième exemple de réalisation de l'invention,
- la figure 4 est un diagramme illustrant des valeurs de résistance de polarisation spécifique obtenues avec différents échantillons d'électrodes à gaz conformes à l'invention,

- les figures 5a, 5b, 5c, 5d sont des photographies illustrant à différents grossissements la structure d'une électrode à gaz selon un exemple de réalisation de l'invention.

Une électrode à gaz selon l'invention est constituée d'une pluralité de couches 2, 3, 4 superposées les unes sur les autres à partir d'un substrat solide 1 formé d'une céramique dense.

Chacune desdites couches 2, 3, 4 est constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe formé des phases de Ruddlesden-Popper et des pérovskites, et répondant à la formule générale (I) suivante :



où L est un élément choisi dans le groupe des terres rares, Ni représente le nickel, M est un métal de transition,  $n$  est un nombre entier non nul,  $x$ ,  $y$  et  $\delta$  sont des nombres réels satisfaisant les relations suivantes :

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25.$$

La structure cristallographique de ces matériaux qui peut aussi être représentée par (LO)  $(L_{n-x}Ni_{n-y}M_yO_3)_n$  est formée de  $n$  couches pérovskites d'octaèdres oxygénés  $Ni_{n-y}M_yO_6$ . Les atomes d'oxygène forment un feuillet dont la structure est de type NaCl. Le nombre  $n$  représente le nombre de couches pérovskites liées entre elles par le sommet des octaèdres, et  $\delta$  représente le nombre d'atomes d'oxygène interstitiels insérés dans la couche LO (cf. par exemple la publication M. Greenblatt «*Ruddlesden-Popper nickelates  $L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  : structure and properties*», Current opinion in Solid State & Materials Science, 2 (1997) p. 174-183).

Dans une électrode à gaz selon l'invention, la première couche 2 déposée au contact du substrat solide 1 est formée d'un film mince dont la microstructure présente des caractéristiques dimensionnelles qui se situent à l'échelle nanométrique.

La dernière couche 4, et de préférence chacune des couches 3, 4 superposées à cette première couche 2, est formée d'une couche plus épaisse réalisée avec un matériau appartenant à la famille mentionnée ci-dessus, mais qui est différente, en ce qui concerne sa microstructure, de la première couche 2. La

5 dernière couche 4, et de préférence chacune des couches 3, 4 superposées à cette première couche 2, est réalisée selon un procédé de dépôt différent, et de façon à présenter une microstructure dont les caractéristiques dimensionnelles se situent à l'échelle micrométrique.

De préférence, L est un élément choisi dans le groupe formé

10 de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, et Gd, et M est un métal de transition choisi dans le groupe formé de Fe, Co, et Mn.

Rien n'empêche cependant de faire varier la nature des éléments L et M d'une couche à l'autre au sein d'une même électrode conforme à l'invention. Néanmoins, avantageusement, dans une électrode selon l'invention,

15 les éléments L et M sont les mêmes pour toutes lesdites couches de l'électrode. Il en résulte en particulier une meilleure affinité chimique, une meilleure compatibilité thermo-mécanique et moins de problèmes liés aux phénomènes de diffusion des éléments constitutifs de l'électrode les uns dans les autres.

Le substrat solide 1 est un électrolyte solide dense, c'est-à-

20 dire non poreux et donc étanche aux gaz. Un tel électrolyte solide dense peut être choisi dans le groupe constitué des céramiques conductrices des anions  $O^{2-}$  et des céramiques conductrices des protons. Plus particulièrement, le substrat solide 1 est choisi parmi :

- Les matériaux conducteurs protoniques, et en particulier ceux présentant
- 25 l'une des structures suivantes :
- Structure perovskite  $AB_{1-x}M_xO_3$ :
    - Exemples:  $Ba(Zr, Yb)O_3$ ,  $Sr(Ce, Y)O_3$
  - Structure brownmillerite :  $A_2B_2O_5$ :
    - Exemple:  $Sr_2Gd_2O_5$
- 30 - Structure pyrochlore:  $A_2B_2O_7$

- Exemple:  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- Structure monazite:  $\text{LBO}_4$ 
  - Exemple:  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_4$
- Structure sesquioxide:
  - Exemple:  $\text{Er}_2\text{O}_3$  dopé
- 5 - Phosphate:  $\text{LPO}_4$ 
  - Exemple:  $\text{LaPO}_4$
- les matériaux conducteurs anioniques de l'oxygène, et en particulier ceux présentant l'une des structures suivantes :
- 10 - Structure perovskite  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ :
  - Exemple:  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$
- Structure brownmillerite  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ :
  - Exemple:  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$
- Structure fluorite  $\text{AO}_2$ :
  - Exemple: zircone yttrée :  $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_2$
- 15 - Structure apatite:  $\text{L}_{10}\text{M}_6\text{O}_{24}$ 
  - Exemple:  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$
- Structure Aurivillius  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_x)$ 
  - Exemples:  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{6.55}$  ,  $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$  ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
- 20 - Structure  $\text{L}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 
  - Exemple:  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
- Structure pyrochlore  $\text{L}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Dans les formules génériques des structures mentionnées ci-dessus, A désigne un élément alcalin ou alcalino-terreux, B et M désignent des métaux de transition appartenant aux groupes 3 à 14 de la classification périodique, et L désigne une terre rare.

La première couche 2 est réalisée de façon :

- à être constituée de particules solides élémentaires reliées en contact les unes avec les autres, la taille moyenne de ces particules élémentaires étant inférieure à 300 nm,

- et à présenter une épaisseur totale inférieure à 200 nm -typiquement de l'ordre de 50 nm- ; une porosité en volume inférieure à 10 % -typiquement comprise entre 1 % et 5 %- ; et une conductivité ionique supérieure ou égale à  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> -typiquement de l'ordre de  $5.10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> -.

5 Pour ce faire, on peut avantageusement utiliser un procédé de dépôt de type sol-gel. Dans un tel procédé, on mélange dans un milieu liquide neutre des précurseurs des espèces aptes à former au moins un oxyde mixte, puis on mélange cette suspension à une matrice polymère organique, puis on applique ce mélange sur le substrat solide, puis on soumet l'ensemble à un traitement

10 thermique adapté pour entraîner la cristallisation de chaque oxyde mixte et la décomposition de la matrice polymère organique. Avec un tel procédé, on peut en particulier ajuster la porosité de la couche obtenue en faisant varier la proportion de matrice polymère organique par rapport aux précurseurs inorganiques. Typiquement, le rapport molaire entre la quantité de matrice polymère organique

15 sur la quantité des précurseurs inorganiques est compris entre quatre et six. La concentration des précurseurs utilisés dans la suspension initiale permet par ailleurs de contrôler l'épaisseur totale de la couche formée. En pratique, ce procédé peut être mis en oeuvre par toute technique connue, de préférence selon la technique dite de revêtement par trempage («dip-coating») dans laquelle le

20 substrat solide est plongé dans le mélange liquide, puis extrait de ce mélange avec une vitesse contrôlée, puis soumis à un traitement thermique à haute température, généralement supérieure à 700°C.

En outre, pour réaliser cette première couche 2, on utilise de préférence un matériau constitué d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe

25 des phases de Ruddlesden-Popper répondant à la formule (I) avec  $n-x \neq 1$ . Plus particulièrement, on choisit ledit matériau de telle sorte que  $(n+1-x)/(n-y) < 2$ .

D'excellents résultats ont été obtenus avec une première couche 2 constituée d'un oxyde mixte de formule  $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$ , L étant choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd.

Au moins une autre couche différente 3, 4 est superposée à cette première couche 2. Le nombre de couches superposées peut être variable. Les inventeurs ont cependant constaté qu'à partir d'un nombre de couches superposées supérieur à cinq, les performances de l'électrode ne sont pas sensiblement améliorées. En conséquence, une électrode selon l'invention comprend avantageusement un nombre total de couches superposées sur le substrat solide compris entre deux et cinq.

Quoi qu'il en soit, les différentes couches 3, 4 superposées à la première couche 2 sont constituées d'un matériau correspondant à la même famille (formule (I)), de préférence avec des éléments L et M identiques dans toutes les couches de la même électrode, mais uniquement en faisant varier éventuellement les proportions des différents éléments dans la formule (I).

En outre, les différentes couches 3, 4 superposées à la première couche 2 présentent une microstructure différente de celle de la première couche 2. Cette variation de microstructures peut résulter en particulier de l'utilisation d'un procédé de dépôt différent. Les inventeurs ont en effet constaté que les matériaux répondant à la formule (I) peuvent être déposés selon différents procédés, et que le choix du procédé utilisé pour le dépôt permet de faire varier la microstructure et en particulier la porosité et les propriétés de conduction électronique et ionique de chaque couche déposée.

En particulier, la dernière couche 4 de l'électrode qui vient au contact du gaz, notamment de l'air, est réalisée de façon à être constituée de particules solides élémentaires formant entre elles des pores ouverts et constituant un réseau interconnecté de matière solide à travers toute son épaisseur, ces particules solides élémentaires étant reliées en contact les unes avec les autres avec une taille moyenne des particules élémentaires comprise entre 100 nm et 5  $\mu\text{m}$  -typiquement de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ -.

L'épaisseur de la dernière couche 4 est avantageusement comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ .

De même, l'épaisseur de chaque couche intermédiaire 3 superposée à la première couche 2 est avantageusement comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur des différentes couches de l'électrode, et en particulier de la dernière couche 4 et de chaque couche intermédiaire 3 superposée à la première couche 2, est ajustée de façon à obtenir une épaisseur totale de l'électrode appropriée.

Cette épaisseur totale de l'électrode doit être suffisante d'une part pour permettre une activité électrocatalytique suffisante (cette activité dépendant de la quantité de matière au contact de laquelle les espèces réactives peuvent venir), d'autre part pour présenter une bonne tenue thermomécanique et éviter les courts-circuits en fonctionnement. Pour ce faire, l'épaisseur totale de l'électrode est supérieure à 1  $\mu\text{m}$ , et de préférence supérieure à 5  $\mu\text{m}$ . A l'inverse, l'épaisseur totale de l'électrode doit être aussi faible que possible pour présenter une résistivité qui n'est pas trop élevée et pour limiter les coûts de fabrication.

L'invention permet de satisfaire à l'ensemble de ces conditions, avec une électrode dont l'épaisseur est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ .

Ainsi, l'épaisseur totale de l'électrode selon l'invention est de préférence comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ .

La porosité en volume de la dernière couche 4 est comprise entre 10 % et 50 % -typiquement de l'ordre de 30 %- . La dernière couche 4 est par ailleurs réalisée de façon à présenter une conductivité ionique supérieure à  $10^{-4}$   $\text{S.cm}^{-1}$ , et une conductivité électronique supérieure à 50  $\text{S.cm}^{-1}$ .

Pour obtenir de telles caractéristiques structurales, on peut en particulier réaliser la dernière couche 4 par un dépôt de barbotine, c'est-à-dire en réalisant une barbotine contenant des particules d'oxyde(s) mixte(s) dispersées en suspension dans un milieu liquide, en appliquant cette barbotine sous forme d'une couche, puis en soumettant l'ensemble à un traitement -notamment un traitement thermique- adapté pour entraîner l'évacuation du milieu liquide. Un tel dépôt de suspension chargée en particules d'oxyde(s) mixte(s) peut être réalisé en

pratique selon différentes techniques connues en elles-mêmes, par exemple le revêtement par trempage («dip-coating»), le revêtement en rotation («spin-coating»), le coulage en bande,...

Le milieu liquide utilisé pour réaliser la barbotine peut être  
5 un solvant aqueux ou un solvant organique (par exemple choisi parmi un alcool, une cétone,...). Les particules solides de chaque oxyde mixte peuvent être elles-mêmes obtenues par voie sol-gel, en préparant une suspension de sels des espèces précurseurs dans un solvant, en ajoutant une matrice polymère organique dans  
10 cette suspension, puis en soumettant l'ensemble à un traitement thermique à une température comprise entre 700° C et 1000° C. Le choix de la température permet en particulier d'influencer la taille des particules d'oxyde(s) obtenues.

Les particules obtenues sont dispersées dans le solvant liquide pour former la barbotine. Avantagement, on ajoute également une certaine proportion minoritaire d'au moins un agent porogène, par exemple choisi  
15 parmi l'amidon, le carbone, un composé fluorocarboné (par exemple PTFE)... Un tel agent porogène inerte est également éliminé lors de la phase subséquente de traitement thermique.

Le traitement d'élimination du milieu liquide de la suspension peut être une calcination haute température, typiquement de l'ordre de  
20 1000° C. Rien n'empêche également, en variante ou en combinaison, d'employer tout autre traitement d'élimination, par exemple par évaporation.

On obtient une couche 4 homogène adhérente non fissurée présentant une épaisseur de l'ordre de plusieurs microns.

Il est à noter également qu'en variante, la dernière couche 4  
25 peut être formée non pas par un dépôt de barbotine, mais par un dépôt dit dépôt de sol chargé. Un dépôt de sol chargé diffère d'un dépôt de barbotine en ce que le milieu liquide contient à la fois des particules solides d'oxyde(s) mixte(s) et des particules d'espèces précurseurs d'oxyde(s) mixte(s), c'est-à-dire en pratique des particules de sels métalliques, comme dans un dépôt de type sol-gel. Un dépôt de

sol chargé diffère également d'un dépôt sol-gel en ce qu'on n'ajoute pas de matrice polymère organique à la suspension liquide.

D'excellents résultats ont été obtenus avec une dernière couche 4 constituée d'un oxyde mixte choisi dans le groupe formé de  $LNiO_3$ ,  
5  $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ,  $L_3Ni_2O_{7-\delta}$ , et  $L_4Ni_3O_{10-\delta}$ , L étant choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd.

Au moins une couche intermédiaire 3 peut-être interposée entre ladite première couche 2 et ladite dernière couche 4. Une telle couche intermédiaire 3 présente des caractéristiques intermédiaires entre celles de la  
10 première couche 2 et celles de la dernière couche 4, notamment en ce qui concerne sa porosité et ses propriétés de conduction ionique et de conduction électronique. En particulier, la porosité des différentes couches est croissante depuis celle de la première couche 2 jusqu'à celle de la dernière couche 4. En outre, la première couche 2 présente la plus grande conductivité ionique, et la  
15 conductivité ionique est décroissante depuis celle de la première couche 2 jusqu'à celle de la dernière couche 4. À l'inverse, la première couche 2 présente la plus faible conductivité électronique, et la conductivité électronique est croissante depuis celle de la première couche 2 jusqu'à celle de la dernière couche 4.

De préférence, chaque couche intermédiaire 3 résulte d'un  
20 dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine et un dépôt de sol chargé, c'est-à-dire est réalisé selon un procédé de dépôt similaire à celui de la dernière couche 4. Ainsi, la microstructure de chaque couche intermédiaire 3 est similaire à celle de la dernière couche 4, et donc différente de celle de la première couche 2.

Une électrode à gaz selon l'invention présente donc un  
25 gradient de microstructure, de porosité et de composition à travers son épaisseur, depuis le substrat solide 1, jusqu'à sa surface externe libre destinée à être placée au contact d'un gaz.

Une telle électrode à gaz selon l'invention peut faire office de cathode pour une cellule électrochimique formant une pile à combustible à  
30 oxyde solide, apte à convertir de l'énergie chimique en énergie électrique à une

température de fonctionnement comprise entre 600 °C et 800 °C. Dans la cathode placée au contact de l'air, l'oxygène gazeux est réduit en anions  $O^{2-}$  qui diffusent à travers l'électrolyte pour réagir avec l'hydrogène issu de l'anode disposée sur une face opposée du substrat électrolytique. Une telle anode peut être formée d'un composite de céramique-métal (couramment désigné « cermet ») poreux, par exemple une céramique similaire à celle constituant l'électrolyte solide, mais dans laquelle un métal a été dispersé, par exemple du nickel métallique.

Exemples :

On a réalisé six échantillons d'électrodes conformes à l'invention, référencés ci-après respectivement [1], [2], [3], [4], [5] et [6].

Le protocole expérimental de préparation de ces échantillons est le suivant.

Échantillon [1]:

Préparation par dépôt sol-gel de la première couche 2 :

La première couche 2 est réalisée par trempage-retrait (« dip-coating ») d'un substrat 1 formé d'une pastille de zircone yttrée (YSZ) poli de 1 cm de diamètre, avec une vitesse contrôlée (3 cm/min) dans un sol polymère.

Le sol est préparé à partir du protocole décrit par US3330697 (Péchini), et résulte du mélange de précurseurs des oxydes, de type nitrate de nickel et nitrate de lanthane, introduits dans les proportions stoechiométriques. Pour cet échantillon, les précurseurs sont introduits avec un rapport cationique  $La^{3+}/Ni^{2+}$  égal à 1,98 ce qui permet de former après recuit du sol l'oxyde  $La_{1,98}NiO_{4+\delta}$ .

Des agents organiques sont également ajoutés, notamment de l'acétylacétone, de l'hexaméthylénetétramine, et de l'acide acétique. Après chauffage du sol à 70°C pendant une dizaine de minutes de manière à obtenir une viscosité adéquate (de l'ordre de 30 mPa.s), le dépôt est réalisé.

Le film de sol est ensuite calciné sous air à 700°C pendant 2h00, avec une montée en température lente (50°C/h), afin d'éliminer les composés organiques et procéder à la cristallisation de l'oxyde.

Préparation par dépôt de barbotine de la couche intermédiaire 3 :

La couche intermédiaire 3 est réalisée par trempage-retrait (« dip-coating » ) du substrat 1 YSZ recouvert par la première couche 2 cristallisée, avec une vitesse contrôlée (3 cm/min) dans une suspension.

La suspension est préparée à partir de la dispersion d'une poudre céramique de l'oxyde  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  dans un milieu organique ou aqueux. Ledit milieu peut contenir différents surfactants, tels qu'un agent dispersant, un agent de liaison et un agent plastifiant. Par ailleurs, la suspension peut également contenir un agent porogène. La poudre céramique est obtenue par calcination sous air des sols polymères, à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h. La suspension est homogénéisée, par exemple grâce à l'utilisation d'ultrasons.

La couche obtenue est ensuite calcinée sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h. Pour augmenter l'épaisseur de cette couche poreuse, plusieurs dépôts peuvent être réalisés et/ou la charge en particules céramiques peut être augmentée.

Préparation par dépôt de barbotine de la dernière couche 4 :

La dernière couche 4 est préparée de la même façon que la couche intermédiaire 3, mais avec une poudre dont la composition est  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Échantillon [2] :

La première couche 2 de cet échantillon est réalisée comme indiqué ci-dessus pour l'échantillon [1], mais avec un rapport cationique  $\text{La}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  égal à 1,33 qui permet de former après recuit du sol l'oxyde  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .

La couche intermédiaire 3 est préparée comme décrit ci-dessus dans le cas de l'échantillon [1].

La dernière couche 4 est préparée par dépôt de barbotine comme décrit ci-dessus dans le cas de l'échantillon [1], avec une poudre dont la composition est  $\text{LaNiO}_3$ . Pour obtenir des grains de diamètre supérieur au micron, la poudre est recuite sous air à une température supérieure à la température de

calcination des sols, par exemple 1200°C, et/ou pendant une durée de palier en température supérieure à 2h, par exemple 10h.

Échantillon [3] :

La première couche 2 est préparée comme décrit ci-dessus  
5 dans le cas de l'échantillon [1].

La couche intermédiaire 3 est préparée comme décrit ci-dessus dans le cas de l'échantillon [1], mais en utilisant une poudre dont la composition est  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

La dernière couche 4 est préparée comme décrit ci-dessus  
10 dans le cas de l'échantillon [2], mais avec une poudre dont la composition est  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .

Échantillon [4] :

La première couche 2 est réalisé par un dépôt sol-gel  
comme décrit ci-dessus dans le cas de l'échantillon [1], mais avec un mélange de  
15 nitrate de nickel et nitrate de néodyme introduits avec un rapport cationique  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  égal à 1,95.

Le rapport molaire total des cations  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'agent chélatant (l'acétylacétone) est fixé à 3. Le rapport molaire de l'acétylacétone sur l'hexaméthylénetétramine est fixé à 1.

20 Trois dépôts ont été réalisés avec, après chaque dépôt, une étape de calcination à 700°C.

La dernière couche 4 de cet échantillon [4] (qui ne comprend que deux couches 2, 4 empilées sur le substrat 1) est réalisée par un dépôt de barbotine, avec une poudre formée de 10 g de poudre de  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$   
25 dispersée dans 15 g de solvant. Le solvant est un mélange azéotropique d'éthylméthylcétone et d'éthanol (66/ 34 % volumique). La barbotine contient également 100 mg d'un dispersant commercial référencé C213 et 1 g de liant de type polyéthylène glycol. La dernière couche 4 poreuse est déposée sur la première couche 2 et l'échantillon est calciné sous air à 1000°C pendant 1h, avec

un palier court à 400°C. La vitesse de chauffe est de 1°C/min jusqu'à 400°, puis 5°C/min jusqu'à 1000°C.

Échantillon [5] :

La première couche 2 de cet échantillon est réalisée par un  
5 dépôt sol-gel comme décrit dans le cas de l'échantillon [4] avec un mélange de  
nitrate de nickel et nitrate de néodyme introduits avec un rapport cationique  
 $\text{La}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  égal à 1,98. Des agents organiques sont également ajoutés, tels que de  
l'acétylacétone, de l'hexaméthylénetétramine, et de l'acide acétique. Le rapport  
molaire total des cations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'agent chélatant (l'acétylacétone) est  
10 fixé à 3. Le rapport molaire de l'acétylacétone sur l'hexaméthylénetétramine est  
fixé à 1.

Le film de sol est ensuite calciné sous air à 700°C pendant  
2h00, avec une montée en température lente (50°C/h). Trois dépôts ont été  
réalisés avec, après chaque dépôt, une étape de calcination à 700°C avec une  
15 vitesse de montée en température de 100°C/h.

La deuxième et dernière couche 4 poreuse de cet  
échantillon est réalisée par un dépôt de barbotine constituée de 10 g de poudre  
d'oxyde mixte  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  dispersée dans 15 g de solvant. Le solvant est un  
mélange azéotropique d'éthylméthylcétone et d'éthanol (66/ 34 % volumique).  
20 La barbotine contient également 100 mg d'un dispersant commercial référencé  
C213 et 1 g de liant de type polyéthylène glycol. La couche 4 poreuse est déposée  
sur la première couche 2 et l'échantillon est calciné sous air à 1000°C pendant 1h,  
avec un palier court à 400°C. La vitesse de chauffe est de 1°C / min jusqu'à 400°,  
puis 5°C / min jusqu'à 1000°C.

25 Échantillon [6] :

La première couche 2 de cet échantillon est préparée  
comme décrit ci-dessus dans le cas de l'échantillon [4].

La deuxième et dernière couche 4 poreuse de cet  
échantillon est préparée par dépôt de barbotine comme décrit ci-dessus dans le  
30 cas de l'échantillon [6].

Le tableau ci-après exprime les principales caractéristiques des différents échantillons.

Les figures 1 à 3 sont des schémas illustrant la microstructure des électrodes conformes respectivement aux échantillons [1], [2] et [3].

Par ailleurs, on a réalisé des mesures d'impédance sur les échantillons [4] à [6]. La conductivité totale des demi-cellules formant les échantillons a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe, technique qui permet de séparer les contributions de l'électrolyte et de la réaction d'électrode (cette dernière étant liée au matériau constitutif de l'électrode et à l'architecture des différents dépôts). Les mesures ont été enregistrées par un impédancemètre Solartron ® 1260 et traitées par un logiciel Z-View®. L'amplitude de la tension alternative a été fixée à 50 mV. Les mesures ont été effectuées sous air atmosphérique pour des températures comprises entre 100°C et 800°C et pour des fréquences variant de 10<sup>6</sup> Hz à 10<sup>-2</sup> Hz ou 5.10<sup>-3</sup> Hz. La résistance de polarisation de la cathode est déterminée à partir de l'extrapolation sur l'axe des réels des contributions électriques apparentes aux moyennes et basses fréquences. Ces deux contributions sont généralement modélisables par deux demi-cercles adjacents ou superposés, en mode de représentation des diagrammes de Nyquist. La résistance de polarisation spécifique ASR dont la valeur est représentée figure 4 est déterminée par la formule :

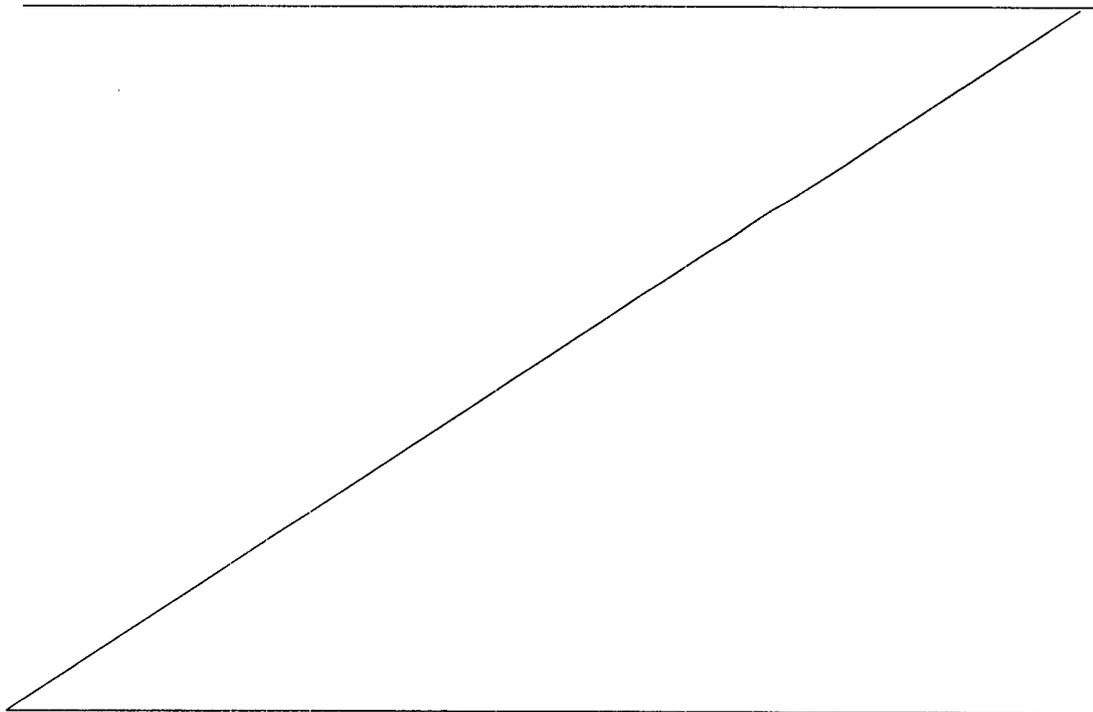
$$ASR = R_p.S/2$$

où S est l'aire macroscopique de la surface libre de l'électrode au contact de l'air.

Comme on le voit figure 4, les échantillons conformes à l'invention [4], [5], et [6] fonctionnent tous à 700°C, et même pour certains à une température plus faible, pouvant aller jusqu'à 650°C, et présentent tous une valeur de résistance de polarisation spécifique très satisfaisante, de l'ordre de 1Ω.cm<sup>2</sup> à 800°C.

De surcroît, on constate que les échantillons conformes à l'invention présentent une tenue chimique stable. Ce résultat s'appuie notamment sur des tests de réactivité réalisés à partir de la calcination à 800°C sous air pendant 3 semaines de mélange pulvérulent des oxydes YSZ, matériau d'électrolyte, et des oxydes mixtes de la formule I. Aucune phase parasite n'a été observée suite à cette expérimentation. Par ailleurs, des tests similaires ont été réalisés sur couches, et ont conduit aux mêmes résultats. Enfin, des études réalisées avec des matériaux d'électrolytes conducteurs de protons de type LBO<sub>4</sub>, ont conduit aux mêmes résultats. L'analyse des échantillons testés a été effectuée par diffraction des RX des mélanges pulvérulents et des surfaces des différentes couches, ainsi que par des études microscopiques couplées à des études par spectroscopie de dispersion électronique réalisées sur des coupes en tranches des cellules électrochimiques.

Ainsi, les différents échantillons conformes à l'invention sont largement compatibles avec une application dans une pile à combustible par exemple. Les matériaux constitutifs d'une électrode selon l'invention et les procédés de fabrication mis en oeuvre sont par ailleurs économiques, et peuvent être réalisés à l'échelle industrielle dans de bonnes conditions de rentabilité.



échantillon	figure 1	figure 2	figure 3	[4]	[5]	[6]
substrat solide	zircone yttriée	zircone yttriée	zircone yttriée	zircone yttriée	zircone yttriée	zircone yttriée
première couche	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	$\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$	$\text{La}_{1,98}\text{NiO}_4$	$\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$
procédé de dépôt	sol-gel	sol-gel	sol-gel	sol-gel	sol-gel	sol-gel
taille des grains	200 nm	200 nm	200 nm			
porosité	10%	10%	10%			
épaisseur	300 nm	300 nm	300 nm			
couche intermédiaire	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$			
procédé de dépôt	barbotine	barbotine	barbotine			
taille des grains	1 à 3 $\mu\text{m}$	1 à 3 $\mu\text{m}$	1 à 3 $\mu\text{m}$			
porosité	30%	30%	30%			
épaisseur	7 $\mu\text{m}$	7 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$			
dernière couche	$\text{LaNiO}_3$	$\text{LaNiO}_3$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_4$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$
procédé de dépôt	barbotine	barbotine	barbotine	barbotine		
taille des grains	1 à 3 $\mu\text{m}$	3 à 5 $\mu\text{m}$	3 à 5 $\mu\text{m}$			
porosité	40%	40%	40%			
épaisseur	7 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$			

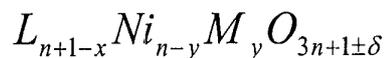
Les figures 5a, 5b, 5c, 5d représentent des photographies au microscope électronique de différentes parties de l'échantillon [4] conforme à l'invention.

Les figures 5a, 5b, 5c représentent l'interface entre la première couche 2 et la dernière couche 4 qui lui est superposée avec un grossissement variable (x 2000, x 5000, et x 10 000 respectivement). La figure 5d montre l'interface entre l'électrolyte 1 et la première couche 2. Comme on le voit, la première couche 2 est poreuse, mais moins poreuse que la dernière couche 4. On constate en outre que les différentes caractéristiques structurales mentionnées ci-dessus sont bien obtenues.

Il va de soi que l'invention peut faire l'objet de très nombreuses variantes de réalisation par rapport aux seuls modes de réalisation décrits et représentés sur les figures. En particulier, le nombre de couches peut varier. Pour chaque couche déposée, il est facile d'ajuster les caractéristiques de chaque étape de dépôt pour obtenir la porosité souhaitée et les propriétés de conduction ionique électronique appropriées.

## REVENDEICATIONS

- 1/ - Électrode à gaz comprenant une pluralité de couches (2, 3, 4) empilées les unes sur les autres à partir d'un substrat solide (1) tel qu'un électrolyte solide, les différentes couches (2, 3, 4) étant adaptées pour permettre le passage d'espèces réactives à travers l'épaisseur de cette électrode, et comprenant une première couche (2) en contact avec ledit substrat solide (1) et une dernière couche (4) présentant une surface libre externe destinée à être placée en contact avec un gaz, chacune desdites couches étant constituée d'au moins un oxyde mixte,
- 10 caractérisée en ce que :
- chacune desdites couches (2, 3, 4) est constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe formé des phases de Ruddlesden-Popper et des pérovskites, et répondant à la formule générale (I) suivante :



- 15 où L est un élément choisi dans le groupe des terres rares, Ni représente le nickel, M est un métal de transition,  $n$  est un nombre entier non nul,  $x$ ,  $y$  et  $\delta$  sont des nombres réels satisfaisant les relations suivantes :

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

20  $0 \leq \delta \leq 0,25,$

- la microstructure de ladite première couche (2) est différente de la microstructure de ladite dernière couche (4),
- la porosité des différentes couches (2, 3, 4) augmente depuis ladite première couche (2) dont la porosité est la plus faible jusqu'à ladite dernière couche (4) dont la porosité est la plus importante,
- 25 - les différentes couches (2, 3, 4) empilées les unes sur les autres forment un réseau de matière solide interconnectée entre la surface libre externe de la

dernière couche (4) et le substrat solide (1), en présentant une épaisseur totale supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

2/ - Électrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la microstructure de ladite première couche (2) est différente de la  
5 microstructure de la couche (3, 4) superposée au contact de cette première couche (2).

3/ - Électrode selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les éléments L et M sont les mêmes pour toutes lesdites couches (2, 3, 4) de l'électrode.

10 4/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que L est un élément choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, et Gd, et M est un métal de transition choisi dans le groupe formé de Fe, Co, et Mn.

15 5/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite première couche (2) est constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe des phases de Ruddlesden-Popper répondant à la formule (I) avec  $n-x \neq 1$ .

6/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que pour ladite première couche (2), on a  $(n+1-x)/(n-y) < 2$ .

20 7/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite première couche (2) est constituée d'un oxyde mixte de formule  $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$ , L étant choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd.

25 8/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite dernière couche (4) est constituée d'un oxyde mixte choisi dans le groupe formé de  $LNiO_3$ ,  $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ,  $L_3Ni_2O_{7-\delta}$ , et  $L_4Ni_3O_{10-\delta}$ , L étant choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd.

9/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite première couche (2) est constituée de particules

solides élémentaires reliées en contact les unes avec les autres, la taille moyenne de ces particules élémentaires étant inférieure à 300 nm.

10/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite première couche (2) est inférieure à 5 200 nm -notamment de l'ordre de 50 nm-.

11/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ladite dernière couche (4) est constituée de particules solides élémentaires formant entre elles des pores ouverts et constituant un réseau interconnecté de matière solide à travers toute son épaisseur.

10 12/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite dernière couche (4) est constituée de particules solides élémentaires reliées en contact les unes avec les autres, la taille moyenne de ces particules élémentaires étant comprise entre 100 nm et 5  $\mu$ m.

15 13/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend entre deux et cinq couches empilées sur le substrat solide, les différentes couches (2, 3, 4) empilées présentant une épaisseur totale comprise entre 1  $\mu$ m et 15  $\mu$ m.

20 14/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ladite première couche (2) présente une porosité inférieure à 10 % en volume.

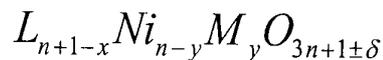
15/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ladite dernière couche (4) présente une porosité supérieure à 10 % et inférieure à 50 % en volume.

25 16/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'elle présente une pluralité de couches (3, 4) superposées à ladite première couche (2) en contact avec le substrat solide (1), et dont la porosité est croissante depuis ladite première couche (2) jusqu'à ladite dernière couche (4).

- 17/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que chacune desdites couches (2, 3, 4) résulte d'au moins un dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine, un dépôt de sol chargé, et un dépôt sol-gel.
- 5 18/ - Électrode selon les revendications 16 et 17, caractérisée en ce qu'au moins une couche intermédiaire (3) entre ladite première couche (2) et ladite dernière couche(4) résulte d'au moins un dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine et un dépôt de sol chargé.
- 10 19/ - Électrode selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisée en ce que ladite première couche (2) résulte d'au moins un dépôt sol-gel.
- 20/ - Électrode selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que ladite dernière couche (4) résulte d'au moins un dépôt choisi parmi un dépôt de barbotine et un dépôt de sol chargé.
- 15 21/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que parmi les différentes couches (2, 3, 4), ladite première couche (2) présente la plus grande conductivité ionique.
- 22/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisée en ce que ladite première couche (2) est formée d'un matériau dont la  
20 conductivité ionique est supérieure ou égale à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .
- 23/ - Électrode selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisée en ce que ladite dernière couche (4) est formée d'un matériau dont la conductivité ionique est supérieure à  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , et dont la conductivité électronique est supérieure à  $50 \text{ S.cm}^{-1}$ .
- 25 24/ - Procédé de fabrication d'une électrode à gaz dans lequel on empile une pluralité de couches les unes sur les autres à partir d'un substrat solide (1) tel qu'un électrolyte solide, les différentes couches (2, 3, 4) étant réalisées pour permettre le passage d'espèces réactives à travers l'épaisseur de cette électrode, et comprenant une première couche (2) en contact avec ledit

substrat solide (1) et une dernière couche (4) présentant une surface libre externe destinée à être placée en contact avec un gaz, chacune desdites couches (2, 3, 4) étant constituée d'au moins un oxyde mixte, caractérisé en ce que :

- 5 – on réalise chacune desdites couches (2, 3, 4) de façon à ce qu'elle soit constituée d'au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe formé des phases de Ruddlesden-Popper et des pérovskites, et répondant à la formule générale (I) suivante :



- 10 où L est un élément choisi dans le groupe des terres rares, Ni représente le nickel, M est un métal de transition,  $n$  est un nombre entier non nul,  $x$ ,  $y$  et  $\delta$  sont des nombres réels satisfaisant les relations suivantes :

$$0 \leq x < n+1$$

$$0 \leq y < n$$

$$0 \leq \delta \leq 0,25,$$

- 15 – on réalise ladite première couche (2) selon un procédé de dépôt différent du procédé de dépôt avec lequel on réalise ladite dernière couche (4), de sorte que :

- 20 • la microstructure de ladite première couche (2) est différente de la microstructure de ladite dernière couche (4),
- la porosité des différentes couches (2, 3, 4) augmente depuis ladite première couche (2) dont la porosité est la plus faible jusqu'à ladite dernière couche (4) dont la porosité est la plus importante,

- on réalise les différentes couches (2, 3, 4) empilées de telle façon qu'elles forment un réseau de matière solide interconnectée entre la surface libre externe de la dernière couche (4) et le substrat solide (1), en présentant une
- 25 épaisseur totale supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

25/ - Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'on réalise ladite première couche (2) selon un procédé de dépôt différent du

procédé de dépôt de la couche (3, 4) superposée au contact de cette première couche.

26/ - Procédé selon l'une des revendications 24 ou 25, caractérisé en ce qu'on choisit des éléments L et M qui sont les mêmes pour  
5 toutes lesdites couches (2, 3, 4) de l'électrode.

27/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisé en ce qu'on choisit L dans le groupe formé de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, et Gd, et M dans le groupe formé de Fe, Co, et Mn.

28/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 27,  
10 caractérisé en ce qu'on réalise ladite première couche (2) sous forme d'un oxyde mixte de formule  $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$ , L étant choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd.

29/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 28, caractérisé en ce qu'on réalise ladite dernière couche (4) sous forme d'un oxyde mixte choisi dans le groupe formé de  $LNiO_3$ ,  $L_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ,  $L_3Ni_2O_{7-\delta}$ , et  
15  $L_4Ni_3O_{10-\delta}$ , L étant choisi dans le groupe formé de La, Pr, Nd.

30/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 29, caractérisé en ce qu'on dépose ladite première couche (2) sur le substrat solide par au moins un dépôt sol-gel dans lequel on mélange dans un solvant des espèces précurseurs destinées à former au moins un oxyde mixte, puis on mélange la  
20 suspension à une matrice polymère organique, puis on applique ce mélange sur le substrat solide, puis on soumet l'ensemble à un traitement thermique adapté pour entraîner la cristallisation de chaque oxyde mixte et la décomposition de la matrice polymère organique.

31/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 30, caractérisé en ce qu'on applique ladite dernière couche (4) en réalisant au moins  
25 un dépôt de barbotine dans lequel on réalise une barbotine contenant des particules solides d'au moins un oxyde mixte dispersées dans un milieu liquide, puis on applique cette barbotine sous forme d'au moins une couche, puis on

soumet l'ensemble à un traitement adapté pour entraîner l'évacuation du milieu liquide.

32/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 31, caractérisé en ce qu'on applique ladite dernière couche (4) en réalisant au moins  
5 un dépôt de sol chargé dans lequel on réalise une suspension contenant des particules solides dispersées dans une solution liquide de précurseurs d'espèces destinées à former au moins un oxyde mixte, puis on applique cette suspension sous forme d'au moins une couche, puis on soumet l'ensemble à un traitement adapté pour entraîner le dépôt et la cristallisation des oxydes mixtes et  
10 l'évacuation de la phase liquide.

33/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 32, caractérisé en ce qu'on dépose sur le substrat solide (1) entre deux et cinq couches (2, 3, 4), les différentes couches (2, 3, 4) empilées présentant une épaisseur totale comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ .

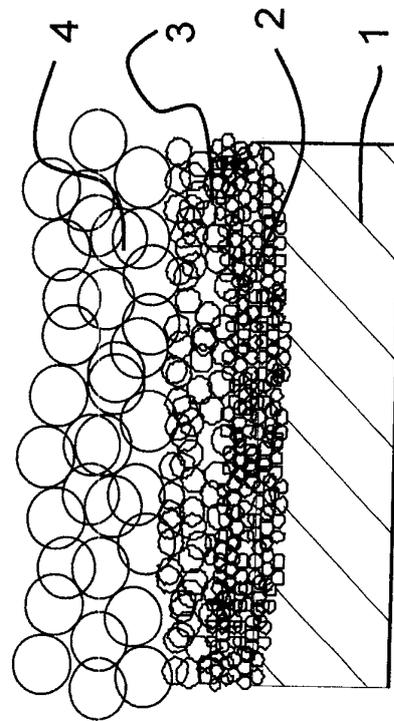
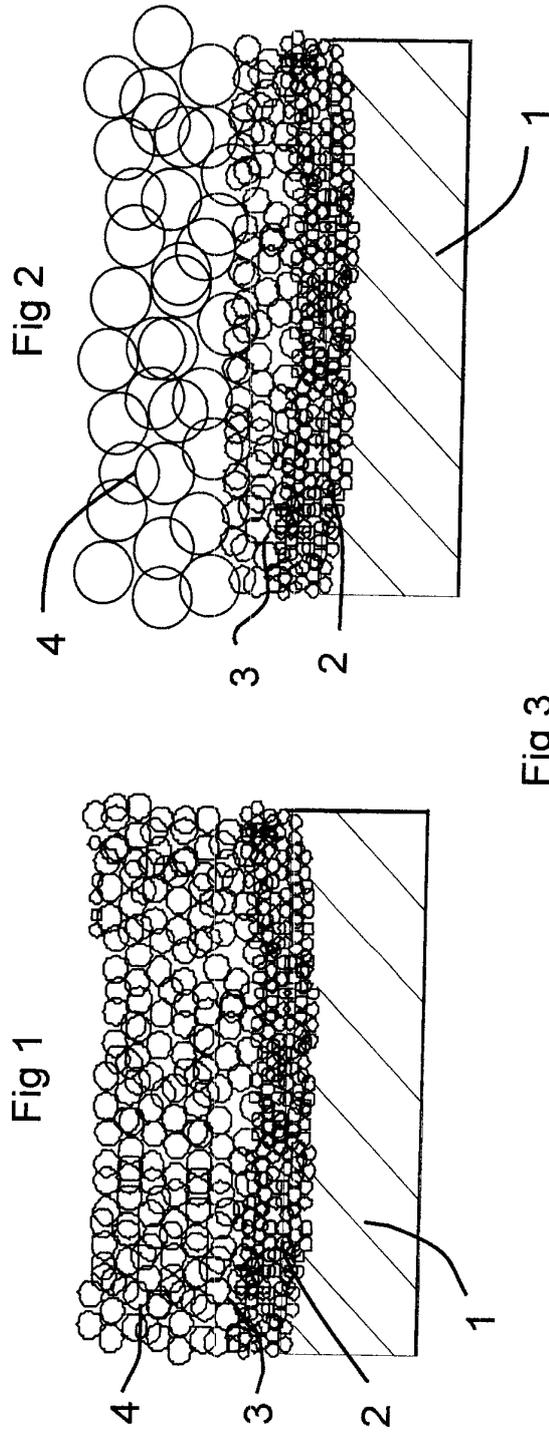
34/ - Procédé selon l'une des revendications 24 à 33, caractérisé en ce que le substrat solide (1) est un électrolyte solide étanche aux gaz choisi dans le groupe constitué des céramiques conductrices des anions  $\text{O}^{2-}$  et des céramiques conductrices des protons.

35/ - Cellule électrochimique comprenant au moins une  
20 électrode à gaz, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une électrode à gaz conforme à l'une des revendications 1 à 23.

36/ - Cellule électrochimique de pile à combustible, caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte solide portant une cathode formée d'une électrode à air conforme à l'une des revendications 1 à 23.

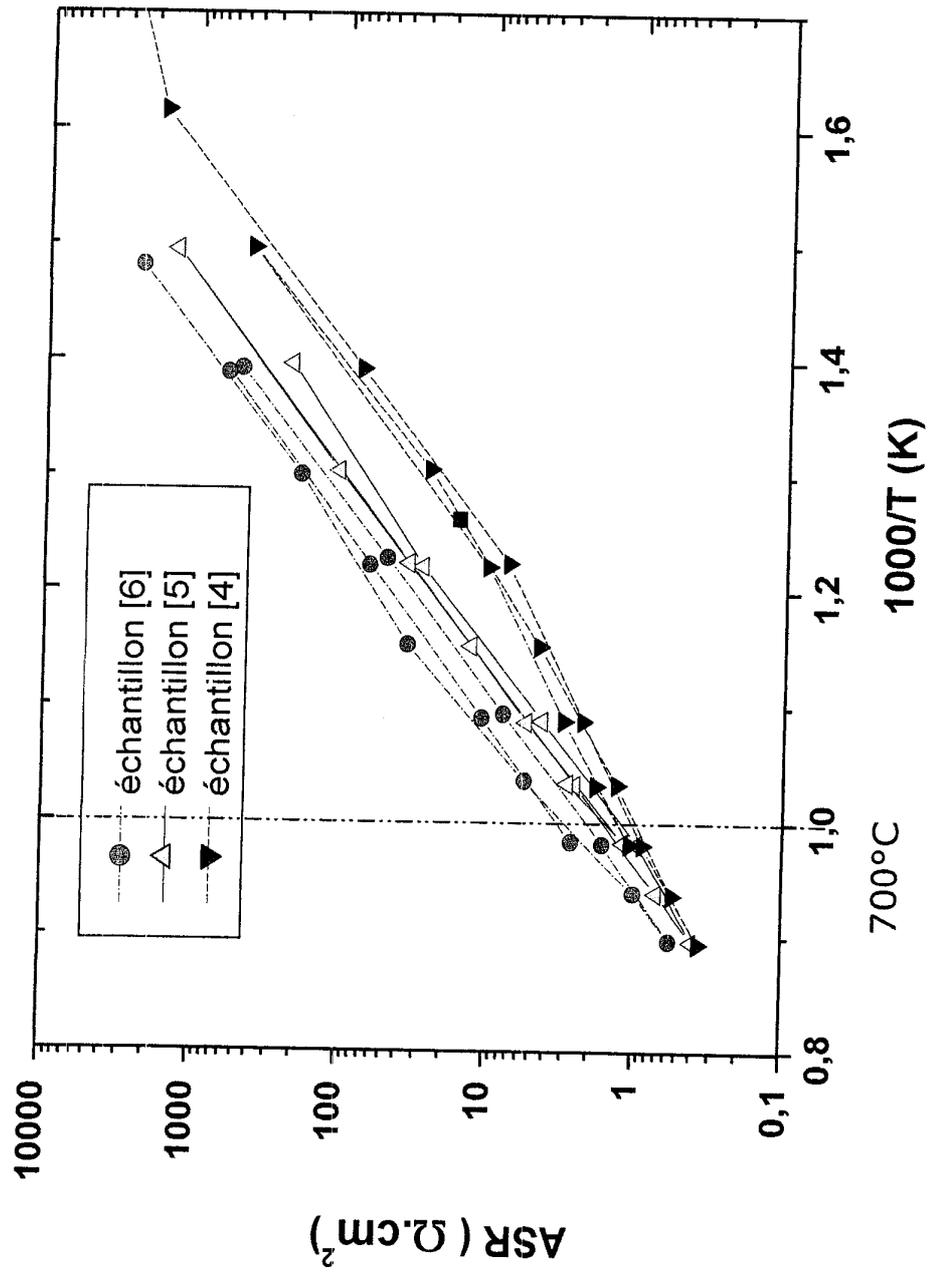
37/ - Cellule électrochimique selon l'une des  
25 revendications 35 ou 36, caractérisée en ce que l'électrode à gaz présente une forme globalement plane.

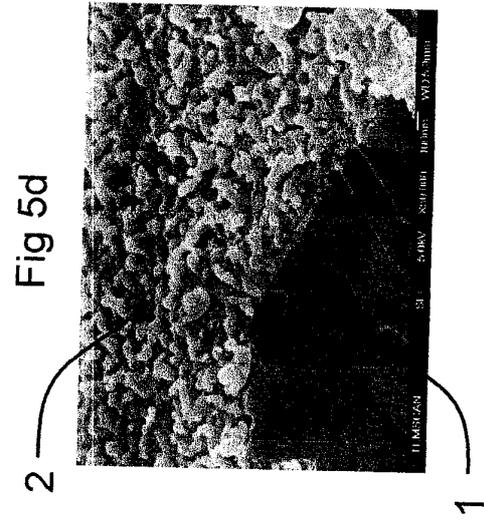
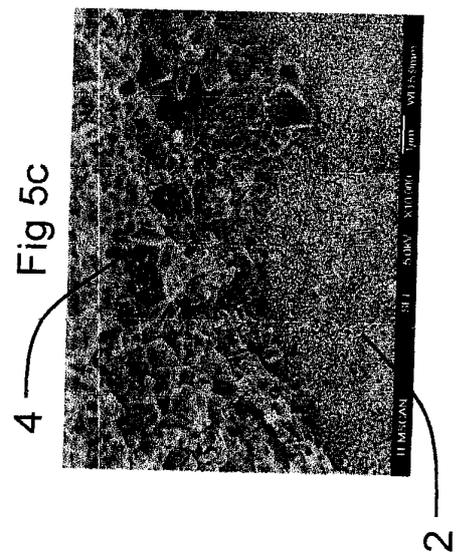
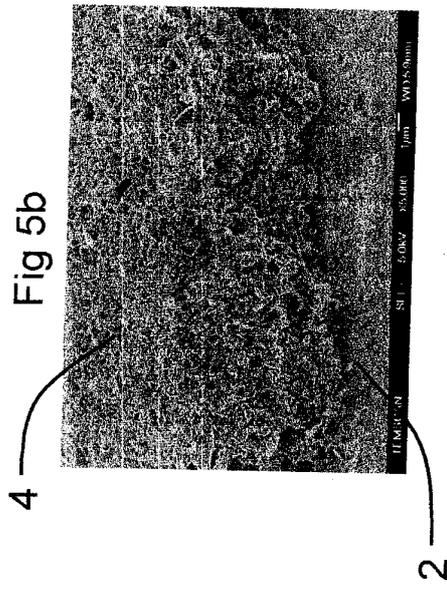
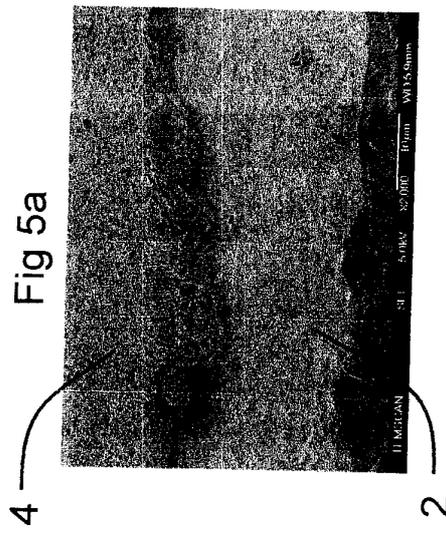
38/- Cellule électrochimique selon l'une des revendications 35 ou 36, caractérisée en ce qu'elle présente une forme globalement cylindrique -notamment cylindrique de révolution-.



2/3

Fig 4





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 689061  
FR 0611280

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 510 820 A2 (NGK INSULATORS LTD.) 28 octobre 1992 (1992-10-28)	1,2, 14-16, 24,25, 34-37	H01M4/90 H01M4/88
A	P. 2, lignes 33-53; P. 3, lignes 43-48 & Fig. 1; P. 3, ligne 54 - P. 4, ligne 13; Exemple; Revendications 1 & 5 -----	3-13, 17-23, 26-33,38	
A	DE 42 37 519 C1 (DORNIER GMBH) 31 mars 1994 (1994-03-31) P. 2, lignes 50-52; P. 2, ligne 61 - P. 3, ligne 4; P. 3, lignes 14-34; Exemple; Fig. 2; Revendications 1, 6 & 7 -----	1-38	
A	JP 2006 012764 A (DOWA MINING CO., LTD.) 12 janvier 2006 (2006-01-12) * abrégé *	1-38	
A	JP 2005 183279 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 7 juillet 2005 (2005-07-07) * abrégé *	1-38	
D,A	WO 2005/099003 A (ELECTRICITE DE FRANCE; C.N.R.S.) 20 octobre 2005 (2005-10-20) P. 3, ligne 19 - P. 4, ligne 16; Exemples; Revendications 1 & 8-10 -----	1-38	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C01G C01F
D,A	F. MAUVY ET AL.: "Oxygen reduction on porous Ln <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> +delta electrodes" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, no. 12, 2005, pages 2669-2672, XP004934339 ISSN: 0955-2219 * le document en entier *	1-38	
A	WO 99/33134 A (SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORP.) 1 juillet 1999 (1999-07-01) P. 3, ligne 20 - P. 4, ligne 27; Exemple; Table 1; Revendications 1, 12, 25 & 27 -----	1-38	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2007		Masson, Jean-Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0611280 FA 689061**

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 11-07-2007

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
EP 0510820 A2	28-10-1992	CA 2064263 A1	29-09-1992
		DE 69207637 D1	29-02-1996
		DE 69207637 T2	19-09-1996
		JP 2017950 C	19-02-1996
		JP 4301369 A	23-10-1992
		JP 7048378 B	24-05-1995
		US 5308712 A	03-05-1994
DE 4237519 C1	31-03-1994	FR 2697947 A1	13-05-1994
		GB 2272328 A	11-05-1994
		JP 6220676 A	09-08-1994
		US 5417831 A	23-05-1995
JP 2006012764 A	12-01-2006	AUCUN	
JP 2005183279 A	07-07-2005	AUCUN	
WO 2005099003 A	20-10-2005	EP 1733444 A1	20-12-2006
		FR 2868211 A1	30-09-2005
WO 9933134 A	01-07-1999	CA 2315102 A1	01-07-1999
		EP 1040530 A1	04-10-2000
		JP 2001527277 T	25-12-2001
		TW 398098 B	11-07-2000