

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 938 270

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

②1 N° d'enregistrement national : 08 57664

⑤1 Int Cl⁸ : C 22 C 1/08 (2006.01), C 22 C 33/02, C 22 F 1/00,
C 25 B 9/02, H 01 M 8/02, 4/70, B 22 F 3/12, B 32 B 15/01, 5/22

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.11.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.05.10 Bulletin 10/19.

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) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR.

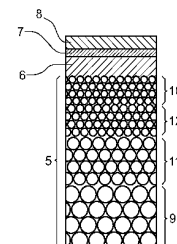
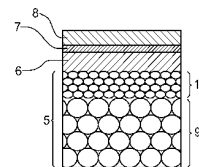
⑦2 Inventeur(s) : MOUGIN JULIE et PIETRI THOMAS.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 SUBSTRAT EN METAL OU ALLIAGE METALLIQUE POREUX, SON PROCEDE DE PREPARATION, ET
CELLULES D'EHT OU DE SOFC A METAL SUPPORT COMPRENANT CE SUBSTRAT.

⑤7 Substrat en métal ou alliage métallique poreux com-
prenant des particules d'au moins un métal ou alliage mé-
tallique liées par frittage, ledit substrat comprenant une
première surface principale et une seconde surface princi-
pale, et ledit substrat présentant un gradient de porosité de-
puis la première surface principale jusqu'à la seconde
surface principale.



FR 2 938 270 - A1



**SUBSTRAT EN MÉTAL OU ALLIAGE MÉTALLIQUE POREUX, SON
PROCÉDÉ DE PRÉPARATION, ET CELLULES D'EHT OU DE SOFC À
MÉTAL SUPPORT COMPRENANT CE SUBSTRAT**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un substrat en métal ou en alliage métallique poreux.

L'invention concerne en outre un procédé de
10 préparation de ce substrat par pressage-frittage.

L'invention a enfin trait à une cellule d'électrolyseur haute température (« EHT » ou « HTE » en langue anglaise) ou de pile à combustible haute température (« SOFC » ou « Solid Oxide Fuel Cell » en
15 langue anglaise), plus précisément une cellule d'électrolyseur haute température ou de pile à combustible haute température à métal support (« MSC » ou « Metal Supported Cell » en langue anglaise) comprenant ledit substrat.

20 Le domaine technique de l'invention peut ainsi être défini de manière générale comme celui des nouvelles technologies de l'énergie, plus particulièrement comme celui des électrolyseurs haute température et des piles à combustible haute
25 température et, encore plus précisément, comme celui des cellules des électrolyseurs haute température et des piles à combustible haute température à métal support.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La première génération de cellules d'électrolyseur haute température ou de piles à combustible haute température comprenait un support formé par l'électrolyte et était ainsi dénommée Cellule à électrolyte support (« ESC » ou « Electrolyte-Supported Cell » en langue anglaise). Une telle cellule à électrolyte support est représentée sur la figure 1 : l'électrode à oxygène O_2 (1) et l'électrode à hydrogène ou à eau (2) sont disposées de part et d'autre de l'électrolyte épais qui constitue le support (3).

La deuxième génération de cellules d'électrolyseur haute température ou de piles à combustible haute température comprenait un support formé par une électrode et était ainsi dénommée Cellule à anode support (« ASC » ou « Anode-Supported Cell » en langue anglaise) en terminologie « SOFC » ou Cellules à cathode support (« CSC » ou « Cathode-Supported Cell » en langue anglaise) en terminologie « EHT ». Une telle cellule à électrode support « ASC » ou « CSC » est représentée sur la figure 2 : l'électrolyte (3) et l'électrode à oxygène (1) sont disposés sur l'électrode épaisse à hydrogène ou à eau (2) qui sert de support.

La troisième génération de cellules d'électrolyseur haute température ou de piles à combustible haute température, à laquelle nous nous intéressons plus particulièrement dans la présente comprend un support métallique poreux et est donc dénommée Cellule à métal support (« MSC »). Une telle cellule à métal support peut se présenter selon deux

configurations qui sont respectivement représentées sur les figures 3A et 3B selon que l'électrode qui est placée au contact du support métallique poreux est l'électrode à hydrogène ou à eau (2) (figure 3A) ou bien l'électrode à oxygène (1) (figure 3B). Plus de détails sur ces divers types de « EHT » et de « SOFC » pourront être trouvés dans le document [1].

Les cellules à métal support représentées sur les figures 3A et 3B comportent quatre couches (dont une couche métallique et trois couches en céramique), à savoir :

- le support métallique poreux (4), généralement d'une épaisseur inférieure à 1 mm qui assure :
 - o le support mécanique de la cellule grâce à ses propriétés mécaniques et à son épaisseur,
 - o la distribution des gaz jusqu'à l'électrode en vue des réactions électrochimiques grâce à sa porosité,
 - o le collectage du courant grâce à sa nature métallique conductrice.
- l'électrode H_2/H_2O (2) qui est l'anode pour une SOFC, et la cathode pour un EHT. Grâce au support métallique (4) cette électrode peut être rendue plus mince, avec par exemple une épaisseur inférieure à 50 μm , sa tenue aux cycles redox est ainsi meilleure et son coût est moins élevé ;
- l'électrolyte (3), conducteur ionique pour les ions O^{2-} . L'électrolyte (3) peut être rendu plus mince, avec par exemple une épaisseur inférieure à

10 μm , sa température de fonctionnement peut ainsi être abaissée ;

- l'électrode à O_2 (1) qui est la cathode pour une SOFC, et l'anode pour un EHT. Cette électrode
5 (1) peut être rendue plus mince avec par exemple une épaisseur inférieure à 50 μm .

Dans les documents [2] et [3] sont mentionnés différents types de matériaux métalliques pour élaborer les supports métalliques poreux. Il
10 s'agit tout d'abord d'alliages métalliques produits par métallurgie classique, et ensuite d'alliages produits par métallurgie des poudres, qui sont présentés dans ces documents comme étant de meilleurs candidats pour réaliser le support métallique [2-3].

15 Sur ces supports sont déposées les couches céramiques (anode, électrolyte, cathode) par un procédé de dépôt plasma sous vide (« VPS », ou « Vacuum Plasma Spraying »), qui ne nécessite pas d'étape de frittage à haute température [2-3].

20 Le procédé pour réaliser le poreux n'est pas décrit dans ces documents, et une optimisation de la microstructure et de la porosité avec éventuellement un gradient de celle-ci, n'est pas non plus mentionnée.

Dans les documents [5] à [8] est décrit un
25 support métallique poreux. Deux options sont envisagées pour déposer ensuite les couches céramiques sur ce support :

- soit les couches céramiques sont déposées sur le support métallique « cru », c'est-à-
30 dire non fritté, et l'ensemble du support et des couches céramiques est ensuite cofritté à haute

température, mais sous atmosphère réductrice pour éviter une oxydation importante du support métallique ;

- soit les couches céramiques sont déposées sur le support métallique déjà fritté et sont
5 ensuite frittées indépendamment, ce qui doit être fait à plus basse température, sans doute pour éviter l'oxydation du métal et sa densification.

Les techniques de dépôt des couches céramiques sont majoritairement des techniques
10 classiques par voie humide telles que le coulage en bande ou la sérigraphie.

Le support métallique poreux peut, selon le document [4], être produit par coulage en bande [4].

Le document [8] fait état d'un support
15 métallique poreux tubulaire réalisé par pressage isostatique, sans doute parce que la géométrie tubulaire ne permet pas le coulage en bande.

Les documents [4] à [8] ne font pas mention d'une optimisation de la microstructure, ou de la
20 porosité avec éventuellement un gradient quelle que soit la technique utilisée.

Dans les documents [9], [10], et [11], on utilise un support métallique bi-zone qui est dense sur les côtés pour assurer l'étanchéité et percé au milieu
25 pour distribuer les gaz.

Les trous dans la partie centrale du support sont réalisés par usinage (photochimique [10] ou laser [11]). Les trous formés ont un diamètre de 10 à 30 μm . Le document [9] propose une structure alvéolée
30 pour cette partie poreuse du support.

Du fait de la technologie utilisée pour produire les trous, la taille des trous est identique, sans gradient, sur toute l'épaisseur du support métallique et il n'y a pas d'optimisation de la
5 microstructure.

Les couches céramiques sont, quant à elles, déposées par des techniques par voie humide.

La gamme de températures de fonctionnement visée dans les documents [9], [10], et [11] est
10 seulement de 500°C à 600°C.

Le document [12] concerne des cellules à métal support tubulaires. Il est simplement indiqué que le tube support en poreux métallique est produit par des « techniques à coût industrialisables », mais sans
15 plus d'informations.

Le document [13] fait mention de cellules à métal support dont les supports métalliques poreux sont constitués de plaques de métal (« Hastelloy ») de porosité 27,5% [13]. Il semblerait qu'il s'agisse
20 plutôt de plaques percées de trous du type de celles décrites dans les documents [9], [10], et [11].

Le document [14] a trait à des cellules à métal support tubulaires, dans lesquelles le support métallique est poreux avec une porosité entre 20 et
25 75%. Ce support métallique est préparé par un procédé par voie humide et il n'est pas question d'une optimisation de sa porosité, et encore moins d'un gradient de celle-ci.

Dans le document [15] est exposé un concept
30 appelé « bipolar plate-supported SOFC ». Une plaque métallique, qui agit comme interconnecteur (ou plaque

bipolaire) entre deux cellules adjacentes d'un empilement, sert aussi de support pour les cellules céramiques. Entre cette plaque dense et les cellules céramiques, des poreux métalliques sont intercalés. Ils
5 sont déposés par des techniques par voie humide tout comme les couches céramiques et sont cofrittés avec celles-ci [15]. Il n'est pas fait mention dans ce document [15] d'une optimisation de la porosité des poreux métalliques, et encore moins d'un quelconque
10 gradient de celle-ci.

Le document [1] déjà cité, fait mention de cellules avec un support métallique en alliage de FeCr, mais aucun détail sur le type de support, et notamment sa porosité, ainsi que sa mise en forme n'est donné.

15 Le document [16] concerne une cellule à métal support dont le support métallique est une plaque métallique présentant des cavités et canaux pour distribuer les gaz jusqu'à l'électrode, ces canaux étant réalisés par attaque chimique. On ne peut donc
20 véritablement parler de porosité dans ce document et encore moins d'une optimisation ou d'un gradient de celle-ci.

Il est par ailleurs à noter que dans tous les documents cités ci-dessus l'application « EHT » est
25 rarement voire jamais évoquée.

Toutefois, le document [17] décrit un procédé pour préparer une SOFC réversible, c'est-à-dire pouvant fonctionner en mode SOFC et en mode EHT. Dans ce document, l'utilisation d'un support métallique
30 poreux, notamment en acier inoxydable ferritique est mentionnée. La porosité du support métallique est

réalisée par addition d'agents porogènes pendant la fabrication du support et la porosité peut être finement ajustée en agissant sur la quantité d'agents porogènes ajoutés. Il n'est cependant pas fait mention
5 dans ce document de taille de pores ni de gradient de porosité. En outre, dans les exemples de ce document, il est précisé que le support poreux est produit par coulage en bande.

Le document de Molins et al. [18] présente
10 un poreux métallique, produit par pressage frittage sous hydrogène à partir de la nuance commerciale d'acier inoxydable 430L et évalue sa tenue à l'oxydation. Une porosité de 40% est indiquée, et il est conclu que la tenue à l'oxydation de ce poreux
15 n'est pas satisfaisante pour une application en SOFC. Ce document ne mentionne pas le dépôt de couches céramiques sur ce poreux, ni l'optimisation de sa microstructure et en particulier de sa porosité.

Dans aucun des documents cités ci-dessus la
20 question de l'optimisation du support métallique poreux pour favoriser l'accrochage des couches céramiques n'est évoquée, alors que c'est un problème crucial pour le bon fonctionnement d'une cellule SOFC-EHT.

Il existe donc un besoin pour un support
25 métallique poreux pour cellule d'électrolyseur haute température (« EHT » ou « HTE » en langue anglaise) ou de pile à combustible haute température (« SOFC » ou « Solid Oxide Fuel Cell ») qui permette un excellent accrochage des couches céramiques.

30 Il existe plus généralement un besoin pour un tel support métallique poreux qui présente des

propriétés répondant aux critères et exigences suivants :

Propriétés physiques et physico-chimiques :

- 5 1°) le support doit jouer le rôle de support mécanique de la cellule : il doit donc présenter une certaine cohésion et une épaisseur suffisante, ainsi que des propriétés mécaniques suffisantes ;
- 10 2°) le support doit assurer l'acheminement et la distribution des gaz jusqu'à l'électrode : il doit donc présenter une porosité adaptée aux gaz et aux débits envisagés ;
- 3°) le support doit assurer le collectage
15 du courant :
- il doit donc être conducteur électronique, ce qui est possible de par sa nature métallique,
 - il doit rester conducteur électronique au
20 cours du temps, lors d'un fonctionnement de longue durée de la cellule à température élevée, c'est-à-dire qu'il doit notamment résister à l'oxydation dans les atmosphères considérées à savoir
25 H_2/H_2O ou O_2/air selon la configuration choisie ;
- 4°) le support doit permettre le dépôt de la première électrode, qui est un matériau céramique (oxyde), ou un cermet métal/oxyde (typiquement Ni-YSZ),
30 il doit donc :

- avoir une surface qui permette un bon accrochage aussi bien physique que chimique de cette couche de céramique ou de cermet ;
- 5 • pouvoir supporter l'étape de frittage des couches céramiques des électrodes et de l'électrolyte qui peut être nécessaire suivant les procédés de dépôt des couches céramiques choisis. Pour pouvoir
10 supporter cette étape de frittage le support doit :
 - conserver sa porosité lors de ce traitement,
 - ne pas s'oxyder de manière
15 importante.
- avoir un coefficient d'expansion thermique compatible avec celui des couches de céramiques ou de cermet déposées ;
- 20 • ne pas réagir chimiquement avec le matériau d'électrode (oxyde ou cermet) déposé.

Propriétés économiques :

- 25 5°) le support doit être bon marché, un des objectifs étant de réduire le coût des cellules à métal support par rapport aux autres types de cellules ;
- 6°) le support doit pouvoir être mis en
forme avec des techniques simples, rapides, robustes et
30 peu onéreuses ;

7°) le support doit pouvoir être mis en forme avec des tailles et des formes variées qui peuvent être nécessaires pour l'application (formes circulaires, carrées, petite taille, grande taille...).

5 Le but de la présente invention est de fournir un support métallique poreux pour cellule d'électrolyseur haute température (« EHT » ou « HTE » en langue anglaise) ou de pile à combustible haute température (« SOFC » ou « Solid Oxide Fuel Cell ») qui
10 réponde entre autres aux besoins mentionnés ci-dessus, qui présente les propriétés citées plus haut, et qui satisfasse aux critères et exigences énumérés dans ce qui précède.

Le but de la présente invention est encore
15 de fournir un tel support métallique poreux qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des supports poreux métalliques de l'art antérieur, représenté notamment par les documents cités plus haut, et qui surmonte les problèmes des supports
20 métalliques poreux de l'art antérieur.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un substrat en métal ou
25 alliage métallique poreux comprenant des particules d'au moins un métal ou alliage métallique liées par frittage, ledit substrat comprenant une première surface principale et une seconde surface principale, et ledit substrat présentant un gradient de porosité
30 depuis la première surface principale jusqu'à la seconde surface principale.

Avantageusement, la première surface principale et la seconde surface principale peuvent être des surfaces planes et parallèles. Et le substrat est donc alors un substrat planaire.

5 Avantageusement, la première surface principale peut être une surface supérieure et la seconde surface principale peut être une surface inférieure.

 Avantageusement, la porosité peut diminuer
10 depuis la seconde surface principale jusqu'à la première surface principale, et le substrat peut comprendre alors depuis la seconde surface principale vers la première surface principale au moins une couche de forte porosité au contact de la seconde
15 surface principale et une couche de faible porosité au contact de la première surface principale.

 La couche de forte porosité a une porosité généralement de 25% à 65%, avantageusement de 30% à 60%, et la couche de faible porosité a une porosité
20 généralement de 10% à 40%, avantageusement de 10% à 30%, étant entendu que la couche de faible porosité a une porosité inférieure à la couche de forte porosité.

 La couche de forte porosité comprend généralement des gros pores d'une taille, par exemple
25 d'un diamètre, par exemple de plus de 20 μm à 50 μm , et la couche de faible porosité comprend généralement des petits pores d'une taille, par exemple d'un diamètre, par exemple de 1 μm à 20 μm .

 La couche de forte porosité peut
30 avantageusement avoir une épaisseur de 100 μm à 5 mm et la couche de faible porosité peut avantageusement avoir

une épaisseur de 20 à 500 μm , de préférence de 50 à 100 μm .

Avantageusement, le métal ou l'alliage est choisi parmi le fer, les alliages à base de fer, le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome, les alliages contenant du cobalt, les alliages contenant du manganèse, l'aluminium et les alliages contenant de l'aluminium.

La couche de faible porosité peut être en un premier métal ou alliage métallique et la couche de forte porosité peut être en un second métal ou alliage métallique ou bien la couche de forte porosité et la couche de faible porosité peuvent être en un même métal ou alliage métallique.

Avantageusement, le premier métal ou alliage est choisi parmi le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome.

Avantageusement, le second métal ou alliage est choisi parmi le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome.

Avantageusement, la première surface principale du substrat est une surface supérieure et le premier métal ou alliage constituant la couche de faible porosité est choisi afin de limiter l'oxydation en surface et/ou la réactivité avec un matériau

d'électrode tel qu'un oxyde ou un cermet et/ou pour accommoder les dilatations.

Avantageusement, une ou plusieurs couche(s) intermédiaire(s) peut(peuvent) être prévue(s) entre la
5 couche de forte porosité et la couche de faible porosité, la ou les couche(s) intermédiaire(s) présentant une porosité telle que la porosité du substrat diminue depuis la couche de forte porosité jusqu'à la couche de faible porosité.

10 Avantageusement, le substrat en métal ou alliage métallique poreux peut être un substrat partiellement oxydé obtenu en soumettant le substrat tel que décrit plus haut à une oxydation partielle par un gaz oxydant tel que l'air ou l'oxygène de préférence
15 à haute température, notamment à une température de 600°C à 1600°C, pendant une courte durée, par exemple de 1 à 10 minutes.

Le substrat ou support métallique poreux selon l'invention n'a jamais été décrit dans l'art
20 antérieur tel que représenté notamment par les documents cités plus haut. En particulier, le gradient de porosité présenté par le support ou substrat selon l'invention n'est ni mentionné ni suggéré dans l'art antérieur.

25 Le substrat ou support métallique poreux selon l'invention répond entre autre à l'ensemble des besoins mentionnés plus haut.

Le substrat ou support poreux selon l'invention présente des propriétés qui satisfont aux
30 critères et exigences indiqués plus haut, le substrat ou support poreux selon l'invention apporte une

solution aux problèmes posés par les substrats de l'art antérieur et n'en présente aucun des inconvénients.

En particulier, le support ou substrat poreux selon l'invention peut être facilement fabriqué
5 par pressage-frittage qui est une technique rapide, robuste et peu onéreuse.

La microstructure particulière du substrat ou support selon l'invention avec notamment un gradient de porosité permet de respecter le cahier des charges
10 défini ci-dessus pour un tel support et favorise en particulier la distribution des gaz ainsi que l'accrochage des couches céramiques.

En outre, les diverses couches qui peuvent constituer le support ou substrat peuvent être en des
15 métaux ou alliages différents et le métal ou alliage de la couche supérieure peut être choisi afin de limiter l'oxydation en surface et/ou la réactivité avec un matériau d'électrode tel qu'un oxyde ou un cermet et/ou adapter les coefficients d'expansion thermique (CET)
20 des matériaux en regard.

L'invention concerne en outre un procédé de préparation du substrat tel que décrit ci-dessus, dans lequel on effectue les étapes successives suivantes :

- on dépose successivement, dans un moule
25 vertical de taille et de forme adaptées à la forme et à la taille du substrat, au moins deux couches de poudres métalliques ayant des granulométries décroissantes, respectivement croissantes ;

- on presse lesdites couches de manière à
30 obtenir un substrat poreux cru ;

- on sépare le substrat poreux cru du moule ;

- on fritte le substrat poreux cru.

Avantageusement, on dépose d'abord une
5 couche inférieure constituée par une poudre de forte granulométrie puis une couche supérieure constituée par une poudre de faible granulométrie ou vice et versa. Généralement, la poudre de forte granulométrie a une granulométrie de plus de 50 μm à 500 μm , et la poudre
10 de faible granulométrie a une granulométrie de 1 μm à 50 μm .

Avantageusement, une ou plusieurs couche(s) intermédiaire(s) constituée(s) par des poudres présentant une granulométrie intermédiaire entre la
15 granulométrie de la poudre constituant la couche inférieure, respectivement supérieure de forte granulométrie, et la granulométrie de la poudre constituant la couche supérieure, respectivement inférieure de faible granulométrie, peuvent être
20 déposées entre la couche inférieure et la couche supérieure, la granulométrie de ces couches étant telle qu'elle diminue depuis la couche intermédiaire la plus proche de la couche constituée par une poudre de forte granulométrie jusqu'à la couche intermédiaire la plus
25 proche de la couche constituée par une poudre de faible granulométrie.

Ces couches intermédiaires peuvent être au nombre de 1 à 8, de préférence leur nombre est inférieur ou égal à 5.

30 Toutes les couches de poudre (y compris les couches intermédiaires éventuelles) peuvent être

constituées par un même alliage ou métal ou bien une ou plusieurs couches de poudre peuvent être constituées par un métal ou alliage différent des autres couches.

Le métal ou alliage de la couche de faible granulométrie qui est de préférence la couche supérieure peut être choisi afin de limiter l'oxydation en surface et/ou la réactivité avec un matériau d'électrode tel qu'un oxyde ou un cermet ; il est également judicieux d'adapter les coefficients d'expansion thermique (CET), en d'autres termes les dilatations, de ces 2 matériaux, à savoir d'une part le métal ou alliage de la couche de faible granulométrie et d'autre part le matériau d'électrode.

Avantageusement, le pressage peut être réalisé par compression uniaxiale.

Avantageusement, le pressage peut être réalisé avec une pression de 10 à 700 MPa, de préférence de 100 MPa.

Avantageusement, le frittage est réalisé sous une atmosphère contrôlée, avec une pression partielle d'oxygène inférieure à 10^{-20} atm.

Avantageusement, le frittage est réalisé à une température comprise entre la température minimum de début de frittage et la température de densification totale du substrat, de préférence à une température correspondant à 85% de la température de densification totale du substrat.

Avantageusement, cette température est de 600°C à 1600°C, de préférence de 800°C à 1400°C, par exemple de 1200°C.

Avantageusement, la température de frittage peut être maintenue (palier de température) pendant une durée de une à quelques minutes, par exemple de 2 à 10 minutes, jusqu'à une ou plusieurs heures, par exemple de 2 à 10 heures, par exemple la durée du palier peut être de 3 heures.

Toutefois, un frittage par palier n'est pas obligatoire.

A l'issue du frittage, on peut réaliser l'oxydation partielle du substrat en mettant en contact le substrat avec un gaz oxydant tel que l'air ou l'oxygène. Cette mise en contact est avantageusement réalisée à une température élevée, par exemple égale ou inférieure à la température à laquelle est réalisé le frittage, par exemple à une température de 600°C à 1600°C et pendant une courte durée, par exemple de 1 à 10 minutes.

Le procédé selon l'invention qui met en œuvre une technique de pressage-frittage pour préparer un substrat à gradient de porosité n'a jamais été ni décrit ni suggéré dans l'art antérieur où les techniques citées pour préparer des substrats métalliques poreux sont essentiellement soit le coulage en bande, soit l'usinage de trous, et où la préparation d'un substrat à gradient de porosité n'est ni mentionnée, ni évoquée.

Comme on l'a déjà précisé plus haut, la technique de pressage-frittage présente de nombreux avantages en matière de rapidité, fiabilité, robustesse et coût.

L'invention concerne en outre une cellule d'électrolyseur à haute température ou de pile à combustible à haute température comprenant un substrat ou support métallique poreux tel que décrit plus haut.

5 Plus précisément, cette cellule d'électrolyseur à haute température ou de pile à combustible à haute température comprend un substrat ou support métallique poreux tel que décrit plus haut, sur lequel sont successivement empilés une électrode à eau
10 ou à hydrogène, un électrolyte, et une électrode à oxygène.

Ou bien cette cellule d'électrolyseur à haute température ou de pile à combustible à haute température comprend un substrat ou support métallique
15 poreux tel que décrit plus haut, sur lequel sont successivement empilés une électrode à oxygène, un électrolyte, et une électrode à hydrogène ou à eau.

D'autres effets et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description
20 détaillée qui va suivre, faite en référence aux dessins joints dans lesquels :

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

- La figure 1 est une vue schématique en
25 coupe verticale d'une cellule de « EHT » ou de « SOFC » à électrolyte support (« ESC ») ;

- la figure 2 est une vue schématique en coupe verticale d'une cellule de « EHT » ou de « SOFC » à électrode support (anode support : « ASC » en
30 dénomination « SOFC » ou cathode support : « CSC » en dénomination « EHT ») ;

- la figure 3A est une vue schématique en coupe verticale d'une cellule de « EHT » ou de « SOFC » à métal support (« MSC ») dans une première configuration dans laquelle l'électrode qui placée au contact du support métallique poreux est l'électrode à hydrogène ou à eau ;

- la figure 3B est une vue schématique en coupe verticale d'une cellule de « EHT » ou de « SOFC » à métal support (« MSC ») dans une seconde configuration dans laquelle l'électrode qui placée au contact du support métallique poreux est l'électrode à oxygène ;

- la figure 4 est une vue schématique en coupe verticale d'une cellule de « EHT » ou de « SOFC » comprenant un support métallique poreux bicouche, à gradient de porosité selon l'invention, avec une couche inférieure très poreuse et une couche supérieure moins poreuse ;

- la figure 5 est une vue schématique en coupe verticale d'une cellule de « EHT » ou de « SOFC » comprenant un support métallique poreux à gradient de porosité selon l'invention, avec une couche inférieure très poreuse et une couche supérieure moins poreuse entre lesquelles sont intercalées des couches de porosité intermédiaires ;

- la figure 6 est une vue au microscope électronique d'un support métallique poreux selon l'invention partiellement oxydé ou préoxydé ;

- la figure 7 est un agrandissement de la photographie de la figure 7 qui montre une couche de préoxydation sur quelques grains du substrat métallique

poreux de la figure 6. L'échelle représentée sur la figure est de 20 μm .

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

5 La description détaillée qui suit est plutôt faite, par commodité en référence au procédé selon invention.

 Précisons tout d'abord que le terme poreux tel qu'il est utilisé dans la présente en relation avec
10 un matériau tel qu'un métal ou un alliage métallique, signifie que ce matériau contient des pores ou vides.

 En conséquence, la densité de ce matériau poreux est inférieure à la densité théorique du matériau non poreux.

15 Les pores peuvent être reliés ou isolés mais dans le substrat métallique poreux selon l'invention la majorité des pores sont reliés, en communication. On parle alors de porosité ouverte.

 Au sens de l'invention, un support est
20 généralement considéré comme poreux lorsque sa densité est au plus d'environ 95% de sa densité théorique.

 En outre, dans la présente on emploie indifféremment les termes substrat et support, le terme support se rapportant plutôt au substrat poreux intégré
25 ou allant être intégré dans un EHT ou une SOFC.

 Dans la première étape du procédé selon l'invention, on introduit dans un moule ayant la forme du substrat au moins deux couches successives de poudres métalliques ayant des granulométries
30 décroissantes, respectivement croissantes.

Le procédé selon l'invention permet la préparation de substrats de toutes tailles et de toutes formes même complexes. Ainsi le substrat peut avoir, une section principale en forme de polygone, par exemple une section carrée ou rectangulaire ou bien une section circulaire.

Le substrat est généralement un substrat plan, planaire c'est-à-dire que les première et seconde surfaces mentionnées ci-dessus sont généralement planes, de préférence horizontales et parallèles et ont par exemple une des formes citées ci-dessus : polygone, rectangle, carré ou cercle, et que, en outre, l'épaisseur du substrat est faible par rapport aux dimensions desdites première et seconde surfaces.

Il est important de noter que la technique de pressage-frittage mise en œuvre selon l'invention n'a pas été appliquée à la préparation de substrats plans dans l'art antérieur.

Le substrat peut notamment avoir la forme d'un disque, par exemple d'une épaisseur de 100 μm à 5 mm et d'un diamètre de 20 mm à 500 mm ou la forme d'un parallélépipède rectangle ou encore la forme d'un substrat à section carrée.

Le substrat peut être un substrat de grande taille, à savoir par exemple de 50 mm à 300 mm de diamètre ou de côté, ou un substrat de petite taille par exemple de 10 mm à 50 mm.

Le moule a une forme et une taille adaptées à la forme et à la taille du substrat que l'on souhaite préparer.

Le moule est généralement en un matériau métallique.

Les poudres métalliques introduites dans le moule peuvent être choisies parmi les poudres de métaux et d'alliages métalliques suivants : fer, alliages à base de fer, chrome, alliages à base de chrome, alliages fer-chrome, aciers inoxydables, nickel, alliages à base de nickel, alliages nickel-chrome, alliages contenant du cobalt, alliages contenant du manganèse, alliages contenant de l'aluminium.

Les poudres utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent être des poudres du commerce ou bien elles peuvent être préparées par broyage ou atomisation de morceaux massifs de métaux ou d'alliages.

Les poudres de métaux ou d'alliages utilisées dans le procédé selon l'invention ont généralement une granulométrie de 1 μm à 500 μm , de préférence de 1 μm à 100 μm .

Afin d'obtenir le gradient de porosité du support métallique poreux selon l'invention, on dépose successivement dans le moule au moins deux couches de poudre, qui présentent des granulométries croissantes, respectivement décroissantes.

En effet plus la granulométrie de la poudre est importante plus la porosité du matériau pressé puis fritté issu de cette poudre sera élevée.

Ainsi, on pourra commencer par déposer dans le moule une première couche ou inférieure constituée par une poudre de forte granulométrie, à savoir par exemple de 50 μm à 500 μm , destinée à former dans le

support métallique poreux final, et après compression/pressage puis frittage, une couche inférieure de forte porosité, à savoir d'une porosité généralement de 25% à 65%, avantageusement de 30% à 5 60%. Dans le support métallique poreux final, cette couche inférieure de forte porosité permet de faciliter l'acheminement des gaz à travers le poreux.

L'épaisseur de cette couche inférieure constituée par une poudre de forte granulométrie est 10 telle qu'elle donne dans le poreux final une couche de forte porosité d'une épaisseur généralement de 100 μm à 5 mm.

Au-dessus de cette couche inférieure constituée par une poudre de forte granulométrie on 15 dépose une couche constituée par une poudre de faible granulométrie à savoir par exemple de 1 μm à 50 μm , destinée à former dans le support métallique poreux final, et après compression et frittage une couche supérieure de faible porosité, à savoir d'une porosité 20 généralement de 10% à 40%, avantageusement de 10% à 30%. Dans le support métallique poreux final, cette couche supérieure de faible porosité permet de faciliter l'accrochage des couches céramiques constituant les électrodes.

L'épaisseur de cette couche supérieure 25 constituée par une poudre de faible granulométrie est telle qu'elle donne dans le poreux final une couche de faible porosité d'une épaisseur généralement inférieure à 500 μm , et de préférence inférieure à 100 μm .

30 Au lieu de déposer d'abord une couche inférieure constituée par une poudre de forte

granulométrie puis une couche supérieure constituée par une poudre de faible granulométrie, on peut bien sûr, à l'inverse, commencer par déposer la couche constituée par une poudre de granulométrie faible puis déposer la
5 couche constituée par une poudre de granulométrie élevée.

Une ou plusieurs couche(s) intermédiaire(s) constituée(s) par des poudres présentant une granulométrie intermédiaire entre la
10 granulométrie de la poudre constituant la couche inférieure, respectivement supérieure de forte granulométrie, et la granulométrie de la poudre constituant la couche supérieure, respectivement inférieure de faible granulométrie peut (peuvent) être
15 déposée(s) entre la couche inférieure et la couche supérieure.

Ces couches intermédiaires peuvent être au nombre de 1 à 8, par exemple de 1 à 5, notamment 2, 3 ou 4. La granulométrie des poudres qui constituent ces
20 couches intermédiaires est avantageusement choisie pour assurer une évolution de la porosité plus continue dans le support métallique poreux final. En d'autres termes, ces couches intermédiaires sont constituées par des poudres dont la granulométrie décroît depuis la couche
25 la plus proche de la couche constituée par une poudre de forte granulométrie jusqu'à la couche la plus proche de la couche constituée par une poudre de faible granulométrie.

Ainsi, on pourra prévoir 4 couches
30 intermédiaires constituées par des poudres ayant respectivement une granulométrie de 300 à 400, 200 à

300, 100 à 200, 50 à 100 μm entre une couche de forte granulométrie ayant généralement une granulométrie de 400 à 500 μm et une couche de faible granulométrie ayant généralement une granulométrie de 1 à 50 μm .

5 La porosité et l'épaisseur exacte des couches dans le support métallique poreux final sont définies par la granulométrie des poudres ainsi que par la force appliquée lors de l'étape de pressage décrite plus bas.

10 En outre, toutes les couches de poudres y compris les couches intermédiaires éventuelles peuvent être constituées par un même alliage ou métal ou bien une ou plusieurs couches de poudres peuvent être constituées par un métal ou alliage différent des
15 autres couches.

 Par exemple, la couche constituée par une poudre de faible granulométrie qui donnera dans le support poreux final la couche de faible porosité, qui est généralement la couche supérieure ou superficielle,
20 peut être en un métal différent de la ou des autres couches et notamment de la couche inférieure constituée par une poudre de forte granulométrie.

 Le métal ou l'alliage de la couche supérieure peut ainsi être choisi de façon à être
25 différent des métaux ou alliages des autres couches pour une ou plusieurs parmi les raisons suivantes :

- afin de présenter une meilleure tenue à l'oxydation, pour éviter de développer une couche d'oxyde trop épaisse qui nuirait au fonctionnement de
30 la cellule. En effet, il se pose alors un problème de collectage du courant en présence d'une couche d'oxyde,

en outre, un empoisonnement de l'électrode dans le cas de la configuration électrode à air sur support métallique peut avoir lieu. Tous les métaux et alliages précédemment cités, à savoir le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome remplissent ces conditions ;

5

- afin de minimiser la réactivité chimique avec le matériau d'électrode tel qu'un oxyde ou un cermet, qui pénaliserait également le fonctionnement de la cellule. Tous les métaux et alliages précédemment cités remplissent ce rôle.

10

- afin de jouer le rôle de couche d'accommodation en termes de coefficient de dilatation thermique entre la sous-couche inférieure du support poreux et les couches céramiques. Les alliages Fe/Cr et l'acier inoxydable remplissent ce rôle.

15

Une fois que les couches de poudres ont été disposées dans le moule, on procède ensuite à une étape de mise en forme de ces poudres par pressage, compression. Préalablement au pressage, il est éventuellement possible d'incorporer un liant, tel qu'un liant organique de type PVA, par exemple en utilisant une barbotine présentant une teneur de 1 à 20%, de préférence de 5% en poids de liant. L'incorporation de ce liant permet d'obtenir une tenue mécanique suffisante des pièces pressées à cru.

20

25

On dépose, en les versant tout simplement dans le moule les différentes couches, et le pressage et le frittage sont généralement réalisés, d'un seul tenant, sur l'ensemble des couches. Il est aussi

30

possible de réaliser le pressage et le frittage couche par couche.

De préférence, ce pressage, cette compression, est réalisé(e) à l'aide d'une presse
5 uniaxiale.

Lors du pressage, on applique généralement une pression comprise entre 10 et 700 MPa, de préférence de 100 MPa pour obtenir ainsi une porosité de 70% à 20%, et de préférence de 40% à 60% à cru.

10 A l'issue de l'étape de mise en forme par pressage, compression, on obtient un support métallique poreux « cru », « green » avec une porosité globale, moyenne de 70% à 20%, de préférence de 40% à 60%. On sépare alors le substrat, support métallique poreux
15 « cru » du moule.

L'étape suivante du procédé selon l'invention consiste à fritter ce support métallique poreux « cru », « green ».

Le frittage de ce support métallique poreux
20 « cru » s'effectue préférentiellement sous une atmosphère contrôlée, à savoir une atmosphère généralement définie par une pression partielle d'oxygène très faible, par exemple inférieure à 10^{-20} atm, afin de limiter l'oxydation de ce poreux.
25 Cette atmosphère est généralement constituée par de l'argon ou de l'azote en présence d'un réducteur tel que l'hydrogène, ou bien par de l'hydrogène pur.

Le frittage est généralement réalisé à une température comprise entre la température minimum de
30 début de frittage et la température de densification totale du matériau constituant le support poreux

« cru ». Cette température est généralement de 600°C à 1600°C et elle est plus précisément de 800°C à 1400°C, notamment pour l'acier 1.4509.

De préférence, la température de frittage correspond à 85% de la température de densification totale du matériau, à savoir par exemple 1200°C.

La température de frittage peut être maintenue (palier de frittage) pendant une durée de 0 à 8 heures, par exemple de 3 heures.

Le choix de la température de densification-frittage ainsi que la durée du palier de frittage sera conditionné par la porosité finale moyenne, globale, souhaitée du matériau et de préférence on choisira une température de frittage de 1200°C que l'on maintiendra pendant une durée de 3 heures.

On a vu que l'on préfère presser et fritter toutes les couches d'un seul tenant mais lorsque chaque couche est constituée par un matériau différent et/ou a une granulométrie différente, chacune de ces couches présente également des températures et/ou durées de frittage et/ou paliers de frittage différents. L'homme du métier pourra alors facilement déterminer les températures, durées, et paliers de frittage pour l'ensemble des couches au moyen de quelques essais préalables.

A l'issue du frittage, on peut réaliser une oxydation partielle, contrôlée du substrat poreux en le mettant en contact avec un gaz oxydant tel que l'air ou l'oxygène. Cette oxydation partielle peut consister à purger les gaz qui constituaient l'atmosphère utilisée

lors du frittage puis à remettre le substrat sous une atmosphère oxydante, par exemple d'air ou d'oxygène à pression ambiante à haute température, de préférence la même température que celle utilisée pour le frittage, 5 par exemple de 1200°C, ou à une température inférieure à la température de frittage (par exemple de 800°C) pendant quelques minutes seulement, par exemple pendant 1 à 10 minutes.

L'oxydation partielle, contrôlée, conduit à 10 la formation d'une couche que l'on peut qualifier de couche de « préoxydation » sur les grains du substrat poreux et notamment sur les grains de petite taille et de faible granulométrie, qui constituent généralement la couche supérieure, moins poreuse, du substrat 15 métallique poreux selon l'invention (voir figures 6 et 7).

On obtient grâce à cette oxydation partielle, contrôlée, une meilleure tenue à l'oxydation par les gaz en cours d'utilisation et une meilleure 20 accroche de la couche de faible porosité, sur les matériaux céramiques constituant l'agencement anode / électrolyte / cathode.

A l'issue du frittage ou de l'oxydation partielle éventuelle, on effectue une descente en 25 température depuis la température de frittage ou de la température d'oxydation partielle jusqu'à la température ambiante et on récupère le substrat ou support poreux.

Les substrats ou supports poreux ainsi 30 réalisés ont une porosité moyenne, globale, comprise entre 10% et 70% préférentiellement 20% à 40%.

Les supports ou substrats poreux réalisés auront par exemple une épaisseur de 200 μm à 5 mm entre deux surfaces planes parallèles, par exemple de 4 cm^2 à 900 cm^2 .

5 Ces supports métalliques poreux sont ensuite utilisés pour fabriquer des cellules à métal support telles que celles représentées sur la figure 3A ou sur la figure 3B.

Le matériau de l'électrode à hydrogène ou à
10 eau est choisi parmi les matériaux connus de l'homme du métier pour ce type d'électrode, il pourra s'agir par exemple de Cermet, NiYSZ, ou de céramique de type oxyde.

Le matériau de l'électrode à oxygène est
15 choisi parmi les matériaux connus de l'homme du métier pour ce type d'électrode, il pourra s'agir par exemple de perovskite simple ou multiple.

Le matériau de l'électrolyte est choisi
20 parmi les matériaux connus de l'homme du métier pour ce type d'électrode, il pourra s'agir par exemple de zircone ytrriée.

Sur les figures 4 et 5, on a représenté de
manière schématique un électrolyseur à haute
température « EHT » ou une pile à combustible de
25 « SOFC » comprenant un support métallique poreux bi-couche (5) à gradient de porosité selon l'invention sur lequel sont déposés à l'instar des figures 3A et 3B une première électrode (6) (à hydrogène ou eau ou bien à oxygène), un électrolyte (7) et une seconde électrode
30 (8) (à oxygène, ou bien à hydrogène ou eau selon la nature de la première électrode).

Le support métallique comprend une couche inférieure très poreuse (9), par exemple avec une porosité de 25% à 65%, avantageusement de 30% à 60%, et avec des gros pores par exemple d'un diamètre de plus
5 de 20 μm à 50 μm , et une couche supérieure moins poreuse (10), par exemple avec une porosité de 10% à 40%, avantageusement de 10% à 30%, et avec des petits pores par exemple d'un diamètre de 1 μm à 20 μm .

Il y a lieu également de noter, de manière
10 générale, que la couche inférieure de forte porosité (9), très poreuse est constituée par des particules frittées de granulométrie élevée à savoir de 50 μm à 500 μm , tandis que la couche supérieure de faible porosité, moins poreuse (10) est constituée par des
15 particules frittées de faible granulométrie à savoir de 1 à 50 μm . La granulométrie des particules, la porosité, et la taille des pores sont généralement liées et varient dans le même sens.

La couche supérieure moins poreuse (10)
20 peut être en un matériau tel que le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome, identique ou différent du matériau de la couche inférieure par
25 exemple en un matériau tel que le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome.

Comme on l'a déjà précisé plus haut, le
30 matériau de la couche supérieure peut être choisi pour limiter l'oxydation en surface et/ou la réactivité

chimique avec le matériau d'électrode, et/ou accommoder les coefficients d'expansion thermique (CET) des 2 matériaux en regard.

5 Les petits pores de la couche supérieure et sa surface supérieure plus lisse favorisent l'accrochage des couches. Les gros pores de la couche inférieure très poreuse favorisent l'acheminement des gaz.

10 Sur la figure 5, on a représenté de manière schématique un électrolyseur à haute température « EHT » ou une pile à combustible de « SOFC » comprenant un support métallique poreux à gradient de porosité selon l'invention sur lequel sont déposés à l'instar des figures 3A et 3B une première électrode
15 (6) (à hydrogène ou eau ou bien à oxygène), un électrolyte (7) et une seconde électrode (8) (à oxygène, ou bien à hydrogène ou eau selon la nature de la première électrode).

20 Le support métallique (5) comprend de même que le support de la figure 4 une couche inférieure très poreuse (9), par exemple avec une porosité de 25% à 65%, avantageusement de 30% à 60%, et avec des gros pores par exemple d'un diamètre de plus de 20 μm à 50 μm , et une couche supérieure moins poreuse (10), par
25 exemple avec une porosité de 10% à 40%, avantageusement de 10% à 30%, et avec des petits pores par exemple d'un diamètre de 1 μm à 20 μm . Entre les couches supérieure (10) et inférieure (9) sont intercalées plusieurs couches intermédiaires (11, 12) présentant des
30 porosités décroissantes depuis le bas vers le haut. Sur la figure 5, 2 couches intermédiaires (11, 12) ont été

représentées mais il est bien évident qu'une seule couche intermédiaire ou bien jusqu'à 8 couches intermédiaires peuvent être prévues.

Les couches intermédiaires (11, 12) permettent d'avoir une évolution de la porosité plus continue, favorisant notamment la circulation des gaz de façon plus homogène.

Par exemple sur la figure 5, les 2 couches intermédiaires (11, 12) peuvent avoir respectivement une porosité de 40% à 30% et de 30% à 20% et un diamètre de pores de 35 μm à 50 μm et de 20 μm à 35 μm .

Comme pour le support de la figure 4, la couche supérieure moins poreuse (10) peut être en un matériau tel qu'un alliage Fe/Cr identique ou différent du matériau de la couche inférieure (9) plus poreuse par exemple en alliage base Ni et du matériau des couches intermédiaires (11, 12) de porosités intermédiaires.

Sur les figures 6 et 7, le support métallique poreux du « EHT » ou de la « SOFC » est un support métallique poreux préoxydé qui a été soumis à une oxydation partielle par un gaz oxydant. Sur la figure 7 qui est un agrandissement de la photographie du support de la figure 6, on distingue nettement la couche de préoxydation sur quelques grains du support.

Les figures 4, 5, 6 et 7 montrent que les substrats à gradient de porosité selon l'invention peuvent être utilisés lors de la fabrication de cellules « SOFC » ou « EHT », conformément aux connaissances générales de l'homme du métier.

L''invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 **Exemple 1** :

On prépare 60 supports métalliques poreux de 1,6 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 25 mm par pressage d'une poudre d'alliage 1.4509 tamisée à 50-100 μm puis frittage.

10 Le frittage est effectué à 1200°C pendant 3 heures sous atmosphère contrôlée (Ar+2% d'H₂) de la façon suivante :

Montée en température à raison de 200°C/heure jusqu'à 500°C, puis palier de 1 heure à 15 500°C pour favoriser le déliantage, puis nouvelle montée en température à raison de 300°C par heure jusqu'à 1200°C, puis nouveau palier de 3 heures à 1200°C, et descente en température à raison de 300°C par heure jusqu'à la température ambiante.

20 La porosité obtenue après frittage (mesurée par densité volumique et picnométrie) est de 27% à 30%.

Exemple 2 :

On prépare 30 supports métalliques poreux de 3 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 25 mm par 25 pressage-frittage d'une poudre d'alliage 1.4509. La poudre est la même poudre que celle de l'exemple 1, obtenue par atomisation. La porosité après frittage est de 27%.

30

Exemple 3 :

On prépare un support métallique poreux de 1,6 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 25 mm par pressage-frittage avec la même poudre d'alliage que celle des exemples 1 et 2.

5 Le support présente un gradient de porosité avec une sous-couche inférieure, d'une épaisseur de 1 mm, et une sous-couche supérieure d'une épaisseur de 0,6 mm.

10 La sous-couche inférieure a une porosité de 30% à 40%, une granulométrie de 100 μm à 200 μm , et une taille de pores de 30 μm à 40 μm

La sous-couche supérieure a une porosité de 20% à 30%, une granulométrie de 10 μm à 50 μm , et une taille de pores de 5 μm à 10 μm .

15 Les deux sous-couches sont cofrittées selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

On obtient une perméation de couche de $4,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$.

20

RÉFÉRENCES

- [1] N. CHRISTIANSEN et al., *"Solid Oxide Fuel Cell Research and Development at Topsoe Fuel Cell AIS and Risø/DTU"*, 8th European Fuel Cell Forum 2008, Lucerne, Suisse, 30 juin au 4 juillet 2008, article B0201.
- [2] P. SZABO et al., *"Measurement of High Temperature Leak Rates on Vacuum-Plasma-Sprayed SOFC electrolytes"*, 7th European SOFC forum, Lucerne, Suisse, 3 au 7 juillet 2006, article P0419.
- [3] P. SZABO et al., *"Status and Progress in Development of Metal Supported Light-Weight SOFC for Mobile Applications"*, 8th European Fuel Cell Forum 2008, Lucerne, Suisse, 30 juin au 4 juillet 2008, article B0603.
- [4] S. VISCO et al., *"LBNL Activity Overview"*, SECA Workshop, 20 février 2003.
- [5] US-A1-2003/0175439, *"Process for making dense thin films"*.
- [6] US-B1-6,605,316, *"Structures and fabrication techniques for solid state electrochemical devices"*.
- [7] US-B2-7,163,713, *"Method for making dense crack free thin films"*.

- [8] M. TUCKER et al., "Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes", *J. Power Sources* 171 (2007) 477-482.
- [9] GB-A-2386126A, "Impermeable sintered ceramic electrolyte layer for solid oxide fuel cell".
- [10] Ceres Power Ltd, "Development of innovative metal supported IT-SOFC technology", DTI report F/01/00277/REP (2005).
- [11] GB-A-2400723, "Solid oxide fuel cell for novel substrate and a method for fabricating the same".
- [12] I. VILLAREAL et al., "Metallic Support SOFC Cell Development in Ikerlan", 8th European Fuel Cell Forum 2008, Lucerne, Suisse, 30 juin au 4 juillet 2008, article B0607.
- [13] R. HUI et al., "High Performance Metal-supported SOFCs", 8th European Fuel Cell Forum 2008, Lucerne, Suisse, 30 juin au 4 juillet 2008, article B0604.
- [14] WO-A2-2004/012287, "Metal-supported tubular fuel cell".
- [15] US-A1-2006/0251947, "Bipolar plate supported solid oxide fuel cell with a sealed anode compartment".

- [16] EP-A1-1353394, "*Thin film solid oxide fuel cell (SOFC) and its method of production*".
- [17] WO-A2-2006/082057, "*A method for producing a reversible solid oxid fuel cell*"
- [18] S. MOLINS et al., "*Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures*", *Journal of Power sources* 181 (2008) 31-37.

REVENDICATIONS

1. Substrat en métal ou alliage métallique poreux comprenant des particules d'au moins un métal ou
5 alliage métallique liées par frittage, ledit substrat comprenant une première surface principale et une seconde surface principale, et ledit substrat présentant un gradient de porosité depuis la première
10 surface principale jusqu'à la seconde surface principale.

2. Substrat selon la revendication 1 dans lequel la première surface principale et la seconde surface principale sont des surfaces planes et
15 parallèles.

3. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 dans lequel la première surface principale est une surface supérieure et la seconde
20 surface principale est une surface inférieure.

4. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la porosité diminue depuis la seconde surface principale jusqu'à la
25 première surface principale.

5. Substrat selon la revendication 4 dans lequel le substrat comprend depuis la seconde surface principale vers la première surface principale au
30 moins une couche de forte porosité au contact de la seconde surface principale et une couche de faible porosité au contact de la première surface principale.

6. Substrat selon la revendication 5 dans lequel la couche de forte porosité a une porosité de 25% à 65%, avantageusement de 30% à 60%, et la couche
5 de faible porosité a une porosité de 10% à 40%, avantageusement de 10% à 30%, étant entendu que la couche de faible porosité a une porosité inférieure à la couche de forte porosité.

10 7. Substrat selon la revendication 5 ou 6 dans lequel la couche de forte porosité comprend des gros pores d'une taille, par exemple d'un diamètre, de plus de 20 μm à 50 μm , et la couche de faible porosité comprend des petits pores d'une taille, par exemple
15 d'un diamètre, de 1 μm à 20 μm .

8. Substrat selon la revendication 5, dans lequel la couche de forte porosité a une épaisseur de 100 μm à 5 mm et la couche de faible porosité a une
20 épaisseur de 20 μm à 500 μm , de préférence de 50 μm à 100 μm .

9. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le métal ou
25 alliage est choisi parmi le fer, les alliages à base de fer, le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome, les alliages contenant du cobalt, les alliages
30 contenant du manganèse, l'aluminium et les alliages contenant de l'aluminium.

10. Substrat selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 dans lequel la couche de faible porosité est en un premier métal ou alliage métallique et la couche de forte porosité est en un second métal ou alliage métallique, ou bien la couche de forte porosité et la couche de faible porosité sont en un même métal ou alliage métallique.

11. Substrat selon la revendication 10, dans lequel le premier métal ou alliage est choisi parmi le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome et le second métal ou alliage est choisi parmi le chrome, les alliages à base de chrome, les alliages Fer-chrome, les aciers inoxydables, le nickel, les alliages à base de nickel, les alliages nickel-chrome.

12. Substrat selon l'une quelconque des revendications 5 à 11 dans lequel une ou plusieurs couche(s) intermédiaire(s) est(sont) prévue(s) entre la couche de forte porosité et la couche de faible porosité, la ou les couche(s) intermédiaire(s) présentant une porosité telle que la porosité du substrat diminue depuis la couche de forte porosité jusqu'à la couche de faible porosité.

13. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes qui est un substrat partiellement oxydé obtenu en soumettant le substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes à

une oxydation partielle par un gaz oxydant tel que l'oxygène ou l'air, de préférence à haute température et pendant une courte durée.

- 5 14. Procédé de préparation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel on effectue les étapes successives suivantes :
- on dépose successivement, dans un moule vertical de taille et de forme adaptées à la forme et à la taille du substrat, au moins deux couches de poudres métalliques ayant des granulométries décroissantes, respectivement croissantes ;
 - on presse lesdites couches de manière à obtenir un substrat poreux cru ;
 - 15 - on sépare le substrat poreux cru du moule ;
 - on fritte le substrat poreux cru.

20 15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel on dépose d'abord une couche inférieure constituée par une poudre de forte granulométrie puis une couche supérieure constituée par une poudre de faible granulométrie, ou vice et versa.

25 16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel la poudre de forte granulométrie a une granulométrie de plus de 50 μm à 500 μm et la poudre de faible granulométrie a une granulométrie de 1 μm à 50 μm .

30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16 dans lequel une ou plusieurs

couche(s) intermédiaire(s) constituée(s) par des poudres présentant une granulométrie intermédiaire entre la granulométrie de la poudre constituant la couche inférieure, respectivement supérieure de forte
5 granulométrie, et la granulométrie de la poudre constituant la couche supérieure, respectivement inférieure de faible granulométrie est(sont) déposée(s) entre la couche inférieure et la couche supérieure, la granulométrie de ces couches étant telle qu'elle
10 diminue depuis la couche intermédiaire la plus proche de la couche constituée par une poudre de forte granulométrie jusqu'à la couche intermédiaire la plus proche de la couche constituée par une poudre de faible granulométrie.

15

18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel on dépose de 1 à 8 couches intermédiaires.

19. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications 14 à 18 dans lequel toutes les couches de poudre, y compris les couches intermédiaires éventuelles, sont constituées par un même alliage ou métal ou bien une ou plusieurs couches de poudre peuvent être constituées par un métal ou alliage
25 différent des autres couches.

30

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, dans lequel le pressage est réalisé par compression uniaxiale.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 20 dans lequel le pressage est

réalisé avec une pression de 10 à 700 MPa, de préférence de 100 MPa.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 21 dans lequel le frittage est réalisé à une température comprise entre la température minimum de début de frittage et la température de densification totale du substrat, et de préférence à une température correspondant à 85% de la température de densification totale du substrat.

23. Procédé selon la revendication 22 dans lequel la température de frittage est de 600°C à 1600°C, de préférence de 800°C à 1400°C, par exemple de 1200°C.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 23 dans lequel à l'issue du frittage, on réalise une oxydation partielle du substrat en mettant en contact le substrat avec un gaz oxydant tel que l'air ou l'oxygène à une température élevée et pendant une courte durée.

25. Cellule d'électrolyseur à haute température ou de pile à combustible comprenant un substrat métallique poreux selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

26. Cellule d'électrolyseur à haute température ou de pile à combustible selon la revendication 25, dans laquelle une électrode à eau ou à hydrogène, un électrolyte, et une électrode à oxygène

sont successivement empilés sur le substrat métallique poreux.

27. Cellule d'électrolyseur à haute
5 température ou de pile à combustible selon la
revendication 25, dans laquelle une électrode à
oxygène, un électrolyte, et une électrode à hydrogène
ou à eau, sont successivement empilés sur le substrat
métallique poreux.

1/3

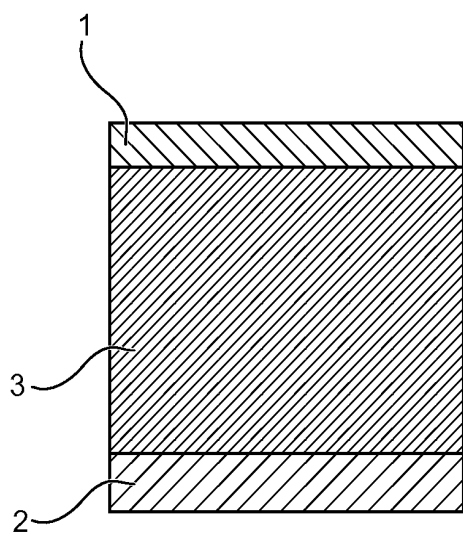


FIG. 1

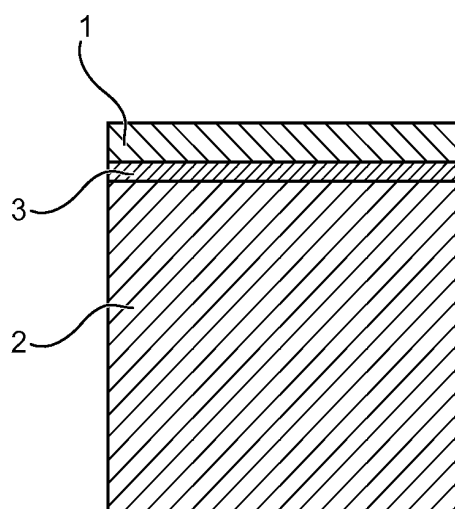


FIG. 2

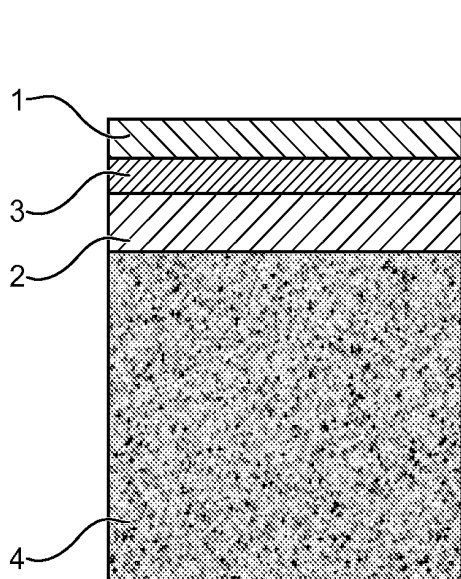


FIG. 3A

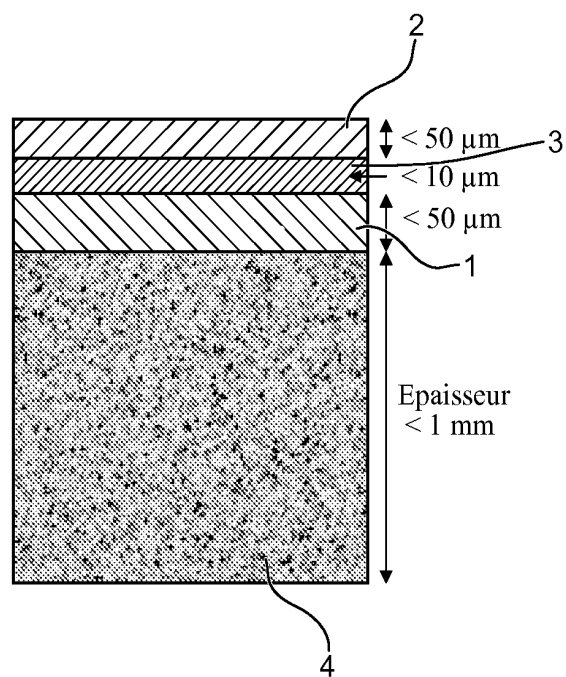


FIG. 3B

2/3

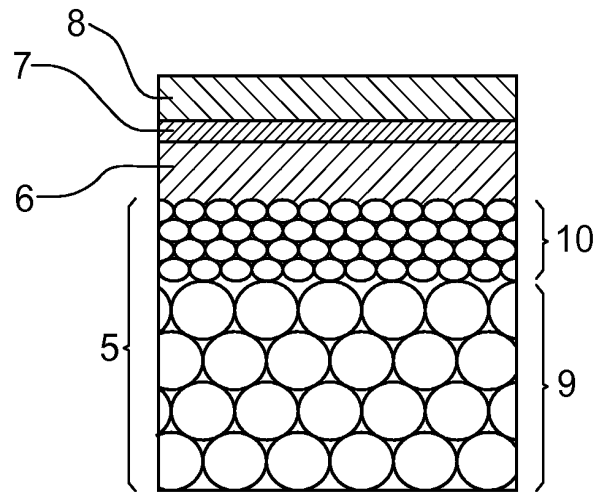


FIG. 4

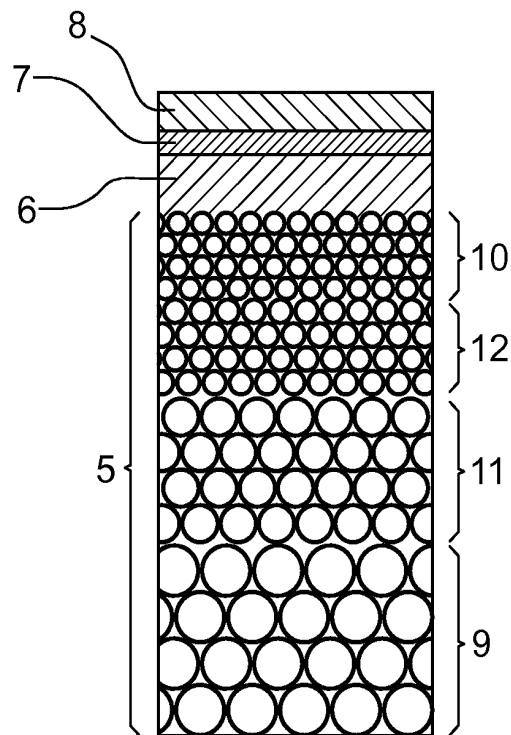


FIG. 5

3/3

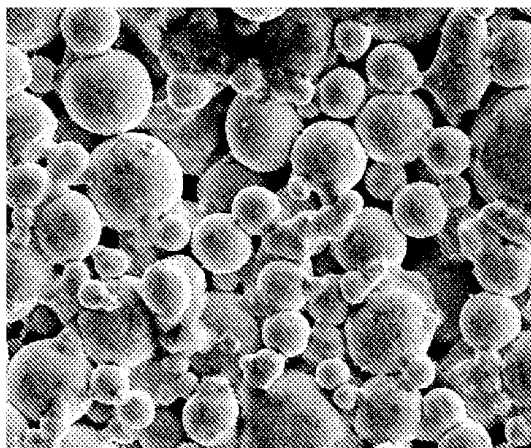


FIG.6

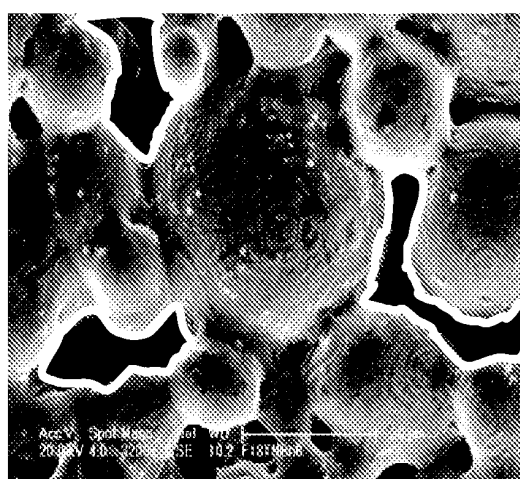


FIG.7



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 715240
FR 0857664

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	WO 2007/105096 A (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; SANO SEIJI [JP]; KAJIWARA TAKASHI [JP]; SATO) 20 septembre 2007 (2007-09-20) * revendications 1,7-9 * * alinéa [0047] - alinéa [0050] * * alinéa [0069] *	1-27	C22C1/08 C22C33/02 C22F1/00 C25B9/02 H01M8/02 H01M4/70 B22F3/12 B32B15/01 B32B5/22
X	EP 1 760 817 A (UNIV DENMARK TECH DTU [DK]) 7 mars 2007 (2007-03-07) * alinéa [0020] * * alinéa [0030] - alinéa [0033] * * revendications 1-26 * & WO 2007/025762 A (UNIV DENMARK TECH DTU [DK]; LARSEN PETER HALVOR [DK]; SMITH ANDERS [DK]) 8 mars 2007 (2007-03-08)	1-27	
X	WO 2008/048445 A (BLOOM ENERGY CORP [US]; BATAWI EMAD EL [US]; HICKEY DARREN [US]; MCELR) 24 avril 2008 (2008-04-24) * alinéa [0004] - alinéa [0006] * * alinéa [0012] - alinéa [0016] * * alinéa [0020] - alinéa [0023] * * revendications 1,7,8,11-14,22 * * revendications 25,27,28 *	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M B01D
X	WO 03/107455 A (UNIV CHICAGO [US]) 24 décembre 2003 (2003-12-24) * alinéa [SUMMARY.OF.THE.INVENTION] * * page 5, ligne 20 - page 6, ligne 35 *	1-27	
X	WO 02/35628 A (CERES POWER LTD [GB]) 2 mai 2002 (2002-05-02) * revendications 1-45; figures 1-4 * * page 3, ligne 23 - page 4, ligne 3 *	1-27	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 février 2009		Lombois, Thierry	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 715240
FR 0857664

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		
A	<p>EKATERINA V TSIPIS ET AL: "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review; II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects" JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY ; CURRENT RESEARCH AND DEVELOPMENT IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 12, no. 11, 11 juillet 2008 (2008-07-11), pages 1367-1391, XP019593289 ISSN: 1433-0768 * abrégé * * alinéa [INTRODUCTION] *</p>	1-27	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
A	<p>LIU Y ET AL: "Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate-temperature SOFCs" FUEL CELLS BULLETIN, ELSEVIER ADVANCED TECHNOLOGY, KIDLINGTON, GB, vol. 2004, no. 10, 1 octobre 2004 (2004-10-01), pages 12-15, XP004604485 ISSN: 1464-2859 * abrégé * * alinéa [CONCLUSIONS] *</p>	1-27	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 février 2009		Lombois, Thierry	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 715240
FR 0857664

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		
A	<p>GREENE E S ET AL: "Mass transfer in graded microstructure solid oxide fuel cell electrodes" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 161, no. 1, 20 octobre 2006 (2006-10-20), pages 225-231, XP025084981 ISSN: 0378-7753 [extrait le 2006-10-20] * abrégé * * alinéa [CONCLUSIONS] *</p>	1-27	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
A	<p>CHRISTIANSEN N ET AL: "Solid oxide fuel cell development at Topsoe Fuel Cell and Riso" FUEL CELLS BULLETIN, ELSEVIER ADVANCED TECHNOLOGY, KIDLINGTON, GB, vol. 2006, no. 8, 1 août 2006 (2006-08-01), pages 12-15, XP025165032 ISSN: 1464-2859 [extrait le 2006-08-01] * abrégé * * alinéa [STEELS.AND.COATINGS] *</p>		
D,A	<p>US 2003/175439 A1 (JACOBSON CRAIG P [US] ET AL) 18 septembre 2003 (2003-09-18) * alinéa [SUMMARY.OF.THE.INVENTION] *</p>	1-27	
D,A	<p>& US 6 605 316 B1 (VISCO STEVEN J [US] ET AL) 12 août 2003 (2003-08-12) * alinéa [SUMMARY.OF.THE.INVENTION] *</p>	1-27	
D,A	<p>& US 2003/021900 A1 (JACOBSON CRAIG P [US] ET AL) 30 janvier 2003 (2003-01-30) * alinéa [SUMMARY.OF.THE.INVENTION] *</p>	1-27	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 février 2009		Lombois, Thierry	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 715240
FR 0857664

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		
D,A	TUCKER ET AL: "Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 171, no. 2, 8 septembre 2007 (2007-09-08), pages 477-482, XP022238048 ISSN: 0378-7753 * alinéa [2.1.CELL.FABRICATION] * * alinéa [CONCLUSION] *	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
D,A	GB 2 386 126 A (CERES POWER LTD [GB]) 10 septembre 2003 (2003-09-10) * revendications 1-28 *	1-27	
D,A	GB 2 400 723 A (CERES POWER LTD [GB]) 20 octobre 2004 (2004-10-20) * revendications 1-78 * & GB 2 422 479 A (CERES POWER LTD [GB]) 26 juillet 2006 (2006-07-26)	1-27	
A	ANTEPARA I ET AL: "Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 151, 10 octobre 2005 (2005-10-10), pages 103-107, XP025269237 ISSN: 0378-7753 [extrait le 2005-10-10] * abrégé * * alinéa [CONCLUSIONS] * -/--	1-27	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 février 2009		Lombois, Thierry	
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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 715240
FR 0857664

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		
D,A	& VILLARREAL I ET AL: "Metal-supported solid oxide fuel cells" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS ELECTROCHEM. SOC USA, vol. 6, no. 9, septembre 2003 (2003-09), pages A178-A179, ISSN: 1099-0062 * alinéa [RESULTS.AD.DISCUSSIONS] * & ALAVA I ET AL: "Development of metal supported SOFC technology in Ikerlan" MEETING ABSTRACTS - 207TH MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY - MEETING ABSTRACTS 2005 ELECTROCHEMICAL SOCIETY INC. US, 2005, page 811, * abrégé *	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
D,A	----- WO 2004/012287 A (ALBERTA RES COUNCIL [CA]; SARKAR PARTHO [CA]; RHO HONGSANG [CA]; JOHAN) 5 février 2004 (2004-02-05) * revendications 1-36 * * page 3, alinéa 2; figures 1-7 *	1-27	
D,A	----- US 2006/251947 A1 (CARTER JOHN D [US] ET AL) 9 novembre 2006 (2006-11-09) * revendications 1-18; figures 1,2 *	1-27	
D,A	----- EP 1 353 394 A (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 15 octobre 2003 (2003-10-15) * revendications 1-5; figure 1 *	1-27	
D,A	----- WO 2006/082057 A (RISOE NAT LAB [DK]; LARSEN PETER HALVOR [DK]) 10 août 2006 (2006-08-10) * revendications 1-11; figures 1-3 * ----- -/--	1-27	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 février 2009		Lombois, Thierry	
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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		-----	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 715240
FR 0857664

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		
D,A	<p>MOLIN S ET AL: "Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 181, no. 1, 15 juin 2008 (2008-06-15), pages 31-37, XP022651335 ISSN: 0378-7753 [extrait le 2008-05-09] * alinéa [RESULTS] * * alinéa [CONCLUSIONS] * -----</p>	1-27	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 février 2009		Lombois, Thierry	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0857664 FA 715240**

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 23-02-2009

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
WO 2007105096	A	20-09-2007	CA 2644787 A1	20-09-2007
			JP 2007250351 A	27-09-2007
EP 1760817	A	07-03-2007	AU 2006286710 A1	08-03-2007
			CA 2620421 A1	08-03-2007
			CN 101253647 A	27-08-2008
			WO 2007025762 A2	08-03-2007
			KR 20080039540 A	07-05-2008
			NO 20080975 B	31-03-2008
			US 2008248361 A1	09-10-2008
WO 2007025762	A	08-03-2007	AU 2006286710 A1	08-03-2007
			CA 2620421 A1	08-03-2007
			CN 101253647 A	27-08-2008
			EP 1760817 A1	07-03-2007
			KR 20080039540 A	07-05-2008
			NO 20080975 B	31-03-2008
			US 2008248361 A1	09-10-2008
WO 2008048445	A	24-04-2008	US 2008096080 A1	24-04-2008
WO 03107455	A	24-12-2003	AU 2003237513 A1	31-12-2003
			US 2003231973 A1	18-12-2003
WO 0235628	A	02-05-2002	AU 9574201 A	06-05-2002
			CA 2459574 A1	02-05-2002
			CN 1476647 A	18-02-2004
			EP 1334528 A1	13-08-2003
			GB 2368450 A	01-05-2002
			JP 2004512651 T	22-04-2004
			US 2002048699 A1	25-04-2002
WO 0227846	A	04-04-2002	AU 9634701 A	08-04-2002
			EP 1327275 A2	16-07-2003
			US 2009035631 A1	05-02-2009
US 2008206616	A1	28-08-2008	WO 2008106504 A2	04-09-2008
US 6228521	B1	08-05-2001	AUCUN	
US 2003175439	A1	18-09-2003	AUCUN	
US 6605316	B1	12-08-2003	AT 322745 T	15-04-2006
			DE 60027192 T2	28-12-2006
			EP 1228546 A1	07-08-2002
			ES 2261225 T3	16-11-2006

EPO FORM P0465

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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0857664 FA 715240**

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 **23-02-2009**
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
US 6605316	B1		WO 0109968 A1	08-02-2001
			US 2003059668 A1	27-03-2003

US 2003021900	A1	30-01-2003	AUCUN	

GB 2386126	A	10-09-2003	AU 2003208450 A1	16-09-2003
			CA 2476574 A1	12-09-2003
			CN 1639895 A	13-07-2005
			EP 1497877 A2	19-01-2005
			WO 03075382 A2	12-09-2003
			HK 1054971 A1	14-07-2006
			JP 2005527074 T	08-09-2005
			US 2003224234 A1	04-12-2003

GB 2400723	A	20-10-2004	GB 2422479 A	26-07-2006

GB 2422479	A	26-07-2006	GB 2400723 A	20-10-2004

WO 2004012287	A	05-02-2004	AU 2003254655 A1	16-02-2004
			BR 0312869 A	12-07-2005
			CA 2493915 A1	05-02-2004
			CN 1672281 A	21-09-2005
			EP 1540755 A2	15-06-2005
			JP 2005534152 T	10-11-2005
			KR 20050026517 A	15-03-2005

US 2006251947	A1	09-11-2006	AUCUN	

EP 1353394	A	15-10-2003	AT 298934 T	15-07-2005
			DE 60300904 D1	04-08-2005
			DE 60300904 T2	22-12-2005
			JP 2003297390 A	17-10-2003
			TW 283495 B	01-07-2007
			US 2003186101 A1	02-10-2003

WO 2006082057	A	10-08-2006	AU 2006210103 A1	10-08-2006
			CA 2596173 A1	10-08-2006
			EP 1844517 A2	17-10-2007
			JP 2008529226 T	31-07-2008
			NO 20073872 B	31-08-2007
			US 2008118635 A1	22-05-2008

EPO FORM P0465

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