

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 29.07.08.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.10 Bulletin 10/05.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE PAUL SABATIER TOU-
LOUSE III Etablissement public à caractère scientifique
et culturel — FR.

⑦② Inventeur(s) : LONJON ANTOINE, DANTRAS ERIC,
DEMONT PHILIPPE et LACABANNE COLETTE.

⑦③ Titulaire(s) : UNIVERSITE PAUL SABATIER TOU-
LOUSE III Etablissement public à caractère scientifique
et culturel.

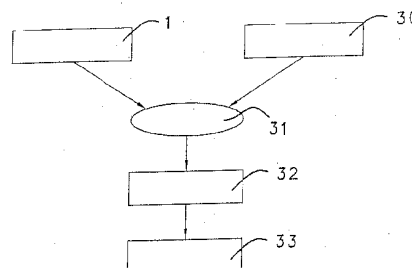
⑦④ Mandataire(s) : CABINET BARRE LAFORGUE ET
ASSOCIES.

⑤④ MATERIAU SOLIDE COMPOSITE ELECTRIQUEMENT CONDUCTEUR ET PROCEDE D'OBTENTION D'UN TEL
MATERIAU.

⑤⑦ L'invention concerne un matériau solide composite
électriquement conducteur comprenant :

- une matrice solide de matériau électriquement isolant,
- une charge de matériau électriquement conducteur,

caractérisé en ce que ladite charge comprend des nano-
particules (1) présentant une dimension inférieure à 500 nm
et un facteur de forme élevé, -notamment supérieur à 50-,
dans le volume de la matrice solide avec une quantité en vo-
lume inférieure à 10%.



MATÉRIAU SOLIDE COMPOSITE ÉLECTRIQUEMENT CONDUCTEUR ET PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UN TEL MATÉRIAU

5 L'invention concerne un matériau solide composite électriquement conducteur, et un procédé d'obtention d'un tel matériau.

Dans de nombreuses applications, on cherche à obtenir des matériaux solides composites qui, d'une part, présentent les avantages des matériaux composites vis-à-vis des métaux en termes de propriétés mécaniques
10 (notamment plus grande légèreté pour une rigidité ou une résistance équivalente), mais qui, d'autre part, soient électriquement conducteurs, c'est-à-dire présentent une conductivité électrique supérieure à 1 S.m^{-1} , typiquement de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} . Tel est le cas en particulier pour la réalisation de pièces de support ou de structure (châssis, plaques...) de véhicules, et plus particulièrement d'aéronefs et
15 de véhicules automobiles.

On a déjà proposé d'incorporer des charges de particules micrométriques ou nanométriques de matériau électriquement conducteur, notamment de nanotubes de carbone, dans des matériaux composites (cf. WO 01/87193). Néanmoins, le problème qui se pose est celui d'obtenir une
20 conductivité suffisante sans dégradation des propriétés mécaniques du matériau composite. En effet, les meilleures conductivités obtenues sont de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} avec les nanotubes de carbone avec de très faibles taux de charge (environ 1% volumique) sans dégradation notable des propriétés mécaniques. D'autre part, les conductivités maximales sont obtenues au prix d'une quantité
25 volumique supérieure à 25%, typiquement de l'ordre de 50%, qui modifie considérablement les propriétés mécaniques du matériau composite obtenu.

L'invention vise donc à proposer un matériau solide composite présentant simultanément des propriétés mécaniques comparables à celles des matériaux composites isolants, mais une conductivité électrique
30 supérieure à 1 S.m^{-1} .

Plus particulièrement, l'invention vise à proposer un matériau solide composite présentant une matrice solide (homogène ou composite) de matériau électriquement isolant, et une conductivité électrique supérieure à 1 S.m^{-1} , les propriétés mécaniques finales du matériau solide composite selon l'invention étant au moins à 90% celles de la matrice solide.

L'invention vise en outre à proposer un matériau composite présentant une conductivité électrique supérieure à 1 S.m^{-1} , mais dans lequel la surcharge massique liée au constituant électriquement conducteur dans le matériau composite n'excède pas 30%.

L'invention vise aussi à proposer un procédé d'obtention d'un tel matériau selon l'invention qui soit simple, peu coûteux, rapide à mettre en œuvre et respectueux de l'environnement, permettant la réalisation de pièces de formes quelconques avec des compositions de matériaux pouvant aussi être diverses.

Pour ce faire, l'invention concerne un matériau solide composite électriquement conducteur comprenant :

- une matrice solide de matériau électriquement isolant,
 - une charge de matériau électriquement conducteur,
- caractérisé en ce que ladite charge comprend des nanoparticules présentant une dimension inférieure à 500 nm et un facteur de forme élevé, notamment supérieur à 50, réparties dans le volume de la matrice solide avec une quantité en volume inférieure à 10%, notamment inférieure à 5%.

Plus particulièrement, un matériau selon l'invention est avantageusement caractérisé par l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- les nanoparticules présentent une plus petite dimension (notamment un diamètre) comprise entre 50 nm et 300 nm -notamment de l'ordre de 200 nm-,
- les nanoparticules présentent un facteur de forme supérieur à 50 -notamment de l'ordre de 250-,
- les nanoparticules présentent une longueur supérieure à $1 \mu\text{m}$, notamment comprise entre $30 \mu\text{m}$ et $300 \mu\text{m}$, en particulier de l'ordre de $50 \mu\text{m}$,

- les nanoparticules sont formées d'un matériau choisi dans le groupe formé de l'or, de l'argent, du nickel, du cobalt, du cuivre et de leurs alliages, à l'état non oxydé,
- les nanoparticules sont formées d'un matériau métallique non oxydé,
- 5 - il comprend une quantité de nanoparticules comprise entre 0,5% et 5% en volume,
- la matrice solide est formée d'un matériau polymère,
- la matrice solide comprend au moins un matériau polymère solide, notamment choisi parmi les matériaux thermoplastiques et les matériaux
- 10 thermodurcissables.

En particulier, le métal formant les nanoparticules est choisi dans le groupe formé des métaux non oxydables et des métaux susceptibles de former par oxydation, une couche stabilisée de métal oxydé s'étendant en surface des nanoparticules et adaptée pour préserver de l'oxydation, le métal massif sous-jacent non oxydé. Ainsi, un métal susceptible de former par oxydation une couche

15 surfacique d'épaisseur limitée en préservant de l'oxydation le métal sous-jacent est adapté pour former un matériau composite de conductivité électrique élevée après élimination de la couche surfacique oxydée. De tels métaux sont notamment les métaux dont l'oxydation superficielle conduit à la formation d'une couche

20 superficielle, dite couche de passivation, protectrice vis-à-vis de l'oxydation.

L'invention s'étend à un procédé d'obtention d'un matériau selon l'invention. L'invention concerne donc un procédé d'obtention d'un matériau solide composite conducteur caractérisé en ce qu'on réalise une dispersion de nanoparticules de matériau électriquement conducteur présentant une dimension

25 inférieure à 500 nm et un facteur de forme élevé -notamment supérieur à 50- dans une composition liquide précurseur d'une matrice solide de matériau électriquement isolant, de façon à obtenir une quantité en volume de nanoparticules dans le matériau composite inférieure à 10%, notamment inférieure à 5%.

Avantageusement, les nanoparticules de matériau

30 électriquement conducteur présentent un facteur de forme élevé, notamment supérieur à 50, particulièrement compris entre 50 et 5000, plus particulièrement

compris entre 100 et 1000, particulièrement et avantageusement de l'ordre de 250.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise une dispersion des nanoparticules dans un solvant liquide, on mélange cette dispersion dans la composition liquide précurseur, et on élimine le solvant liquide. Ledit
5 solvant liquide est de préférence choisi parmi les solvants non susceptibles d'oxyder les nanoparticules, ou de ne les oxyder que partiellement et de façon limitée.

En outre, avantageusement et selon l'invention, la matrice solide comprenant au moins un matériau polymère, la composition liquide précurseur est une solution dudit matériau polymère dans un solvant liquide choisi
10 parmi le solvant de la dispersion de nanoparticules, les solvants miscibles avec le solvant de la dispersion de nanoparticules. La dispersion de nanoparticules peut avantageusement être incorporée à ladite composition liquide précurseur au cours d'une étape de fabrication de la matrice solide.

Avantageusement et selon l'invention, la matrice solide
15 comprenant au moins un matériau thermoplastique, la composition liquide précurseur est formée de la matrice solide à l'état fondu. En variante, avantageusement et selon l'invention, la matrice solide comprenant au moins un matériau thermodurcissable, la composition liquide précurseur est formée d'au moins une composition liquide entrant dans la composition du matériau
20 thermodurcissable.

Par ailleurs, avantageusement et selon l'invention, on soumet la dispersion des nanoparticules dans la composition liquide précurseur aux ultrasons.

En outre, avantageusement, dans un procédé selon l'invention,
25 on utilise des nanoparticules selon l'une au moins des caractéristiques mentionnées ci-dessus. Avantageusement et selon l'invention, on utilise une quantité de nanoparticules comprise entre 0,5% et 5% en volume. On utilise une quantité de nanoparticules métalliques sensiblement comprise entre 0,5% et 5,0%, adaptée pour pallier à l'augmentation de la masse du matériau composite tout en conservant
30 d'une part une valeur de conductivité électrique élevée, notamment supérieure à 1 S.m^{-1} , et d'autre part les propriétés mécaniques du matériau polymère initial.

L'invention permet pour la première fois d'obtenir un matériau solide composite de propriétés mécaniques correspondant au moins sensiblement à celles d'une matrice solide isolante (homogène ou composite) avec une conductivité électrique élevée, supérieure à 1 S.m^{-1} , typiquement de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} . Un matériau selon l'invention peut ainsi avantageusement remplacer les matériaux métalliques traditionnels utilisés (aciers, alliages légers...), notamment pour la construction de pièces support et/ou de structure dans les véhicules, notamment les avions, ou encore dans les bâtiments.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante, qui se réfère aux figures annexées et des exemples qui suivent à titre non limitatif, sur lesquelles :

- la figure 1 est un schéma synoptique descriptif d'un procédé de fabrication de nanoparticules métalliques,
- la figure 2 est un schéma en perspective d'un dispositif mis en œuvre dans un procédé de fabrication de nanoparticules métalliques,
- la figure 3 est une vue en coupe d'un détail d'un dispositif d'électrodéposition selon l'invention,
- la figure 4 est un organigramme général d'un procédé selon l'invention.

Dans un procédé de fabrication de nanoparticules 1 métalliques selon l'invention, représenté en figure 1, on utilise une membrane 2 solide présentant des canaux 3 parallèles traversants et débouchants sur les deux faces principales de ladite membrane 2. Par exemple, la membrane 2 est une couche poreuse obtenue par anodisation d'un substrat d'aluminium, par exemple d'épaisseur sensiblement de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ et présentant des pores dont le diamètre moyen de la section droite parallèle aux faces principales de la couche poreuse est par exemple de l'ordre de 200 nm . La membrane 2 est par exemple une membrane de filtration en alumine (Porous Anodised Alumina, Whatman, Réf 6809-5022 et 6809-5002). Dans un procédé selon l'invention, l'épaisseur de la membrane 2 et sa porosité moyenne sont adaptées pour permettre la fabrication de nanoparticules 1 métalliques présentant une dimension inférieure à 500 nm et un facteur de forme élevé, notamment supérieur à 50.

On réalise une étape 21 d'application d'une couche 14 d'argent métallique sur l'une des faces principales de ladite membrane 2, ladite couche 14 étant adaptée pour fermer les canaux 3 sur la face cathodique de la membrane 2 et pour former un contact électriquement conducteur entre une plaque 6 de métal conducteur, par exemple en cuivre ou en argent, formant la cathode d'un dispositif d'électrodéposition et la membrane 2. On réalise cette application par tous moyens appropriés, notamment par pulvérisation cathodique ou « sputtering » d'un substrat d'argent sur la face cathodique de la membrane 2.

On forme une liaison électriquement conductrice entre la plaque 6 formant la cathode du dispositif d'électrodéposition et la face cathodique de la membrane 2 par contact de la couche 14 d'argent de la membrane 2 avec la plaque 6 formant la cathode. On réalise cette liaison électriquement conductrice en scellant la membrane 2 et la plaque 6 par des moyens mécaniques et/ou adhésifs, notamment par de la laque d'argent.

Une anode 7 est disposée en regard de la face de la membrane 2, opposée à la cathode. L'anode 7, la cathode 6 et la membrane 2 sont noyées dans un bain 4 électrolytique. L'anode 7 est formée d'un fil métallique massif, notamment d'un fil constitué du métal massif à électrodeposer, et dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Cependant, dans un dispositif de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention, l'anode 7 peut être formée d'un ruban, d'une grille ou d'une plaque. L'anode 7 présente la même composition chimique que le métal formant les cations du bain d'électrodéposition. On place l'anode 7 parallèlement à la surface accessible de la membrane 2 et à une distance de l'ordre de 1 cm de la surface accessible de la membrane 2 solide.

Dans ce dispositif, représenté en figure 2, l'anode 7 est reliée à la borne positive d'un générateur de courant continu, et la cathode 6 est reliée à la borne négative de ce générateur.

Dans cette configuration, le dispositif d'électrodéposition ainsi formé, représenté en figure 2, est adapté pour permettre l'établissement d'un courant stable au cours de l'électrodéposition, et la formation de nanoparticules 1 de facteur de forme élevé et de grande conductivité dans les canaux 3 de la membrane

2.

Le dispositif d'électrodéposition comprend en outre des moyens d'agitation et d'homogénéisation du bain 4 d'électrodéposition. Ces moyens d'agitation et d'homogénéisation comprennent par exemple un organe 24 magnétique d'agitation placé dans le bain d'électrodéposition de telle sorte que cet organe ne rentre en contact ni avec la membrane 2 solide ni avec le fil métallique formant l'anode 7. En outre, le bain 4 d'électrodéposition est maintenu à une température prédéterminée inférieure à 80°, notamment comprise entre 40°C et 60°C, en particulier de l'ordre de 50°C pour l'électrodéposition d'or, par chauffage du bain 4 d'électrodéposition par un organe 25 de chauffage disposé sous la plaque 6 formant la cathode.

Dans une étape 16 préliminaire d'électrodéposition, on forme une couche 18 d'initiation de croissance, en réalisant une électrodéposition avec un bain d'électrodéposition formé d'une solution contenant des espèces cationiques du nickel, notamment une solution, dite solution de Watts, contenant des cations Ni^{2+} . Cette électrodéposition du métal initiateur se réalise au fond des canaux 3 de la membrane 2 à partir de la couche 14 d'argent qui les referme. On réalise cette électrodéposition de façon que l'épaisseur de la couche 18 d'initiation de croissance obtenue soit par exemple de l'ordre de 3 μm . On obtient une telle couche de nickel à l'issue de l'étape 16 préliminaire d'électrodéposition d'une durée d'électrodéposition sensiblement de l'ordre de 5 min pour une valeur moyenne de courant électrique de l'ordre de 80 mA.

Dans une étape subséquente 17 d'électrodéposition des nanoparticules métalliques, on remplace le bain électrolytique précédent par un bain comprenant la(es) espèce(s) métallique(s) des nanoparticules 1 métalliques à préparer et on réalise une électrodéposition de ce métal notamment avec une tension entre la cathode 6 et l'anode 7 du dispositif d'électrodéposition, par exemple pour l'électrodéposition d'or, de valeur inférieure à 1 V, notamment de l'ordre de 0,7 V. Dans ces conditions, l'intensité initiale du courant dans le dispositif d'électrodéposition est de sensiblement de l'ordre de 3,5 mA. Au cours du dépôt du métal des nanoparticules 1 métalliques, l'intensité du courant décroît jusqu'à

atteindre une valeur de l'ordre de 0,9 mA. On forme ainsi un matériau composite formé d'une couche d'alumine dont les pores forment un moulage de nanoparticules 1 métalliques. Les nanoparticules 1 formées présentent une structure métallique proche de la structure du métal massif, et présentant les propriétés conductrices du métal massif. Les nanoparticules 1 métalliques ainsi obtenues présentent un facteur de forme élevé. Les nanoparticules 1 métalliques ainsi obtenues présentent une longueur correspondant à celle des canaux, par exemple supérieure à 40 μm , notamment de l'ordre de 50 μm .

Dans un procédé selon l'invention, représenté en figure 1, on dissocie ensuite la membrane 2 et la plaque 6 formant la cathode du dispositif d'électrodéposition de façon à libérer la face principale de ladite membrane 2 présentant la couche 14 d'argent.

Lors du traitement 9 de dissolution ultérieur, on réalise une étape 15 d'attaque acide de la couche 14 d'argent ainsi exposée, et de la couche 18 d'initiation de croissance formée de nickel. On réalise cette étape 15 d'attaque acide en tamponnant la surface de la membrane 2 avec un coton imbibé d'une solution d'acide nitrique à une concentration de massique de 68%. On peut aussi réaliser cette étape 15 d'attaque acide selon toute méthode appropriée adaptée pour permettre la dissolution de l'argent et du nickel sans toutefois sensiblement permettre la dissolution de l'alumine de la membrane 2 solide. Ainsi, on élimine la couche 14 d'argent et au moins une partie de l'épaisseur de la couche 18 de nickel tout en préservant les nanoparticules 1 métalliques de ladite attaque 15 acide.

On réalise ensuite une étape 10 d'attaque alcaline et de dissolution de la membrane 2 comprenant les nanoparticules 1 métalliques, dans des conditions adaptées pour permettre une attaque basique et une solubilisation de l'alumine de la membrane 2 solide dans un bain de dissolution alcalin, tout en préservant le métal des nanoparticules 1 métalliques.

On immerge par exemple la membrane 2 comprenant les nanoparticules 1 métalliques dans le bain formé d'une solution aqueuse alcaline d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, à la température ambiante, notamment à une température comprise entre 20°C et 25°C. On choisit une

concentration du sel alcalin dans la solution comprise entre 0,1 g/L et la concentration de saturation de la solution, notamment une concentration sensiblement de l'ordre de 48 g/L. Avec une durée de traitement de 15 min dans une solution d'hydroxyde de sodium à 48 g/L, l'alumine de la membrane 2 est
5 complètement solubilisée dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et les nanoparticules 1 métalliques solides sont libérées en suspension dans ladite solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Il est particulièrement avantageux, dans un procédé selon l'invention, de séparer d'une part la solution aqueuse alcaline contenant l'excès
10 d'hydroxyde de sodium et l'alumine solubilisée, et d'autre part les nanoparticules 1 métalliques pour permettre l'utilisation ultérieure des nanoparticules 1 métalliques. On réalise cette séparation 19 par filtration des nanoparticules 1 métalliques et de la solution aqueuse alcaline en utilisant une membrane en polyamide présentant une porosité moyenne de l'ordre de 0,2 μm . On utilise une membrane nylon
15 WHATMAN (Ref 7402-004) sur laquelle les nanoparticules 1 métalliques sont retenues. On réalise cette étape de séparation 19 par filtration par tous moyens appropriés, par exemple des moyens de filtration sous vide ou à pression atmosphérique. On réalise ensuite, sur la membrane de polyamide, une étape de lavage des nanoparticules 1 métalliques avec une quantité d'eau distillée adaptée
20 pour permettre l'élimination de la solution aqueuse alcaline et de l'alumine solubilisée. Il est bien sûr préférable de ne pas laisser les nanoparticules 1 métalliques en contact direct avec l'oxygène de l'air de façon à minimiser les risques d'oxydation des nanoparticules 1 métalliques.

Afin de peser la masse des nanoparticules 1 métalliques
25 produite lors d'un procédé de fabrication selon l'invention, on réalise un rinçage des nanoparticules métalliques avec un solvant volatil, notamment un solvant choisi parmi l'acétone et l'éthanol. On sèche ensuite les nanoparticules 1 métalliques obtenues par chauffage une température supérieure à la température d'ébullition du solvant volatil, notamment à 60°C pour l'acétone.

30 Il est préférable de conserver les nanoparticules 1 métalliques à l'abri de l'air dans un solvant usuel, par exemple choisi dans le groupe formé de

l'eau, de l'acétone, du toluène. On disperse les nanoparticules 1 métalliques dans le solvant de façon à éviter la formation d'agrégats de nanoparticules 1 métalliques. Avantageusement, on disperse les nanoparticules 1 métalliques dans le solvant par un traitement 23 de la suspension des nanoparticules 1 dans le milieu liquide dans
5 un bain à ultrasons de fréquence sensiblement de l'ordre de 20 kHz pour une puissance de l'ordre de 500.

Dans un procédé de fabrication d'un matériau 33 solide composite électriquement conducteur selon l'invention, représenté en figure 4, on réalise une dispersion de nanoparticules 1 métalliques à l'état non oxydé, présentant
10 une dimension inférieure à 500 nm et de facteur de forme élevé –notamment supérieur à 50–, dans une composition 30 liquide précurseur d'une matrice solide. On choisit la composition 30 liquide dans le groupe formé des polymères isolant électriques thermoplastiques et des polymères isolant électriques thermodurcissables. Par exemple, on choisit un isolant électrique thermoplastique
15 dans le groupe formé du polyamide et des copolymères de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et de trifluoroéthylène (TRFE). Un copolymère PVDF-TRFE présente avantageusement une conductivité intrinsèque de l'ordre de 10^{-12} S.m⁻¹. On réalise cette dispersion par mélange 31 d'une part d'une suspension de nanoparticules 1 métalliques à l'état non oxydé dans un milieu liquide formé d'un
20 solvant et d'autre part d'une composition liquide obtenue par solubilisation d'un polymère isolant électrique dans le même solvant. Par exemple, on dissout une quantité d'un copolymère de PVDF-TRFE dans une quantité d'acétone et on y ajoute une quantité de la suspension de nanoparticules 1 dans l'acétone. On réalise ce mélange de façon que la proportion volumique de nanoparticules 1 métalliques et
25 de copolymère soit inférieure à 10%, en particulier proche de 5%. On homogénéise le mélange des nanoparticules 1 et la composition 30 de PVDF-TRFE dans l'acétone. Il est possible d'améliorer la dispersion des nanoparticules 1 solides dans le mélange liquide par un traitement de la suspension avec des ultrasons.

On réalise ultérieurement une étape 32 d'élimination du
30 solvant. On réalise cette étape d'élimination du solvant par tous moyens appropriés, notamment par évaporation du solvant à la pression atmosphérique, notamment à

chaud, ou bien par évaporation sous pression réduite. On obtient un composite formé d'une dispersion de nanoparticules 1 dans une matrice solide de PVDF-TRFE.

On réalise ensuite une étape 33 de mise en forme du matériau solide composite selon l'invention. On réalise cette mise en forme par tous moyens appropriés et notamment par pressage et/ou moulage à chaud.

Dans un procédé selon l'invention, on utilise des nanoparticules 1 métalliques susceptibles d'être obtenues par un procédé de fabrication représenté en figure 1. On prépare de telles nanoparticules 1 métalliques, aussi appelés nanofils, de facteur de forme supérieur à 50, par un procédé d'électrodéposition d'argent dans les canaux d'une membrane solide poreuse, décrit dans les exemples 1 à 5.

EXEMPLE 1 : Préparation de nanoparticules d'or.

On traite par pulvérisation cathodique une membrane de filtration en alumine (Porous Anodised Alumina, Whatmann, Réf 6809-5022 ou 6809-5002) avec de l'argent de façon à déposer un film d'argent couvrant la surface de la membrane de filtration. On applique la face de la membrane solide revêtue d'argent (surface conductrice cathodique) sur la plaque formant cathode d'un dispositif d'électrodéposition de façon à former un contact électriquement conducteur entre la plaque formant cathode et la surface argentée de la membrane de filtration. On dépose ensuite, lors de l'étape préliminaire d'électrodéposition, la première couche d'initiation de croissance à partir d'une solution électrolytique de Watts contenant des ions Ni^{2+} . On contrôle l'intensité du courant établi entre l'anode et la cathode de façon que la valeur de celui-ci se maintienne à 80 mA pendant 5 min à la température ambiante. On obtient ainsi, sur le fond des pores ouverts de la membrane solide, un dépôt de nickel métallique d'épaisseur sensiblement de l'ordre de 3 μm . On réalise un rinçage des canaux de la membrane solide de façon à extraire des canaux les cations métalliques du bain d'électrodéposition de l'étape préliminaire d'électrodéposition.

Pour l'étape d'électrodéposition des nanoparticules métalliques, on remplace l'anode en nickel du dispositif d'électrodéposition par une

anode en or et on remplace la solution de Watts par une solution d'or complexé à des anions thiosulfate-thiosulfite dépourvus de cyanure. On réalise une électrodéposition sous une tension de 0,7 V et en maintenant la température de la solution électrolytique à une valeur proche de 50°C, sous agitation magnétique.

5 Dans ces conditions, l'intensité initiale du courant électrique est sensiblement de l'ordre de 3,5 mA et décroît au cours du dépôt jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,9 mA. On traite la face cathodique de la membrane solide en immergeant la membrane solide dans une solution aqueuse d'acide nitrique à une concentration massique de 680 g/L. On immerge ensuite la membrane solide contenant les

10 nanoparticules métalliques dans une solution aqueuse de soude à une concentration de 48 g/L. Au bout de 15 min de traitement, les nanoparticules métalliques sont libérées dans la solution de soude. On sépare ensuite par filtration, les nanoparticules métalliques libérées et la solution alcaline. On lave les nanoparticules métalliques avec de l'acétone. Il est préférable de stocker les

15 nanoparticules métalliques ainsi préparées dans le même solvant. On obtient 25 mg de nanoparticules d'or par cm^2 de membrane solide. Ces nanoparticules d'or présentent un diamètre moyen de l'ordre de 200 nm et une longueur de l'ordre de 50 μm pour un facteur de forme sensiblement proche de 250.

EXEMPLE 2 : Préparation de nanoparticules de nickel.

20 On prépare, comme décrit dans l'exemple 1, une membrane de filtration en alumine présentant un film d'argent sur sa face cathodique et une couche d'initiation de croissance en nickel.

Pour l'étape d'électrodéposition des nanoparticules métalliques, on conserve l'anode en nickel du dispositif d'électrodéposition et la

25 solution de Watts. On réalise une électrodéposition sous une tension comprise entre 3 V et 4 V, notamment de l'ordre de 3 V et en maintenant la température de la solution électrolytique à une valeur proche de la température ambiante et sans agitation de la solution électrolytique. Dans ces conditions, on obtient des nanoparticules de nickel de longueur sensiblement de l'ordre de 50 μm en 40 min

30 avec une intensité initiale de courant électrique entre l'anode et la cathode de l'ordre de 180 mA, en 60 min avec une intensité initiale de courant électrique entre l'anode

et la cathode de l'ordre de 98 mA, en 90 min avec une intensité initiale de courant électrique entre l'anode et la cathode de l'ordre de 65 mA.

On élimine, de la même façon que dans l'exemple 1, l'argent et le nickel surfacique de la membrane solide et on libère les nanoparticules métalliques par traitement alcalin. On obtient 12 mg de nanoparticules de nickel par cm^2 de membrane solide. Ces nanoparticules de nickel présentent un diamètre moyen de l'ordre de 200 nm et une longueur de l'ordre de 50 μm pour un facteur de forme proche de 250.

EXEMPLE 3 : Préparation de nanoparticules de cobalt.

On prépare, comme décrit dans l'exemple 1, une membrane de filtration en alumine présentant un film d'argent sur sa face cathodique et une couche d'initiation de croissance en nickel.

Pour l'étape d'électrodéposition des nanoparticules métalliques, on utilise une anode en cobalt et une solution aqueuse de sulfate de cobalt (Co^{2+}). Le cobalt présentant un couple électrochimique proche de celui du nickel, on réalise une électrodéposition sous une tension comprise entre 3 V et 4 V et en maintenant la température de la solution électrolytique à une valeur proche de la température ambiante et sans agitation de la solution électrolytique. Dans ces conditions, on obtient des nanoparticules de cobalt de longueur sensiblement de l'ordre de 50 μm en 40 min avec une intensité initiale de courant électrique entre l'anode et la cathode de l'ordre de 180 mA, en 60 min avec une intensité initiale de courant électrique de l'ordre de 98 mA, en 90 min avec une intensité initiale de courant électrique de l'ordre de 65 mA.

On élimine, de la même façon que dans l'exemple 1, l'argent et le nickel surfacique de la membrane solide et on libère les nanoparticules de cobalt par traitement alcalin.

EXEMPLE 4 : Préparation de nanoparticules d'argent.

On prépare, comme décrit dans l'exemple 1, une membrane de filtration en alumine présentant un film d'argent sur sa face cathodique et une couche d'initiation de croissance en nickel.

Pour l'étape d'électrodéposition des nanoparticules

métalliques, on utilise une anode en argent et une solution aqueuse de sulfite d'argent. On réalise une électrodéposition sous une tension proche de 0,25 V et en maintenant la température de la solution électrolytique à une valeur proche de 30°C sous agitation de la solution électrolytique. Dans ces conditions, on obtient des nanoparticules d'argent de longueur sensiblement de l'ordre de 50 μm en 180 min avec une intensité initiale de courant électrique entre l'anode et la cathode de l'ordre de 9 mA.

On élimine, de la même façon que dans l'exemple 1, l'argent et le nickel surfacique de la membrane solide et on libère les nanoparticules d'argent par traitement alcalin.

EXEMPLE 5 : Préparation de nanoparticules de cuivre

On prépare, comme décrit dans l'exemple 1, une membrane de filtration en alumine présentant un film d'argent sur sa face cathodique et une couche d'initiation de croissance en nickel.

Pour l'étape d'électrodéposition des nanoparticules métalliques, on utilise une anode en cuivre et une solution aqueuse de sulfate de cuivre (Cu^{2+}). On réalise une électrodéposition sous une tension proche de 0,5 V, particulièrement de 0,6 V et en maintenant la température de la solution électrolytique à une valeur proche de la température ambiante et sans agitation de la solution électrolytique. Dans ces conditions, on obtient des nanoparticules de cuivre de longueur sensiblement de l'ordre de 50 μm en 30 min avec une intensité initiale de courant électrique entre l'anode et la cathode de l'ordre de 100 mA.

On élimine, de la même façon que dans l'exemple 1, l'argent et le nickel surfacique de la membrane solide et on libère les nanoparticules de cuivre par traitement alcalin.

EXEMPLE 6 : Préparation d'un matériau composite conducteur à base d'une matrice thermoplastique (PVDF-TRFE).

On disperse 250 mg des nanoparticules d'or (nanofils d'or) dans 15 mL d'acétone et on soumet la suspension obtenue à un traitement aux ultrasons dans un bain à ultrasons de fréquence sensiblement de l'ordre de 20 kHz, pour une puissance dispersée de l'ordre de 500 W. D'autre part, on solubilise

443 mg de PVDF-TRFE dans 10 mL d'acétone, et on ajoute la suspension de nanofils d'or dans la solution de PVDF-TRFE. On homogénéise ce mélange par traitement aux ultrasons à une fréquence de l'ordre de 20 kHz, pour une puissance dispersée de l'ordre de 500 W de façon à préserver la structure des nanofils. On élimine l'acétone du mélange par évaporation de l'acétone sous pression réduite dans un évaporateur rotatif et on presse le matériau composite obtenu de façon à obtenir un film polymère de 150 μm d'épaisseur. Le taux de charge des nanofils d'or dans le matériau composite ainsi obtenu est proche de 5% en volume. Une telle charge de 5% en volume des nanofils d'or dans le matériau composite correspond à une augmentation de la masse de 30% du matériau composite. La conductivité du matériau composite est de 10^2 S.m^{-1} . En outre, et de façon particulièrement avantageuse, le seuil de percolation d'un tel matériau composite, en deçà duquel le matériau perd sa conductivité, est de l'ordre de 1% (en volume).

A titre comparatif, pour atteindre une telle conductivité de 10^2 S.m^{-1} avec une composition de particules micrométriques de facteur de forme inférieur à 50 dans un copolymère de PVDF-TRFE, le taux de charge volumique devrait être d'au moins 28% et l'augmentation de la masse du matériau composite serait de l'ordre de 70% et affectant sensiblement les propriétés mécaniques du composite final.

EXEMPLE 7 : Préparation d'un matériau composite conducteur à base d'une matrice thermodurcissable (résine époxyde).

On disperse 250 mg des nanoparticules d'argent (nanofils d'argent) dans 15 mL d'acétone et on soumet la suspension obtenue à un traitement aux ultrasons dans un bain à ultrasons de fréquence sensiblement de l'ordre de 20 kHz, pour une puissance dispersée de l'ordre de 500 W. D'autre part, on solubilise 515 mg de résine époxyde de type DGEBA (Ether diglycidique de bisphénol-A) dans 10 mL d'acétone, et on ajoute la suspension de nanofils d'argent dans la solution de résine époxyde. On homogénéise ce mélange par agitation mécanique puis par traitement aux ultrasons à une fréquence de l'ordre de 20 kHz, pour une puissance dispersée de l'ordre de 500 W de façon à préserver la structure des nanofils. On ajoute un durcisseur formé d'une amine. On élimine l'acétone du

mélange par évaporation de l'acétone sous pression réduite dans un évaporateur rotatif. On dégaze ensuite la suspension homogène des nanofils d'argent dans la matrice époxyde sous pression inférieure à la pression atmosphérique et on réalise la polymérisation de la résine et du durcisseur à température ambiante.

- 5 Le taux de charge des nanofils d'argent dans le matériau composite ainsi obtenu est proche de 5% en volume. Une telle charge de 5% en volume des nanofils d'argent dans le matériau composite correspond à une augmentation de la masse de 33% du matériau composite. La conductivité du matériau composite est de 10^2 S.m^{-1} . En outre, et de façon particulièrement
- 10 avantageuse, le seuil de percolation d'un tel matériau composite, en deçà duquel le matériau n'est pas électriquement conducteur, est de l'ordre de 1% (en volume).

- A titre comparatif, pour atteindre une telle conductivité de 10^2 S.m^{-1} avec une composition de particules micrométriques de facteur de forme inférieur à 50 dans une résine époxyde de type DGEBA, le taux de charge
- 15 volumique devrait être d'au moins 20% et l'augmentation de la masse du matériau composite serait de l'ordre de 70%.

REVENDICATIONS

1/ Matériau solide composite électriquement conducteur comprenant :

- une matrice solide de matériau électriquement isolant,
- 5 - une charge de matériau électriquement conducteur, caractérisé en ce que ladite charge comprend des nanoparticules (1) présentant une dimension inférieure à 500 nm et un facteur de forme élevé, -notamment supérieur à 50-, dans le volume de la matrice solide avec une quantité en volume inférieure à 10%.

10 2/ Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nanoparticules (1) présentent une plus petite dimension comprise entre 50 nm et 300 nm -notamment de l'ordre de 200 nm-.

3/ Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules (1) présentent un facteur de forme supérieur
15 à 50 -notamment de l'ordre de 250-.

4/ Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les nanoparticules (1) présentent une longueur supérieure à 1 μm , notamment comprise entre 30 μm et 300 μm , en particulier de l'ordre de 50 μm .

20 5/ Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les nanoparticules (1) sont formées d'un métal choisi dans le groupe formé de l'or, de l'argent, du nickel, du cobalt et du cuivre et de leurs alliages, à l'état non oxydé.

6/ Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de nanoparticules (1) comprise entre
25 0,5% et 5% en volume.

7/ Matériau selon d'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matrice (30) solide comprend au moins un matériau polymère solide.

30 8/ Procédé d'obtention d'un matériau solide composite conducteur caractérisé en ce qu'on réalise une dispersion de nanoparticules (1) de

matériau électriquement conducteur présentant une dimension inférieure à 500 nm et un facteur de forme supérieur à 50 dans une composition (30) liquide précurseur d'une matrice solide de matériau électriquement isolant, de façon à obtenir une quantité en volume de nanoparticules (1) dans le matériau composite inférieure à 10%.

9/ Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que :

- on réalise une dispersion des nanoparticules dans un solvant liquide,
- on mélange cette dispersion dans la composition (30) liquide précurseur,
- on élimine le solvant liquide.

10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la matrice solide comprenant au moins un matériau polymère, la composition (30) liquide précurseur est une solution dudit matériau polymère dans un solvant liquide choisi parmi le solvant de la dispersion de nanoparticules (1) et les solvants miscibles avec le solvant de la dispersion de nanoparticules (1).

11/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la matrice solide comprenant au moins un matériau thermoplastique, la composition liquide précurseur est formée de la matrice solide à l'état fondu.

12/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la matrice solide comprenant au moins un matériau thermodurcissable, la composition liquide précurseur est formée d'au moins une composition liquide entrant dans la composition du matériau thermodurcissable.

13/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'on soumet la dispersion des nanoparticules (1) dans la composition (30) liquide précurseur aux ultrasons.

14/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce qu'on utilise des nanoparticules (1) présentant une plus petite dimension comprise entre 50 nm et 300 nm -notamment de l'ordre de 200 nm-.

15/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise des nanoparticules (1) présentant un facteur de forme supérieur à 50 -notamment de l'ordre de 250-.

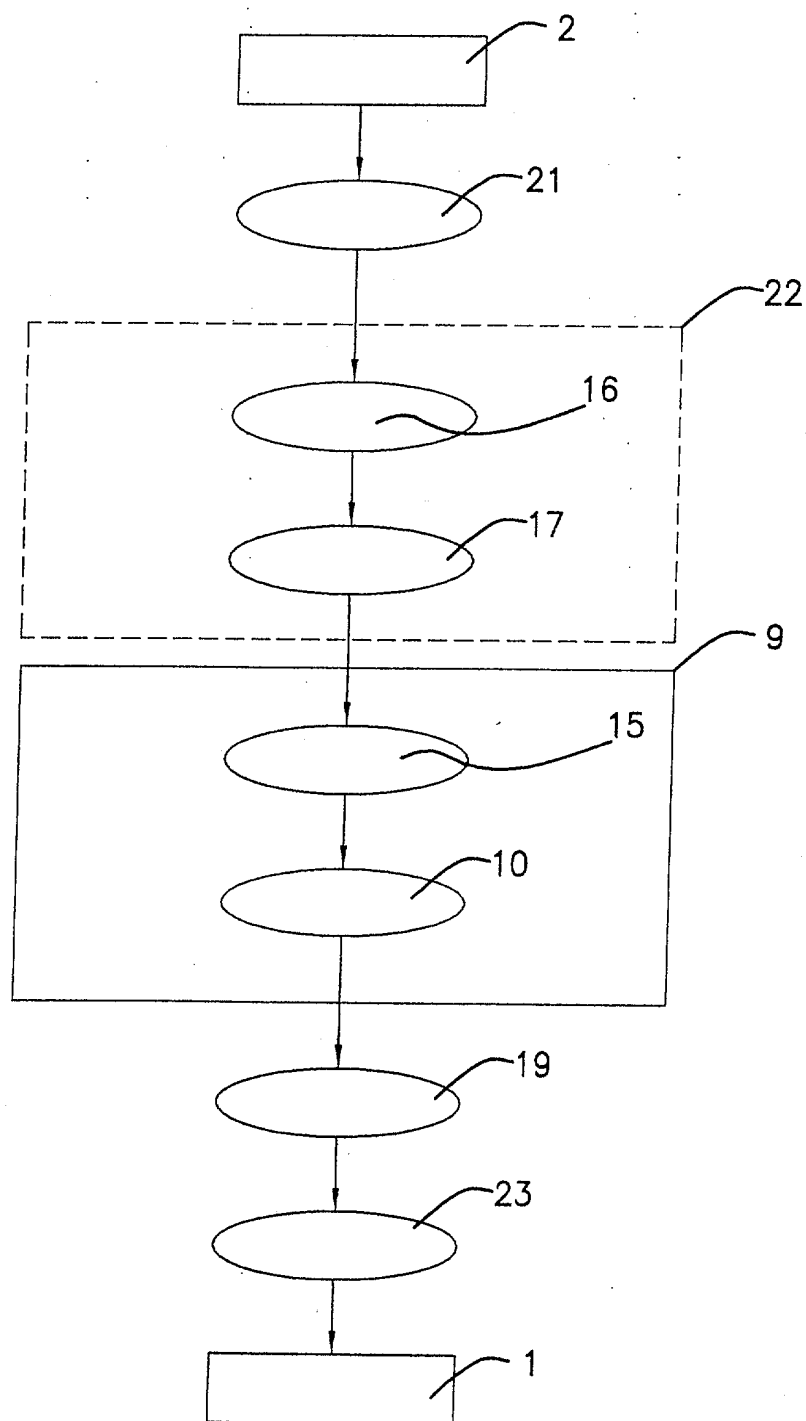
16/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 15, caractérisé en ce que les nanoparticules (1) présentent une longueur supérieure à 1 μm , notamment comprise entre 30 μm et 300 μm , en particulier de l'ordre de 50 μm .

5 17/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 16, caractérisé en ce qu'on utilise des nanoparticules (1) formées d'un matériau choisi dans le groupe formé de l'or, de l'argent, du nickel, du cobalt, du cuivre et de leurs alliages, à l'état non oxydé.

10 18/ Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité de nanoparticules (1) comprise entre 0,5% et 5% en volume.

1/3

Fig 1



2/3

Fig 2

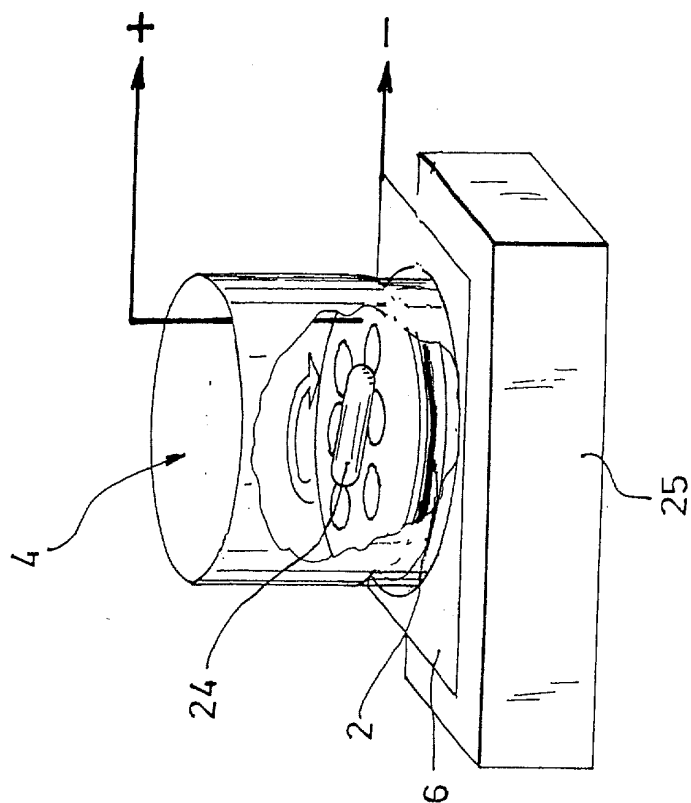
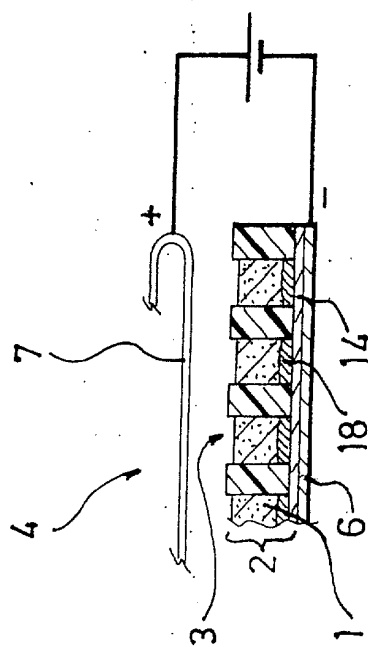
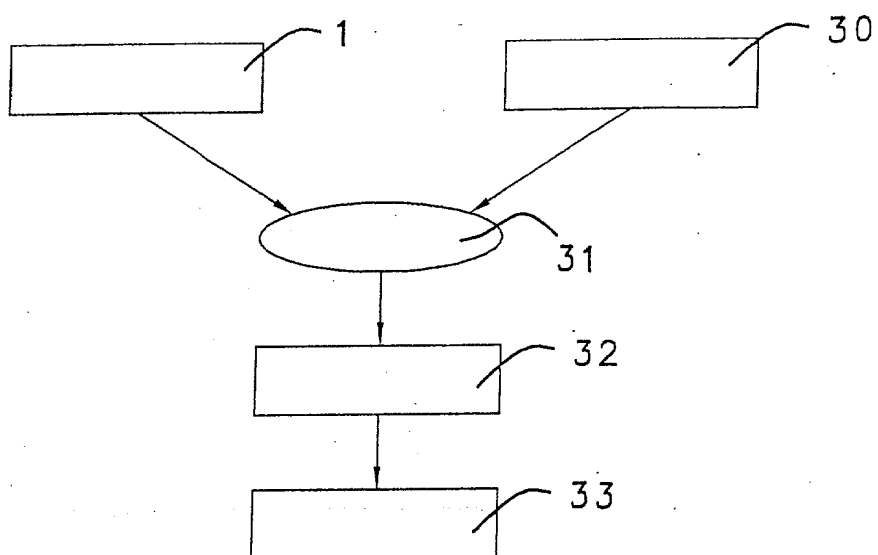


Fig 3



3/3

Fig 4





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 710346
FR 0804309

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 2004/096903 A (RHODIA ENG PLASTICS SRL [IT]; MATHIEU OLIVIER [FR]; ECHALIER BRUNO [FR]) 11 novembre 2004 (2004-11-11) * revendications 1,2,6,7,10,11; exemple 9 * * page 3, ligne 24 - page 4, ligne 14 * * page 8, ligne 12-30 *	1-18	H01B1/22	
A	WO 2004/081111 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; BERNIUS MARK T [US]; ELWELL MICHAEL) 23 septembre 2004 (2004-09-23) * page 17, ligne 21 - page 18, ligne 2; revendications 1-3 ; exemple 3; tableau 3 *	1-18		
A	US 2005/045855 A1 (TONAPI SANDEEP SHRIKANT [US] ET AL) 3 mars 2005 (2005-03-03) * alinéas [0001], [0020], [0021], [0025] - [0028], [0033]; revendications 1,7-10 *	1-18		
A	FR 2 836 476 A (RHODIANYL [FR]) 29 août 2003 (2003-08-29) * page 9, ligne 25-35; revendications 1-6 * * page 4, ligne 9-16 *	1-18		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 2 464 540 A (SHOWA DENKO KK [JP]) 6 mars 1981 (1981-03-06) * page 3, ligne 6-33; revendications 1,4,5 *	1-18		H01B C08K
A	WO 2004/014800 A (DEGUSSA [DE]; KATUSIC STIPAN [DE]; MICHAEL GUENTHER [DE]; KRESS PETER) 19 février 2004 (2004-02-19) * page 3, ligne 23-35 *	1-18		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
30 mars 2009		Frison, Céline		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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				

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0804309 FA 710346**

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 **30-03-2009**

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 2004096903	A	11-11-2004	BR PI0410518 A	20-06-2006
			CN 1798801 A	05-07-2006
			EP 1618143 A2	25-01-2006
			JP 2006524732 T	02-11-2006
			KR 20060041162 A	11-05-2006
			RU 2326138 C2	10-06-2008
			US 2007082159 A1	12-04-2007

WO 2004081111	A	23-09-2004	AUCUN	

US 2005045855	A1	03-03-2005	AT 394791 T	15-05-2008
			AU 2004271545 A1	17-03-2005
			BR PI0413776 A	31-10-2006
			CA 2537830 A1	17-03-2005
			CN 1875480 A	06-12-2006
			DE 602004013608 T2	28-08-2008
			EP 1665377 A1	07-06-2006
			JP 2007504663 T	01-03-2007
			KR 20060086937 A	01-08-2006
			MX PA06002524 A	20-06-2006
			WO 2005024942 A1	17-03-2005

FR 2836476	A	29-08-2003	AU 2003224214 A1	09-09-2003
			BR 0307984 A	07-12-2004
			CA 2476680 A1	28-08-2003
			EP 1476502 A2	17-11-2004
			WO 03070818 A2	28-08-2003
			JP 2005517786 T	16-06-2005
			US 2005256238 A1	17-11-2005

FR 2464540	A	06-03-1981	DE 3032744 A1	19-03-1981
			GB 2060435 A	07-05-1981
			JP 56035494 A	08-04-1981
			NL 8004908 A	03-03-1981
			US 4307147 A	22-12-1981

WO 2004014800	A	19-02-2004	AU 2003282117 A1	25-02-2004
			CA 2494768 A1	19-02-2004
			CN 1675132 A	28-09-2005
			DE 10235758 A1	26-02-2004
			EP 1527017 A1	04-05-2005
			JP 2005534607 T	17-11-2005
			KR 20050067135 A	30-06-2005
			US 2006073092 A1	06-04-2006
