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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
20 août 2015 (20.08.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/121462 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C25D 5/02 (2006.01) *C25D 21/12* (2006.01)
C25D 17/02 (2006.01) *G01N 21/75* (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01) *G01N 21/77* (2006.01)
C25D 17/12 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/053181

(22) Date de dépôt international :
16 février 2015 (16.02.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1451233 17 février 2014 (17.02.2014) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **UNIVERSITE DU MAINE** [FR/FR]; Avenue Olivier Messiaen, BP 85, F-72085 Le Mans Cedex 9 (FR).

(72) Inventeurs : **AUSSERRE, Dominique**; Les Ardriers, F-72270 Soulitre (FR). **ABOU KHACHFE, Refahi**; Barja El Chouf (LB). **BROTONS, Guillaume**; 14 impasse Armand Saffray, F-72000 Le Mans (FR).

(74) Mandataires : **ESSELIN, Sophie** et al.; Marks & Clerk France, Conseils en Propriété Industrielle, Immeuble Visium, 22 avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ELECTROCHEMICAL DEVICE AND APPARATUS AND METHODS IMPLEMENTING SUCH AN APPARATUS

(54) Titre : DISPOSITIF ET APPAREIL ELECTROCHIMIQUE ET PROCEDES METTANT EN ŒUVRE UN TEL APPAREIL

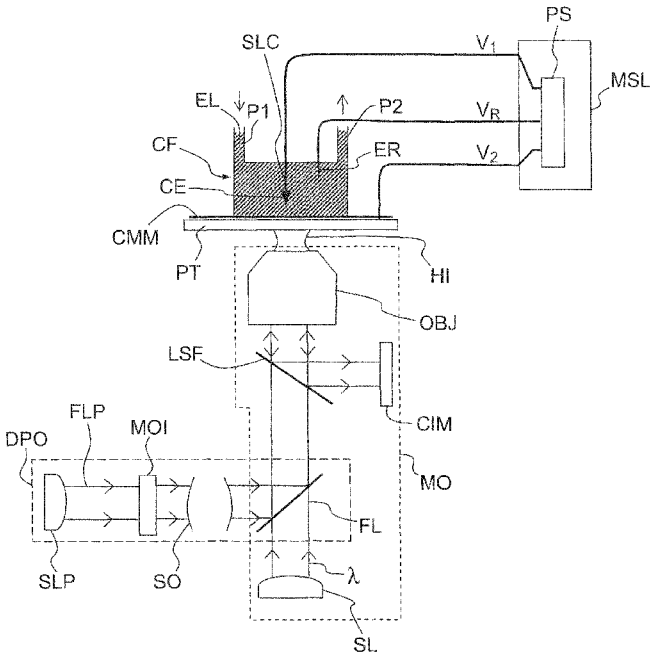


FIG.2A

(57) Abstract : An electrochemical device comprising a fluid cell (CF) having an inner volume that can be filled with a fluid (EL) and at least one first electrode (CMM) and second electrode (CE) in contact with said inner volume, characterised in that at least said first electrode comprises a thin layer made from a material that is conductive and optically absorbent at least at a wavelength λ in the visible, near infrared or near ultraviolet range, said thin layer being arranged on or in an inner surface of a wall (PT) of said fluid cell that is at least partially transparent to said wavelength λ. An electrochemical apparatus comprising such an electrochemical device and an optical microscope (MO) arranged to illuminate said first electrode through said wall at least at said wavelength λ, and to observe same also through said wall.

(57) Abrégé : Dispositif électrochimique comprenant une cellule fluidique (CF) présentant un volume interne pouvant être rempli par un fluide (EL) ainsi qu'au moins une première

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/121462 A1

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(CMM) et une deuxième (CE) électrode en contact avec ledit volume interne, caractérisé en ce qu'au moins ladite première électrode comprend une couche mince en matériau conducteur et optiquement absorbant à au moins une longueur d'onde λ dans le spectre visible, proche infrarouge ou proche ultraviolet, ladite couche mince étant agencée sur ou dans une surface interne d'une paroi (PT) de ladite cellule fluidique au moins partiellement transparente à ladite longueur d'onde λ. Appareil électrochimique comprenant un tel dispositif électrochimique et un microscope optique (MO) agencé pour éclairer ladite première électrode à travers ladite paroi à au moins ladite longueur d'onde λ, et pour l'observer également à travers ladite paroi.

DISPOSITIF ET APPAREIL ELECTROCHIMIQUE ET PROCEDES METTANT EN ŒUVRE UN TEL APPAREIL

L'invention porte sur un dispositif électrochimique, sur un appareil comprenant un tel dispositif et sur l'utilisation d'un tel appareil pour l'étude in situ d'au moins une réaction électrochimique et/ou d'un procédé de dépôt électrochimique.

Les interfaces solide-liquide sont le siège de nombreux types de réactions chimiques et physico-chimiques. En particulier, les interfaces entre des solides conducteurs (notamment des métaux) et des électrolytes sont le siège de réactions électrochimiques qui peuvent présenter des nombreuses applications : génération et stockage d'énergie électrique, réalisation de capteurs chimiques et biochimiques, catalyse, etc.

Ces réactions sont des phénomènes complexes, impliquant plusieurs étapes, particulièrement difficiles à comprendre et à contrôler. En raison de cette complexité, les études menées dans ce domaine considèrent essentiellement le cas de surfaces planaires ; de même, les surfaces planaires sont utilisées de manière prépondérante dans les applications. Avec l'intégration progressive de dispositifs analytiques complexes, la prise en compte du caractère local des phénomènes électrochimiques prend une importance croissante. En outre, l'étude en temps réel de la cinétique de réaction fournit des informations essentielles sur ces mécanismes. Pour ces raisons il existe un besoin croissant d'outils combinant mesures électrochimiques locales et imagerie. Les techniques d'imagerie les plus simples sont de type optique ; malheureusement, il est difficile de les combiner avec des mesures électrochimiques locales. En effet, les réactions électrochimiques se déroulent à la surface d'électrodes, qui sont généralement opaques, en contact avec un électrolyte ; par conséquent, conformément à l'art antérieur, un dispositif d'imagerie optique utilisé pour étudier une telle réaction doit être agencé dans le demi-espace contenant la surface active de l'électrode et l'électrolyte. Mais les mesures électrochimiques locales doivent également être réalisées dans le même demi-espace, par exemple au moyen d'une sonde locale de contact balayant

l'électrode ; une telle sonde peut s'interposer entre le dispositif d'imagerie optique et la surface, gênant l'observation de cette dernière.

Même en l'absence de ces contraintes d'encombrement, l'observation d'une surface à travers un électrolyte peut s'avérer difficile. Par ailleurs, les modifications de la surface de l'électrode induites par une réaction électrochimique présentent souvent un faible contraste optique – que l'on pense par exemple aux premiers instants du dépôt d'une couche électrolytique, lorsque ladite couche présente une épaisseur moyenne de l'ordre d'un nanomètre ou moins.

L'invention vise à surmonter, en tout ou en partie, ces inconvénients de l'art antérieur.

Conformément à l'invention, un tel but est atteint en utilisant une couche mince conductrice déposée sur la face interne d'une paroi transparente d'une cellule électrochimique. Cette couche mince conductrice accomplit une double fonction :

- elle constitue une électrode de travail, à la surface de laquelle se déroule la réaction électrochimique à étudier ;
- elle constitue également une couche amplificatrice de contraste optique, optimisée pour un éclairage et une observation par sa face arrière (opposée à la face en contact avec l'électrolyte contenu dans la cellule électrochimique).

Ainsi l'observation de l'électrode se fait avec un contraste élevé et par sa face arrière, de façon à ne pas être gênée par la présence simultanée d'un moyen de caractérisation électrochimique locale sur la face avant.

L'invention vise également à procurer une nouvelle méthode de fabrication de couches minces structurées, mettant en œuvre un procédé d'impression photo-électrochimique. Conformément à cet aspect de l'invention, un motif lumineux peut être projeté sur la face arrière d'une couche mince conductrice telle que mentionnée plus haut. Dans des conditions chimiques opportunes (voir par exemple le document WO 2009/037311), un dépôt se produit sélectivement dans les seules régions éclairées (ou,

inversement, non éclairées), ou en tout cas avec un taux de croissance du dépôt dépendant de l'intensité lumineuse. On obtient ainsi une couche mince structurée dont la structure reproduit celle du motif optique projeté. La croissance de cette couche peut être suivie en temps réel, et avec un contraste optique élevé, par observation de la face arrière de la couche mince.

Un objet de l'invention est donc un dispositif électrochimique comprenant une cellule fluidique présentant un volume interne pouvant être rempli par un fluide ainsi qu'au moins une première et une deuxième électrode en contact avec ledit volume interne, caractérisé en ce qu'au moins ladite première électrode comprend une couche mince en matériau conducteur et optiquement absorbant à au moins une longueur d'onde λ dans le spectre visible, proche infrarouge ou proche ultraviolet, ladite couche mince étant agencée sur ou dans une surface interne d'une paroi de ladite cellule fluidique au moins partiellement transparente à ladite longueur d'onde λ.

Selon différents modes de réalisation d'un tel dispositif :

- Ladite couche mince peut présenter une épaisseur inférieure ou égale à 150 nm, de préférence inférieure ou égale à 40 nm et de manière encore préférée inférieure ou égale à 20 nm.
- Ladite paroi peut former, avec ladite couche mince, une fenêtre présentant, à ladite longueur d'onde λ, une transmittance supérieure ou égale à 30%, de préférence supérieure ou égale à 60% et de manière encore préférée supérieure ou égale à 80%.
- Cette fenêtre peut présenter une réflectance inférieure ou égale à 70%, de préférence inférieure ou égale à 50%, de manière encore préférée inférieure ou égale à 40%, de manière encore préférée inférieure ou égale à 20%, de manière encore préférée inférieure ou égale à10%, voire à 1%.
- Ladite couche mince peut être réalisée en un matériau choisi parmi : un métal ; un semi-conducteur ; le graphène ; le diamant dopé bore ; une couche de nanoparticules ; un oxyde métallique ; un polymère conducteur.

- Ladite couche mince peut être réalisée par implantation – et notamment par implantation ionique – dans ladite paroi.

- Au moins la partie de ladite paroi en contact direct avec ladite couche mince peut être réalisée en matériau conducteur transparent à ladite longueur d'onde λ.

- Le dispositif peut comprendre une sonde de microscopie à sonde locale dont une pointe conductrice constitue ladite deuxième électrode.

- Alternativement, ladite deuxième électrode peut présenter une surface plane agencée en regard de ladite couche mince parallèlement à cette dernière.

- Ladite paroi portant ladite couche mince peut ête amovible.

- Le dispositif peut comprendre également une troisième électrode, dite de référence, en contact avec ledit volume interne.

Un autre objet de l'invention est un appareil électrochimique comprenant un tel dispositif électrochimique, ainsi qu'un dispositif d'imagerie optique par réflexion, agencé pour éclairer ladite couche mince à travers ladite paroi à au moins ladite longueur d'onde λ, et pour l'observer également à travers ladite paroi.

Selon différents modes de réalisation d'un tel appareil :

- Ledit dispositif d'imagerie optique par réflexion peut comprendre un microscope optique.

- L'appareil peut comprendre également un microscope à sonde locale ayant une sonde locale, agencée pour balayer ladite couche mince, dont une pointe conductrice forme ladite deuxième électrode.

- L'appareil peut comprendre également un potentiostat ou ampérostat connecté auxdites électrodes.

- Ledit volume interne peut contenir un fluide au moins partiellement transparent à ladite longueur d'onde λ, l'épaisseur e_1 de ladite couche mince étant comprise entre la moitié et le double d'une épaisseur

correspondant à un premier minimum de réflectivité lorsqu'elle est éclairée à ladite longueur d'onde λ à travers ladite paroi.

Ledit dispositif d'imagerie optique par réflexion peut, en outre, être adapté pour éclairer ladite couche mince à au moins une longueur d'onde λ minimisant la réflectivité en correspondance dudit premier minimum, avec une tolérance de plus ou moins 10% et de préférence de plus ou moins 5%.

- L'appareil peut comprendre également un dispositif de projection optique agencé pour projeter un motif lumineux sur ladite couche mince à travers ladite paroi.

Encore un autre objet de l'invention est un procédé d'étude in situ d'une réaction électrochimique comprenant les étapes suivantes :

- appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes d'un tel appareil électrochimique, un fluide susceptible de provoquer une réaction électrochimique étant contenu dans ledit volume interne, moyennant quoi une dite réaction électrochimique se déroule à la surface de ladite première électrode ; et
- éclairer et observer ladite première électrode à travers ladite paroi au moyen dudit dispositif d'imagerie optique.

Encore un autre objet de l'invention est un procédé d'impression électrochimique comprenant les étapes suivantes :

- appliquer une différence de potentiel entre ladite première et ladite deuxième électrode d'un tel appareil électrochimique, un fluide susceptible de provoquer une réaction de dépôt photo-électrochimique étant contenu dans ledit volume interne ;
- simultanément, projeter un motif lumineux sur ladite couche mince à travers ladite paroi au moyen dudit dispositif de projection optique moyennant quoi une réaction de dépôt photo-électrochimique se déroule à la surface de ladite première électrode, contrôlée par l'éclairage local de ladite surface par ledit motif lumineux ; et
- observer ladite première électrode à travers ladite paroi au moyen dudit dispositif d'imagerie optique.

Avantageusement, ledit dispositif de projection optique peut être utilisé pour projeter sur ladite couche mince un motif lumineux correspondant à une première longueur d'onde ou à un premier ensemble de longueurs d'onde et ledit dispositif d'imagerie optique peut être utilisé pour éclairer ladite couche mince à au moins à ladite longueur d'onde λ, différente de ladite première longueur d'onde ou n'appartenant pas audit premier ensemble de longueurs d'onde.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite en référence aux dessins annexés donnés à titre d'exemple et qui représentent, respectivement :

- la figure 1, le contraste avec lequel est observé un échantillon déposé sur une couche absorbante amplificatrice de contraste à différentes longueurs d'onde ;
- la figure 2A, un dispositif et un appareil selon un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2B une vue de détail d'une cellule fluidique d'un dispositif selon un autre mode de réalisation de l'invention ; et
- les figures 3A et 3B deux modes de réalisation possibles d'une couche absorbante amplificatrice de contraste.

L'utilisation de couches antireflet (ou couches « $\lambda/4$ ») pour augmenter le contraste optique d'un objet observé en microscopie optique par réflexion est une technique connue depuis de nombreuses années et très puissante ; elle a permis notamment la première observation de marches moléculaires par Langmuir et Blodgett en 1937 et, plus récemment, la visualisation des couches de graphène par Novoselov et al.

Soit I l'intensité lumineuse réfléchie par l'objet à observer, déposé sur un support, et I_S celle réfléchie par le support seul ; alors, le contraste avec lequel l'échantillon est observé vaut $C=(I-I_S)/(I+I_S)$. On comprend que la valeur absolue de ce contraste prend sa valeur maximale (égale à 1) quand $I_S=0$, c'est-à-dire quand le support a une réflectivité nulle, ou bien quand l'objet supporté à une réflectivité nulle. Dans le cas le plus simple, la condition $I_S=0$ est satisfaite en utilisant en tant que support un substrat

transparent sur lequel est déposée une couche mince, également transparente, dont l'épaisseur et l'indice de réfraction sont choisis de manière opportune. Dans le cas d'une couche antireflet unique, éclairée en incidence normale avec un milieu incident (dont provient l'éclairage) et un milieu émergent (le substrat) transparents et semi-infinis, on obtient les conditions suivantes :

$$n_1{}^2 = n_0 n_3 \quad (1a)$$

$$n_1 e_1 = \lambda/4 \quad (1b)$$

où n_1 est l'indice de réfraction (réel) de la couche, n_0 et n_3 les indices de réfraction (également réels) des milieux incident et émergent, e_1 l'épaisseur de la couche et λ la longueur d'onde d'éclairage.

Certains auteurs ont également envisagé l'utilisation de matériaux absorbants pour la réalisation de couches antireflets ou amplificatrices de contraste.

Par exemple

- L'article de S. G. Moiseev et S. V. Vinogradov « Design of Antireflection Composite Coating Based on Metal Nanoparticle », Physics of Wave Phenomena, 2011, Vol 10, N°1, pages 47 – 51 étudie les conditions que doit satisfaire une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat transparent pour annuler la réflexion en incidence normale à l'interface air-substrat, l'éclairage étant effectué par l'air. Ce document décrit également une couche mince absorbante en matériau composite contenant des nanoparticules métalliques satisfaisant de manière approchée à ces conditions. Cette étude est fondée sur une étude analytique limitée aux matériaux à très faible absorption et difficilement généralisable.
- Les articles suivants :
  - M. A. Kats et al. « Nanometre optical coatings based on strong interference effects in higly absorbing media », Nature Materials, Vol. 12, Janvier 2013, pages 20 – 24; et
  - R. M. A. Azzam et al. « Antieflection of an absorbing substrate by an absorbing thin film at normal incidence », Applied Optics, Vol. 26, No 4, pages 719 – 722 (1987)

divulguent des couches antireflet absorbantes déposées sur des substrats qui sont à leur tour absorbants. Là encore, seuls des cas particuliers sont décrits, qui sont difficilement généralisables.

- Le document US 5,216,542 divulgue un revêtement antireflet pour un substrat en verre comportant, sur une face avant du substrat (destinée à être éclairé), une structure multicouches comprenant des couches transparentes et des couches absorbantes en TiN_x et, sur une face arrière dudit substrat, un couche absorbante unique en TiN_x dont l'épaisseur est de nature à assurer une réflectivité faible.

Une idée à la base de la présente invention consiste à réaliser une couche antireflet absorbante et conductrice (sachant que la plupart des matériaux conducteurs absorbent la lumière, la réciproque n'étant pas vraie), déposée sur un substrat transparent et dimensionnée pour servir de couche amplificatrice de contraste lorsqu'elle est utilisée dans une configuration « inversée » ou « face arrière », c'est-à-dire avec éclairage et observation à travers ledit substrat, ce dernier ayant un indice de réfraction supérieur à celui du milieu émergent (ou « milieu ambiant »).

Une autre idée à la base de la présente invention consiste à utiliser une telle couche antireflet absorbante et conductrice en tant qu'électrode de travail d'une cellule électrochimique, dont ledit substrat transparent forme une paroi. Les modifications de la couche antireflet absorbante et conductrice induites par les réactions électrochimiques qui se déroulent à sa surface induisent des modifications importantes de sa réflectivité lorsqu'elle est éclairée et observée à travers le substrat, ce qui permet de suivre le déroulement desdites réactions à l'aide d'un appareil optique tel qu'un microscope.

Etant donné que l'observation de la couche conductrice servant d'électrode de travail se fait par sa face arrière (en contact avec la paroi transparente), des techniques d'imagerie électrochimique utilisant une sonde locale conductrice (Microscopie Electrochimique à Balayage, ou SECM de l'anglais « Scanning ElectroChemical Microscopy » ; Mircoscopie à Balayage à Effet Tunnel Electrochimique, ou ECSTM de l'anglais

« ElectroChemical Scanning Tunnel Microscopy » ; etc.) peuvent être mises en œuvre simultanément sans perturber ladite observation.

On considère une couche en matériau absorbant d'épaisseur e_1 ayant une constante diélectrique complexe $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' - j\varepsilon_1''$ comprise entre deux milieux semi-infinis transparents, appelés « milieu incident » et « milieu émergent », ayant des constantes diélectriques réelles ε_0 et ε_2 respectivement. Une onde lumineuse plane de longueur d'onde λ est incidente sur la couche en provenant du milieu incident. On considère que cette longueur d'onde λ appartient au spectre visible (390 nm – 750 nm), proche infrarouge (750 – 3000 nm) ou proche ultraviolet (300 – 390 nm). Les valeurs de constante diélectrique s'entendent à la longueur d'onde λ. Aucun matériau réel n'est parfaitement transparent, par conséquent toute constante diélectrique a une composante imaginaire non nulle ; toutefois on considère de manière conventionnelle qu'une constante diélectrique est « réelle », correspondant à un matériau « transparent », lorsque la partie imaginaire de son indice de réfraction à cette longueur d'onde est inférieure à 10^{-4}, voire à 10^{-6}. On rappelle que, en considérant des matériaux non magnétiques, l'indice de réfraction – éventuellement complexe – est donné par la racine carrée de la constante diélectrique.

Avantageusement, la partie imaginaire ε_1'' de la constante diélectrique de la couche mince absorbante peut être supérieure ou égale à 10^{-4}, voire à 10^{-3}, voire à 10^{-2}.

Dans ces conditions on trouve que la réflexion de l'onde électromagnétique plane s'annule lorsque :

$$\varepsilon_1' = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \qquad (2)$$

et

$$e_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\left(\sqrt{\varepsilon_0} - \sqrt{\varepsilon_2}\right)}{\varepsilon_1''} \qquad (3)$$

L'équation (2) se réduit à la condition bien connue $n_1^2 = n_0 n_2$, valable pour les couches antireflets transparentes, lorsque ε'' tend vers 0 et dans le cas de matériaux non magnétiques.

Une simple inspection de l'équation (3) permet de remarquer des points très importants :

- Premièrement le fait que l'indice de réfraction $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$ du milieu incident doit être supérieur à celui $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$, autrement l'épaisseur e_1 serait négative. L'absorbance de la couche mince introduit donc une asymétrie dans le système.

- Deuxièmement, dans le cas d'un matériau fortement absorbant tel qu'un métal, l'épaisseur e_1 est très faible, de l'ordre du nanomètre. Cela n'est pas surprenant car la suppression de la réflexion résulte d'une interférence destructive entre les amplitudes de lumière réfléchies par les faces avant et arrière de la couche mince ; si cette dernière était trop épaisse, la lumière incidente sur une face serait complètement absorbée avant d'atteindre la face opposée, et cet effet interférentiel ne pourrait pas se produire.

Il est difficile de trouver un matériau satisfaisant la condition (2) car normalement ε_1' est négatif. Toutefois, même si cette condition n'est pas satisfaite, la réflectivité est minimisée lorsque la condition (3) l'est. Un choix opportun de la longueur d'onde pourra éventuellement permettre d'approcher la condition (2).

A titre d'exemple on considère le cas d'une couche d'or déposée sur un substrat (milieu incident) en verre et en contact avec un milieu aqueux (milieu émergent), l'ensemble étant éclairée à une longueur d'onde λ à travers le milieu incident. Pour λ=488 nm on a ε_0= 2,31, ε_1'=-1,8, ε_1''=4,32, ε_2=1,77. On choisit une épaisseur e_1=3 nm, ce qui est raisonnablement proche de la valeur idéale – 2,5 nm – calculée à l'aide de l'équation (3) pour λ=488 nm. Ensuite, on dépose sur la couche mince en or un objet constitué par un petit disque en matériau diélectrique avec un indice de réfraction n_3=1,46 (ε_3=1,208). La figure 1 montre le contraste avec lequel

cet objet est observé, en fonction de son épaisseur e_3, et pour plusieurs longueurs d'onde d'éclairage : 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 488 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm. On peut vérifier que, dans le cas λ=488 nm, pour des épaisseurs e_3 inférieures à 20 nm le contraste est négatif (objet sombre sur fond clair) et sa valeur absolue croit d'environ 4% pour chaque nanomètre additionnel d'épaisseur. Etant donné qu'un contraste d'une part sur 10.000 (0,01%) reste facilement observable, on comprend que la couche antireflet absorbante permet d'observer des objets d'épaisseur moyenne inférieure à 10 pm (un tel « objet » est constitué de molécules éparses sur la surface de la couche antireflet absorbante). La figure 1 montre que la longueur d'onde λ=488 nm optimise le contraste, mais l'observation est possible, avec un contraste satisfaisant, à d'autres longueurs d'onde.

Si le milieu incident ou le milieu émergent sont des milieux composites (par exemple si le milieu incident est une structure multicouches), les constantes diélectriques ε_0 et ε_2 peuvent être des constantes diélectriques effectives. Si le milieu incident et/ou le milieu émergent sont partiellement absorbants il faut remplacer ε_0 et ε_2 par les parties réelles de leurs constantes diélectriques complexes. Si l'on considère des matériaux magnétiques, il faut considérer les indices de réfraction au lieu des constantes diélectriques.

D'une manière générale, une couche très mince d'un matériau absorbant forme une couche antireflet lorsqu'elle est déposée sur un substrat transparent ou semi-transparent, éclairée à travers ce substrat et mise en contact avec un milieu émergent transparent, semi-transparent ou même turbide. Une telle couche peut annuler la réflexion ou présenter un minimum de réflectivité non nul. En tout cas, elle permet la formation d'images optiques à contraste élevé d'objets pouvant être très minces et transparents, tels que des couches moléculaires (on parle d'une « couche amplificatrice de contraste »). En pratique, pour une longueur d'onde d'éclairage et des milieux incident et émergent donnés, on pourra déterminer – au moyen d'un modèle analytique ou d'un calcul numérique – le premier minimum de réflectivité (c'est-à-dire à la plus faible épaisseur minimisant la réflectivité). L'épaisseur

de la couche pourra coïncider avec ce minimum, ou s'en écarter volontairement comme cela sera expliqué plus loin. Plus avantageusement, on pourra minimiser la réflectivité par rapport à l'épaisseur e_1 et à la longueur d'onde λ, ce qui peut être obtenu par des techniques numériques bien connues. Alternativement, on pourra se baser sur l'équation (2) en choisissant la longueur d'onde d'éclairage λ qui minimise $\left(\varepsilon_1^{'} - \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2}\right)^2$, puis appliquer l'équation (3) pour déterminer e_1.

Lorsqu'une telle couche mince est réalisée en matériau conducteur, tel qu'un métal, une telle configuration s'avère très bien adaptée à des applications électrochimiques, comme cela sera expliqué à l'aide de la figure 2A.

Cette figure, qui n'est pas à l'échelle, illustre un dispositif et un appareil selon un mode de réalisation de l'invention. Le dispositif comprend une cellule fluidique, éventuellement microfluidique, CF, avec deux ports P1, P2 permettant l'introduction et l'évacuation – éventuellement en continu, sous la forme d'une circulation – d'un fluide EL, qui peut notamment être un électrolyte. Dans la suite on considérera le cas où le fluide EL est un liquide transparent ; il peut cependant s'agir d'un liquide partiellement absorbant, voire turbide ou même d'un gaz. La cellule CF peut être complètement fermée ou partiellement ouverte, par exemple en sa partie supérieure.

Le fond de la cellule est formé par une paroi transparente PT, typiquement en verre, sur la face intérieure (c'est-à-dire en contact avec le liquide) de laquelle est déposée une couche mince métallique CMM. La paroi PT peut également être semi-transparente ; avantageusement, cette paroi et la couche mince CMM forment une fenêtre de transmittance supérieure ou égale à 30%, de préférence supérieure ou égale à 60% et de manière encore préférée supérieure ou égale à 80%.

Avantageusement, la paroi PT et la couche mince CMM peuvent constituer ou faire partie d'un ensemble amovible, destiné à être remplacé après avoir servi à l'étude d'une réaction électrochimique ou après

une opération d'impression photo-électrochimique. Il s'agit alors d'un « consommable » de l'appareil de la figure 2A.

La paroi PT présente de préférence une épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, voire à 250 µm.

L'épaisseur de la couche CMM est choisie, en fonction des indices de réfraction du fluide EL et de la paroi PT de manière à réduire la réflectivité de la fenêtre par rapport au cas où elle serait absente. Par exemple, l'équation (3) peut être satisfaite au moins de manière approchée et pour une longueur d'onde λ dans le spectre visible, proche infrarouge ou proche ultraviolet. Dans ce cas, quel que soit le fluide EL, on aura :

$$e_1 \leq \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{\varepsilon_1''}$$

correspondant au cas limite $\varepsilon_2=0$. En outre, dans ce cas, l'indice de réfraction de la paroi PT doit être supérieur à celui du fluide EL. La couche mince métallique CMM constitue l'électrode de travail d'une cellule électrochimique formée à l'intérieur de la cellule fluidique CF ; cette cellule électrochimique comprend au moins une deuxième électrode (contre-électrode) et de préférence une troisième électrode (électrode de référence). Dans le mode de réalisation de la figure 2A, la contre-électrode CE est constituée par la pointe conductrice d'une sonde locale SLC d'un microscope à sonde locale MSL – tel qu'un microscope à force atomique ou à effet tunnel – balayant la surface de la couche CMM, selon les principes de la microscopie électrochimique à balayage. En variante (figure 2B) il pourrait s'agir d'une électrode planaire, fixée par exemple à une paroi supérieure de la cellule fluidique, en regard de l'électrode de travail CMM. L'électrode de référence ER a, dans ce mode de réalisation, la forme d'une aiguille immergée dans le fluide EL ; dans d'autres modes de réalisation il pourrait s'agir, par exemple, d'une pastille intégrée à la paroi PT mais isolée de l'électrode CMM. Le microscope à sonde locale MSL déplace la sonde SLC sur la surface de la couche CMM ; un potentiostat PS (qui, dans le mode de réalisation de la figure 2, est intégré au microscope MSL) ou un ampérostat maintient ladite sonde à un potentiel V_1, ladite couche à un potentiel V_2 et l'électrode de référence à un potentiel V_R et mesure le

courant circulant entre ladite sonde et ladite couche. Typiquement, de manière connue en soi, on fixe le potentiel de l'électrode de référence ER et de la contre-électrode CE et on mesure le courant entre ladite contre-électrode et l'électrode de travail CMM, mais d'autres façons de procéder sont envisageables.

Un dispositif d'imagerie optique par réflexion tel qu'un microscope optique MO est agencé sur la face extérieure de la paroi transparente PT pour acquérir une image optique des réactions électrochimiques se déroulant sur la couche métallique CMM servant d'électrode de travail. En effet ces réactions altèrent ladite couche, ou la composition de l'électrolyte EL à son voisinage, que ce soit par corrosion, par dépôt électrochimique ou par d'autres réactions d'oxydoréduction ; ces altérations, même minimes, sont visualisées avec un contraste élevé grâce aux propriétés optiques de la couche CMM, discutées plus haut. A ce propos, il peut être intéressant de choisir une épaisseur de la couche CMM s'écartant volontairement du minimum de réflectivité de manière à avoir une variation quasi-linéaire de la réflectivité avec l'épaisseur. Par exemple, l'épaisseur de la couche peut correspondre avec l'épaisseur « nominale » minimisant la réflectivité avec une tolérance de ±10% voire ±30%, voire ±50%, ou même être comprise entre la moitié et le double de cette épaisseur nominale.

Dans l'exemple de la figure 2A, le microscope MO comprend une source de lumière SL générant un faisceau lumineux FL, un objectif OBJ focalisant ce faisceau sur la face arrière de la couche CMM et recueillant la lumière rétrodiffusée par cette dernière, un séparateur de faisceau LSF pour séparer la lumière dirigée vers la couche CMM et celle en provenant et un capteur d'image CIM. La lumière du faisceau FL peut être monochromatique ou polychromatique, spatialement cohérente ou incohérente, polarisée ou non polarisée.

La couche CMM peut éventuellement être fonctionnalisée, par exemple pour réaliser un capteur électrochimique, tel qu'un capteur de glucose. Dans ce cas, il conviendra de tenir compte de la présence d'une couche de fonctionnalisation lors du dimensionnement de l'épaisseur de la

couche CMM et éventuellement de la longueur d'onde d'éclairage et observation λ ce qui, comme cela a été indiqué plus haut, pourra se faire de manière numérique à l'aide de la théorie générale des couches minces optiques.

L'appareil de la figure 2A peut être utilisé pour l'étude in-situ d'une réaction électrochimique. Par exemple, il peut permettre de corréler les courants électriques circulant dans les électrodes dans les conditions de tension appliquées et les modifications massiques de la couche CMM ou de son voisinage estimées à partir des observations optiques par réflexion. Cela permet notamment de contrôler la qualité ou l'avancement d'un processus électrochimique, par exemple de traitement de surface, de gravure, de dépôt, etc. et/ou d'en mesurer la cinétique. Il est également possible d'asservir un tel processus en modifiant les valeurs de tension des électrodes en fonction de l'observation optique.

Des couches intermédiaires peuvent être présentes entre la paroi PT et la couche mince métallique CMM. Par exemple, comme illustré sur la figure 3A, qui n'est pas à l'échelle, on peut prévoir une couche intermédiaire CI relativement épaisse (de l'ordre de 200 nm, par exemple) en matériau conducteur transparent, permettant d'uniformiser la tension électrique de la couche CMM ; en effet, en raison de sa faible épaisseur, cette dernière présente une résistance électrique par unité de surface assez élevée, conduisant à une tension non uniforme lorsqu'elle est parcourue par un courant. Là encore, il faudra tenir compte de la présence éventuelle d'une ou plusieurs couches intermédiaires lors du dimensionnement de la couche mince métallique CMM.

La figure 3B illustre une autre variante de réalisation de l'invention, dans laquelle la couche CMM est implantée (par exemple par implantation ionique) dans la paroi PT, et se trouve dès lors quelques nanomètres au-dessous de la surface de cette dernière. On peut combiner les modes de réalisation des figures 3A et 3B, en implantant une couche absorbante et conductrice dans une couche plus épaisse en matériau conducteur transparent déposée sur une paroi par exemple en verre.

Jusqu'à présent on a considéré uniquement le cas d'une couche CMM métallique. Cette contrainte peut toutefois être relâchée, et le métal être remplacé par tout autre conducteur absorbant convenant aux applications électrochimiques, par exemple le graphène ou un semi-conducteur fortement dopé (dégénéré), notamment le diamant dopé bore. Ce dernier matériau, en particulier, présente des propriétés intéressantes d'inertie chimique, dureté et conductivité, ainsi qu'un très bon état de surface. Il peut également s'agir d'une couche de nanoparticules, d'une couche d'un oxyde métallique ou en un polymère conducteur.

Le microscope optique MO peut être d'un type différent de celui illustré sur la figure 2A. Par exemple, il peut comprendre un polariseur et un analyseur croisés, ou plus généralement orientables, pour une observation en lumière polarisée. Il peut également s'agir d'un microscope à contraste interférentiel différentiel comportant deux prismes de Wollaston ainsi qu'un polariseur et un analyseur croisés.

L'appareil de la figure 2A comprend également un dispositif de projection optique DPO agencé pour projeter un motif lumineux sur ladite couche mince à travers ladite paroi. Ce dispositif comprend une deuxième source lumineuse SLP pour générer un faisceau lumineux de projection, un masque ou modulateur d'intensité optique MOI agencé sur le trajet dudit faisceau lumineux de projection pour définir ledit motif lumineux et un système optique SO formant avec l'objectif OBJ un système afocal. Un deuxième séparateur de faisceau LSFP permet de superposer le faisceau lumineux de projection au faisceau lumineux d'éclairage FL en amont de l'objectif OBJ.

Avantageusement, le faisceau lumineux de projection a une longueur d'onde (ou des longueurs d'onde) différente(s) de celle(s) utilisée(s) pour l'observation de la couche. Il n'est pas important que la condition de réduction de la réflectivité soit satisfaite pour la ou les longueurs d'onde utilisées pour la projection du motif lumineux.

Comme expliqué plus haut, l'éclairage par le motif lumineux permet de moduler spatialement la réactivité électrochimique de la surface de l'électrode CMM. Cela peut être exploité pour créer des couches minces

structurées, absorbées ou greffées de façon covalente sur ladite électrode, la paroi PT servant de substrat. Pour ce faire on peut utiliser une contre-électrode plane et parallèle à la couche CMM (voir la figure 2B) ou, au contraire, une pointe balayant ladite couche. Dans ce deuxième cas, la structuration est obtenue à la fois électriquement et optiquement.

La couche structurée rapportée sur la surface de l'électrode CMM peut présenter des propriétés chimiques, électriques et/ou optiques différentes de celles de ladite électrode. Par la répétition d'étapes de croissance électrochimique contrôlée optiquement on peut construire des structures tridimensionnelles par étages, par exemple assurant des fonctions électroniques pour des applications microélectroniques.

L'observation simultanée à travers la paroi, au moyen du microscope MO, permet d'assurer le suivi de ce processus, voire son asservissement.

REVENDICATIONS

1. Dispositif électrochimique comprenant une cellule fluidique (CF) présentant un volume interne pouvant être rempli par un fluide (EL) ainsi qu'au moins une première (CMM) et une deuxième (CE) électrode en contact avec ledit volume interne, caractérisé en ce qu'au moins ladite première électrode comprend une couche mince en matériau conducteur et optiquement absorbant à au moins une longueur d'onde λ dans le spectre visible, proche infrarouge ou proche ultraviolet, ladite couche mince étant agencée sur ou dans une surface interne d'une paroi (PT) de ladite cellule fluidique au moins partiellement transparente à ladite longueur d'onde λ, dans lequel ladite paroi forme, avec ladite couche mince, une fenêtre présentant, à ladite longueur d'onde λ, une transmittance supérieure ou égale à 30%.

2. Dispositif électrochimique selon la revendication 1 dans lequel ladite couche mince présente une épaisseur inférieure ou égale à 150 nm, de préférence inférieure ou égale à 40 nm et de manière encore préférée inférieure ou égale à 20 nm.

3. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite paroi forme, avec ladite couche mince, une fenêtre présentant, à ladite longueur d'onde λ, une transmittance supérieure ou égale à 60% et de manière préférée supérieure ou égale à 80%.

4. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite couche mince est réalisée en un matériau choisi parmi :

- un métal ;
- un semi-conducteur ;
- le graphène ;
- le diamant dopé bore ;
- une couche de nanoparticules ;

- un oxyde métallique ;
- un polymère conducteur.

5. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite couche mince est réalisée par implantation dans ladite paroi.

6. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins la partie de ladite paroi en contact direct avec ladite couche mince est réalisée en matériau conducteur transparent à ladite longueur d'onde λ.

7. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes comprenant une sonde de microscopie à sonde locale (SLC) dont une pointe conductrice constitue ladite deuxième électrode.

8. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite deuxième électrode présente une surface plane agencée en regard de ladite couche mince parallèlement à cette dernière.

9. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite paroi portant ladite couche mince est amovible.

10. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes comprenant également une troisième électrode (ER), dite de référence, en contact avec ledit volume interne.

11. Appareil électrochimique comprenant un dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, ainsi qu'un dispositif d'imagerie optique par réflexion (MO), agencé pour éclairer ladite

couche mince à travers ladite paroi à au moins ladite longueur d'onde λ, et pour l'observer également à travers ladite paroi.

12. Appareil électrochimique selon la revendication 11 dans lequel ledit dispositif d'imagerie optique par réflexion comprend un microscope optique.

13. Appareil électrochimique selon l'une des revendications 11 ou 12 comprenant également un microscope à sonde locale (MSL) ayant une sonde locale (SLC), agencée pour balayer ladite couche mince, dont une pointe conductrice forme ladite deuxième électrode.

14. Appareil électrochimique selon l'une des revendications 11 à 13 comprenant également un potentiostat ou ampérostat connecté auxdites électrodes.

15. Appareil électrochimique selon l'une des revendications 11 à 14 dans lequel ledit volume interne contient un fluide au moins partiellement transparent à ladite longueur d'onde λ, l'épaisseur e_1 de ladite couche mince étant comprise entre la moitié et le double d'une épaisseur correspondant à un premier minimum de réflectivité lorsqu'elle est éclairée à ladite longueur d'onde λ à travers ladite paroi.

16. Appareil électrochimique selon la revendication 15 dans lequel, en outre, ledit dispositif d'imagerie optique par réflexion est adapté pour éclairer ladite couche mince à au moins une longueur d'onde λ minimisant la réflectivité en correspondance dudit premier minimum, avec une tolérance de plus ou moins 10% et de préférence de plus ou moins 5%.

17. Appareil électrochimique selon l'une des revendications 11 à 16 comprenant également un dispositif de projection optique (DPO)

agencé pour projeter un motif lumineux sur ladite couche mince à travers ladite paroi.

18. Procédé d'étude in situ d'une réaction électrochimique comprenant les étapes suivantes :

- appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes d'un appareil électrochimique selon l'une des revendications 11 à 17, un fluide susceptible de provoquer une réaction électrochimique étant contenu dans ledit volume interne, moyennant quoi une dite réaction électrochimique se déroule à la surface de ladite première électrode ; et
- éclairer et observer ladite première électrode à travers ladite paroi au moyen dudit dispositif d'imagerie optique.

19. Procédé d'impression électrochimique comprenant les étapes suivantes :

- appliquer une différence de potentiel entre ladite première et ladite deuxième électrode d'un appareil électrochimique selon la revendication 17, un fluide susceptible de provoquer une réaction de dépôt photo-électrochimique étant contenu dans ledit volume interne ;
- simultanément, projeter un motif lumineux sur ladite couche mince à travers ladite paroi au moyen dudit dispositif de projection optique moyennant quoi une réaction de dépôt photo-électrochimique se déroule à la surface de ladite première électrode, contrôlée par l'éclairage local de ladite surface par ledit motif lumineux ; et
- observer ladite première électrode à travers ladite paroi au moyen dudit dispositif d'imagerie optique.

20. Procédé d'impression électrochimique selon la revendication 19 dans lequel ledit dispositif de projection optique est utilisé pour projeter sur ladite couche mince un motif lumineux correspondant à une première longueur d'onde ou à un premier ensemble de longueurs d'onde et dans lequel ledit dispositif d'imagerie optique est utilisé pour éclairer ladite

couche mince à au moins à ladite longueur d'onde λ, différente de ladite première longueur d'onde ou n'appartenant pas audit premier ensemble de longueurs d'onde.

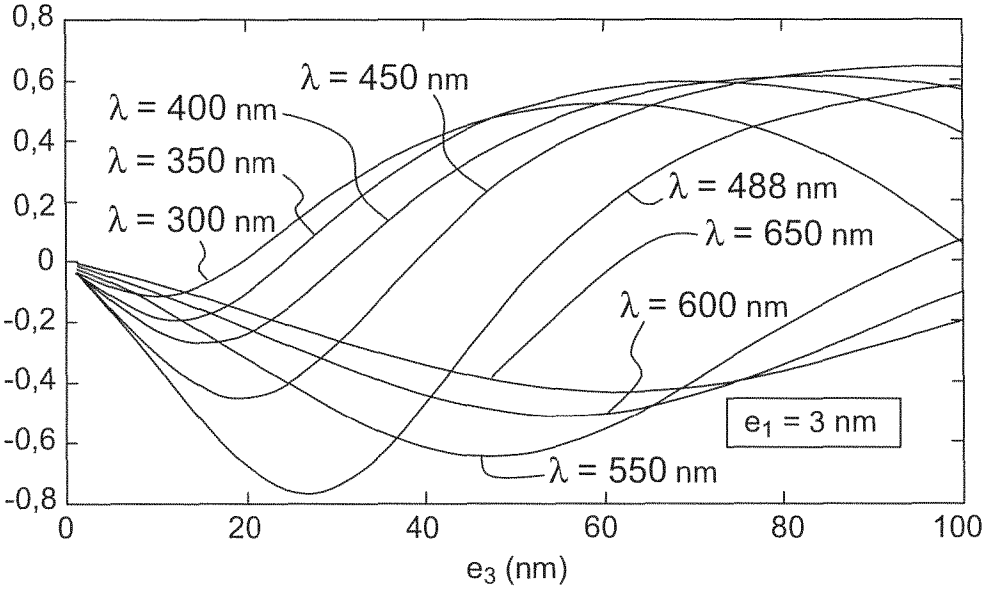


FIG.1

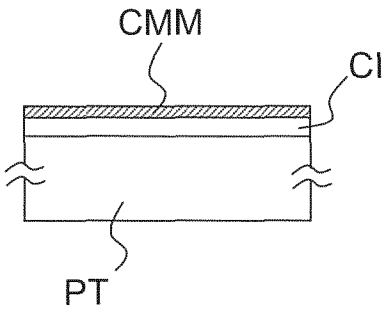


FIG.3A

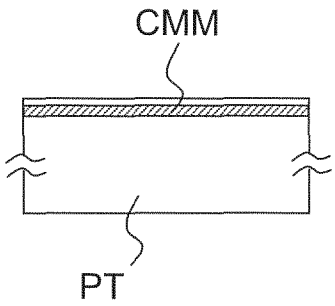


FIG.3B

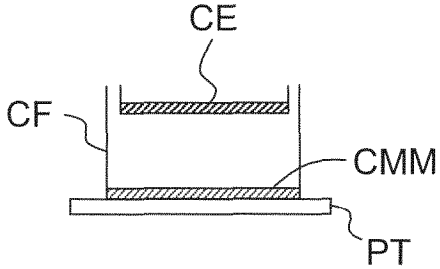


FIG.2B

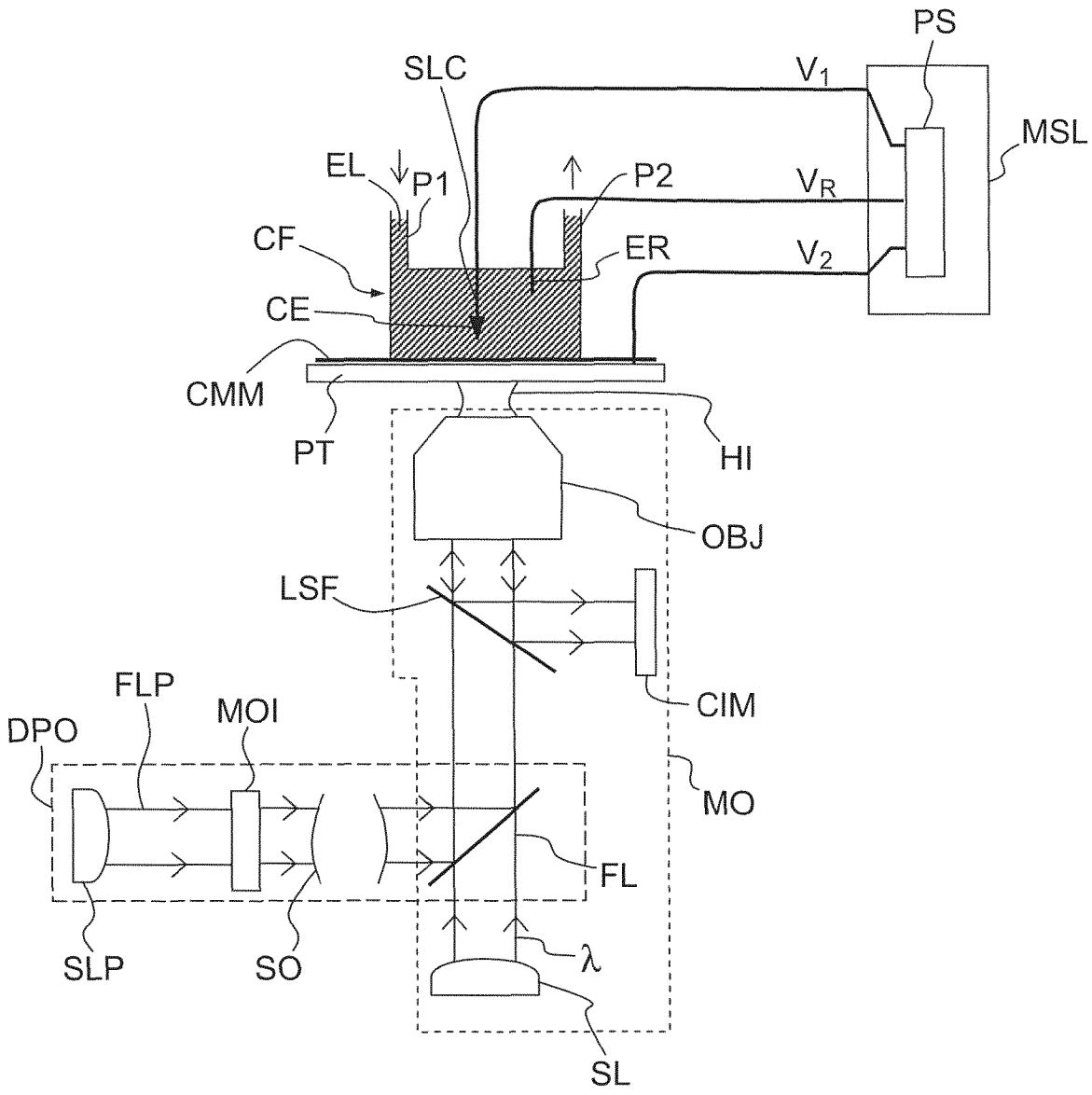

PS
SLC
V1
MSL
EL
P1
P2
VR
CF
ER
V2
CE
CMM
PT
HI
OBJ
LSF
CIM
FLP
MOI
DPO
MO
FL
SLP
SO
λ
SL

FIG.2A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25D5/02 C25D17/02 C25D17/10 C25D17/12 C25D21/12
G01N21/75 G01N21/77 G01N21/78
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	H. CACHET ET AL: "In situ Investigation of Crystallization Processes by Coupling of Electrochemical and Optical Measurements: Application to CaCO[sub 3] Deposit", ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, vol. 4, no. 4, January 2001 (2001-01), page C23, XP055182131, ISSN: 1099-0062, DOI: 10.1149/1.1354498	1-16,18
A	Section Experimental figures 1,2	17,19,20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 April 2015	30/04/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Le Hervet, Morgan

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M NOBIAL ET AL: "IN SITU INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION PROCESSES OF ZNO BY COUPLING OF ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL MEASUREMENTS", PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL WORKSHOP "ADVANCED TECHNIQUES FOR ENERGY SOURCES INVESTIGATION AND TESTING", January 2004 (2004-01), pages P11-1, XP055182116,	1-16,18
A	Section 2. Experimental figures 1,2	17,19,20

X	DEVOS O ET AL: "Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 8-9, 20 January 2006 (2006-01-20), pages 1413-1422, XP028027753, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.117 [retrieved on 2006-01-20]	1-16,18
A	Section 2. Experimental figure 1	17,19,20

A	US 2011/199610 A1 (MYRICK MICHAEL L [US] ET AL) 18 August 2011 (2011-08-18) paragraphs [0035] - [0043] figures 1-3	1-20

A	YELENA GORLIN ET AL: "In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 135, no. 23, 12 June 2013 (2013-06-12), pages 8525-8534, XP055146679, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja3104632 the whole document	1-20

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/053181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011199610 A1	18-08-2011	EP 1699422 A2	13-09-2006
		JP 2007523321 A	16-08-2007
		US 2008231849 A1	25-09-2008
		US 2011199610 A1	18-08-2011
		WO 2005062986 A2	14-07-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2015/053181

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C25D5/02 C25D17/02 C25D17/10 C25D17/12 C25D21/12
G01N21/75 G01N21/77 G01N21/78
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C25D G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	H. CACHET ET AL: "In situ Investigation of Crystallization Processes by Coupling of Electrochemical and Optical Measurements: Application to CaCO[sub 3] Deposit", ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, vol. 4, no. 4, janvier 2001 (2001-01), page C23, XP055182131, ISSN: 1099-0062, DOI: 10.1149/1.1354498	1-16,18
A	Section Experimental figures 1,2	17,19,20

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 avril 2015	30/04/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Le Hervet, Morgan

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	M NOBIAL ET AL: "IN SITU INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION PROCESSES OF ZNO BY COUPLING OF ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL MEASUREMENTS", PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL WORKSHOP "ADVANCED TECHNIQUES FOR ENERGY SOURCES INVESTIGATION AND TESTING", janvier 2004 (2004-01), pages P11-1, XP055182116,	1-16,18
A	Section 2. Experimental figures 1,2	17,19,20

X	DEVOS O ET AL: "Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 8-9, 20 janvier 2006 (2006-01-20), pages 1413-1422, XP028027753, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.117 [extrait le 2006-01-20]	1-16,18
A	Section 2. Experimental figure 1	17,19,20

A	US 2011/199610 A1 (MYRICK MICHAEL L [US] ET AL) 18 août 2011 (2011-08-18) alinéas [0035] - [0043] figures 1-3	1-20

A	YELENA GORLIN ET AL: "In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 135, no. 23, 12 juin 2013 (2013-06-12), pages 8525-8534, XP055146679, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja3104632 le document en entier	1-20

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2015/053181

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011199610 A1	18-08-2011	EP 1699422 A2	13-09-2006
		JP 2007523321 A	16-08-2007
		US 2008231849 A1	25-09-2008
		US 2011199610 A1	18-08-2011
		WO 2005062986 A2	14-07-2005