



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006963A3

NUMERO DE DEPOT : 09300322

Classif. Internat. : C25D C09D H01B

Date de délivrance le : 07 Février 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;
Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 01 Avril 1993 à 14H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : RECHERCHES ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE COCKERILL
SAMBRE, en abrégé: "RD-CS"
Quai d'Ougnée, OUGREE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS Patents S.A., Brussels Airport
Bus. Park-Holidaystr. 5-1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE DEPOT PAR ELECTROPOLYMERISATION D'UN FILM D'UN MATERIAU COMPOSITE SUR UNE SURFACE CONDUCTRICE D'ELECTRICITE.

INVENTEUR(S) : Mertens Marc, rue Cockerill 31, B-4900 Spa (BE); Martinot Lucien, rue Hansez 25, B-4877 Olne (BE); Calberg Cedric, boulevard Piercot 8, B-4000 Liège (BE); Jerome Robert, rue des Sorbiers 6, B-4130 Tilff (BE); Schrijnemackers Jean, rue de Bleurmont 15, B-4053 Embourg (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Février 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

5

"Procédé de dépôt par électropolymérisation d'un film d'un matériau composite sur une surface conductrice d'électricité".

10 La présente invention est relative à un procédé de dépôt par électropolymérisation d'un film d'un matériau composite sur une surface conductrice d'électricité suivant lequel on fait usage d'un mélange comprenant (a) un monomère pouvant former un polymère sur cette surface (b) une substance formant un
15 agent dopant pouvant être incorporée dans ce polymère, (c) un électrolyte-support et (d) un solvant, on soumet ce mélange à une électrolyse en utilisant comme cathode ou comme anode la surface conductrice à revêtir et on polarise cette cathode ou anode à un potentiel situé dans
20 la zone correspondant au transfert électronique entre la surface métallique et le monomère mais respectivement moins négatif ou moins positif que la réaction du solvant ou de l'électrolyte support dans le cas où la surface susdite est utilisée comme cathode ou comme anode.

25 Dans certains des procédés de dépôt par électropolymérisation pour former un film d'un matériau composite sur une surface conductrice d'électricité connus jusqu'à présent, l'agent dopant est constitué d'une charge inerte qui est mise en suspension
30 mécaniquement dans le bain d'électrolyse. Cet agent dopant est alors emprisonné dans la matrice en cours de formation et est codéposé sans avoir réagi électrochimiquement sur ladite surface conductrice d'électricité. Ainsi, il est possible d'incorporer par
35 exemple de l'oxyde de titane dans des films de polypyrrole sur une surface conductrice d'électricité.

- 2 -

Dans d'autres procédés connus l'agent dopant est formé par une substance active, notamment au niveau rédox, et est fixé préalablement sur le monomère. Ainsi, le film formé possède une entité chimiquement liée qui en modifie les propriétés.

Un exemple d'application de ce dernier procédé est la modification de monomères, tels que pyrrole, thiophène, par réaction avec des groupements divers comme le ferrocène, des étheroxydes, des alkyles, possédant une activité dans des domaines aussi différents que l'oxydoréduction, la complexation, la conductivité.

Ces procédés connus présentent différents inconvénients.

En effet, lorsqu'on fait usage, comme agent dopant, d'une substance inerte mise en suspension dans le bain d'électrolyse, surtout pour des films relativement minces, des problèmes peuvent se poser du point de vue homogénéité du film formé sur la surface conductrice d'électricité.

Si on fait usage d'un procédé dans lequel l'agent dopant est formé par une substance active, le monomère doit être modifié chimiquement. Il s'agit d'une opération qui n'est pas réalisable sur tous les monomères ce qui limite considérablement le domaine d'application de ce procédé.

Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un nouveau procédé pour la formation d'un film de matériau composite sur une surface conductrice d'électricité par électropolymérisation, ce qui permet de remédier aux inconvénients précités des procédés connus cités ci-dessus.

A cet effet, suivant l'invention l'on forme, à partir du mélange précité comprenant le monomère, l'agent dopant, l'électrolyte-support et le solvant, avant l'électrolyse, une solution dans laquelle

- 3 -

l'agent dopant est présent à l'état d'anion, de cation, de molécule, et/ou d'un complexe non dissocié en ions et organisé autour d'un cation. Il s'agit plus particulièrement de molécules et complexes organiques solubles dans le solvant utilisé.

Avantageusement, on fait usage d'un solvant aprotique.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on fait usage d'un monomère qui lui-même fait office de solvant et qui est capable d'assurer la solubilité de l'électrolyte-support.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, de plusieurs formes de réalisation concrètes du procédé suivant l'invention avec référence aux graphiques annexés.

La figure 1 représente un voltampérogramme pour un mélange contenant comme agent dopant le ferrocène, comme électrolyte-support le Et_4NClO_4 et comme solvant l'acétonitrile.

La figure 2 représente un voltampérogramme pour un mélange contenant de la benzoquinone comme agent dopant dans une solution de CH_3CN et d' Et_4NClO_4 .

La figure 3 représente un voltampérogramme pour un mélange de Cs_2UCl_6 dans du CH_3CN avec comme électrolyte-support le Et_4NClO_4 .

La figure 4 représente un voltampérogramme pour un mélange de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ dans du CH_3CN .

La figure 5 est une vue schématique en élévation d'une cellule électrochimique permettant la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention dans laquelle les électrodes ont été omises.

- 4 -

La figure 6 est une vue d'en haut de cette même cellule.

La figure 7 est une copie partielle verticale, à plus grande échelle, de deux des électrodes montées dans la cellule suivant les figures 5 et 6.

Dans les différentes figures les mêmes chiffres de référence se rapportent aux mêmes éléments.

D'une façon générale, dans le procédé de dépôt par électropolymérisation suivant l'invention, pour former un film d'un matériau composite sur une surface conductrice d'électricité, on fait usage d'un mélange comprenant : (a) un monomère pouvant former un polymère sur cette surface, (b) une substance formant un agent dopant pouvant être incorporée dans ce polymère, (c) un électrolyte-support et (d) un solvant.

Ce mélange est soumis à une électrolyse en utilisant comme cathode ou comme anode la surface conductrice à revêtir. Cette cathode ou anode est polarisée à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique entre la surface métallique et le monomère, mais respectivement moins négatif ou moins positif que la réaction du solvant ou de l'électrolyte support dans le cas où la surface susdite est utilisée comme cathode ou comme anode.

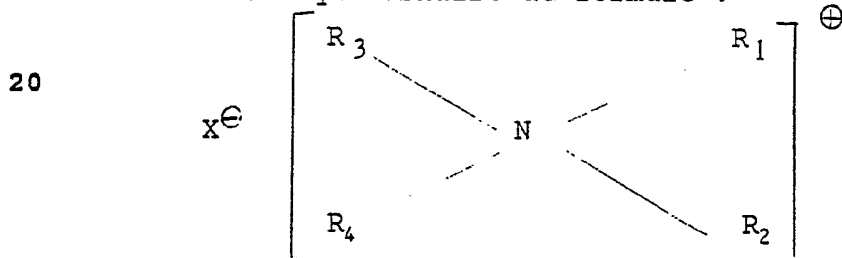
La caractéristique essentielle de ce procédé est que l'on forme à partir du mélange précité, avant de le soumettre à l'électrolyse, une solution dans laquelle l'agent dopant est présent à l'état d'anion, de cation, de molécule ou de complexe non dissocié en ions et organisé autour d'un cation minéral. Dans le cas d'une molécule ou d'un complexe ceux-ci sont de préférence constitués d'un composé organique.

- 5 -

Le solvant peut soit être un composé aprotique, soit être formé par le monomère lui-même, soit encore être une combinaison des deux.

L'électrolyte utilisé doit être soluble dans le solvant choisi et la concentration doit être suffisante pour obtenir une conductivité suffisamment importante dans une cellule d'électrolyse où est introduit le mélange précité pour effectuer le dépôt par électropolymérisation. Il s'est avéré que cette conductivité peut généralement être égale ou supérieure à $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. De bons résultats ont été obtenus avec une concentration située entre 10^{-3} et 5 M, alors qu'une préférence est donnée à une concentration comprise entre $5 \cdot 10^{-2}$ M et $5 \cdot 10^{-1}$ M.

En général, l'électrolyte-support peut être constitué par un perchlorate, un tosylate, un tétrafluoroborate, un hexafluorophosphate, un halogénure d'ammonium quaternaire de formule :



dans laquelle X⁻ représente ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, OTos⁻, Cl⁻, Br⁻, ... et dans laquelle les radicaux R₁, R₂, R₃ et R₄, qui sont identiques ou différents, sont des hydrogènes, des radicaux alkyles en C₁ à C₆ ou aryles.

Pour ce qui concerne le monomère, sa concentration dans le bain d'électrolyse doit être suffisante pour obtenir l'homogénéité, l'épaisseur et l'adhésion requise. Cette concentration est généralement maintenue entre 10^{-2} M et 10 M. Une préférence est donnée pour une concentration du monomère comprise entre $5 \cdot 10^{-2}$ M et 2 M sauf dans le cas où le monomère lui-même constitue le solvant. Ce monomère peut par exemple être

- 6 -

du type vinylique ou cyclique. Plus particulièrement, il peut s'agir d'une molécule organique comportant une liaison éthylénique terminale conjuguée avec un groupement électro-attracteur et capable de donner lieu à une réduction par transfert électronique direct à la cathode. Plus spécifiquement, le monomère peut être constitué d'acrylonitrile, d'acroléine, ou éventuellement d'acrylamide de 2-vinylpyridine, de 4-vinylpyridine ou n-vinylpyrrolidone.

La concentration maximale de l'agent dopant est fixée soit par sa limite de solubilité dans le bain d'électrolyse, soit par son action dégradante sur la couche de polymère.

Suivant l'invention, cet agent dopant à incorporer dans le film polymère à former sur une surface conductrice d'électricité est dès le départ présent dans le bain d'électrolyse sous la forme d'ions totalement dissociés ou de molécules neutres.

Plus concrètement, la concentration de l'agent dopant dans le bain d'électrolyse est généralement inférieure à celle du monomère et se situe dans la plupart des cas entre 10^{-7} M et 5 M. Une préférence est donnée pour des concentrations situées entre 10^{-6} M et 10^{-1} M.

Comme déjà indiqué ci-dessus, la nature des agents dopants peut être très variée. Ainsi, cet agent peut être constitué par des composés inorganiques ou organiques pouvant se présenter sous forme de complexes et/ou présenter une activité radioactive. Comme composés inorganiques on peut citer: TiCl_4 , CuBr_2 , $\text{Fe}(\text{Ac})_2$, $\text{NiBr}_2(\text{P}\bar{\text{t}}_3)_2$, AgNO_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , MoCl_3 , MoCl_5 , MnBr_2 , CrCl_3 , WCl_6 , VCl_3 , MgCl_2 , PbCl_2 , MoBr_3 , MoBr_4 , TiCl_3 .

Comme composés organiques on peut citer des amides et des quinones et comme composés complexes le ferrocène et des métaux carbonyles.

Enfin, comme composés radioactifs on peut citer : Cs_2UCl_6 , $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, Cs_2NpCl_6 , Cs_2PuCl_6 .

En fait, les substances à incorporer dans le film polymère sont caractérisées par leur premier potentiel rédox qui doit être respectivement moins négatif ou moins positif que le potentiel de réaction cathodique ou anodique du solvant ou l'électrolyte-support contenu dans le bain électrolytique.

Suivant les cas envisagés, l'agent dopant réagira à un potentiel :

- a) moins cathodique (ou anodique) que le potentiel de réaction du monomère pour former le polymère ;
- b) égal au potentiel de réaction du monomère ;
- c) plus cathodique (ou anodique) que le potentiel du monomère mais tout en se situant avant la réaction cathodique (ou anodique) du solvant ou de l'électrolyte-support.

Le procédé suivant l'invention est donc applicable lorsque, dans le bain d'électrolyse, l'agent dopant se présentant sous forme d'ion est déchargé complètement ou partiellement à l'électrode où il est déposé.

On peut ainsi citer les exemples suivants :

- l'incorporation d'aluminium au départ de AlCl_3 basé sur la réaction électrochimique suivante : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$;
- l'incorporation de plomb ou de magnésium métallique au départ de PbCl_2 ou de MgCl_2 ($\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$; $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^0$);
- l'incorporation de titane métallique au départ de TiBr_4 ou de TiCl_3 ($\text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$; $\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$);
- l'incorporation de fer métallique au départ de FeCl_2 , FeBr_3 ou FeCl_3 ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$; $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$);
- l'incorporation de molybdène métallique au départ de MoCl_3 , MoBr_3 ou MoBr_4 ($\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^0$; $\text{Mo}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^0$);

Incorporation de manganèse métallique au départ de $\text{MnCl}_2(\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0)$.

Le procédé suivant l'invention convient également tout particulièrement pour la
5 préparation de couches minces d'émetteurs α , basées par exemple sur l'incorporation d'éléments actinides.

Comme exemples on peut citer les réactions électrochimiques suivantes :
10 $\text{U}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{U}^0$; $\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$; $\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^+$; $\text{Np}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^0$.

Comme déjà signalé ci-dessus, en fonction de la nature du bain d'électrolyse, il est possible d'utiliser comme cathode ou comme anode la surface conductrice de l'électricité à revêtir. Cette
15 surface peut par exemple être métallique ou être formée de graphite ou encore d'une électrode ITO.

En polarisant cette cathode ou anode à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique entre l'électrode considérée et le
20 monomère, mais respectivement moins négatif ou moins positif que la réaction du solvant ou de l'électrolyte-support dans le cas où la surface conductrice à revêtir est utilisée comme cathode ou comme anode et respectivement plus négatif ou plus positif que le
25 premier potentiel de réaction de l'agent dopant selon que cette surface est utilisée comme cathode ou comme anode. La valeur du potentiel d'électrolyse dépend évidemment de la nature du solvant, du monomère et de l'agent dopant. Cette valeur est déterminée après analyse des courbes
30 électrochimiques obtenues par voltampérométrie. En pratique, la plage de potentiel compatible avec le procédé suivant l'invention comprend tous les potentiels où le monomère et l'agent dopant subissent un transfert électronique impliquant la surface à recouvrir, mais
35 inférieurs en valeur absolue au potentiel de réaction du solvant ou de l'électrolyte support.

- 9 -

Dans le cas où la réaction d'oxydoréduction de l'agent dopant dans le bain électrolytique précède celle de monomère, la plage du potentiel compatible est délimitée par le potentiel de transfert électronique du monomère et par le potentiel de réaction du solvant.

Par ailleurs, dans le cas où la réaction d'oxydoréduction du dopant suit celle du monomère, la plage de potentiel compatible est délimitée par le potentiel de transfert électronique de l'agent dopant et par le potentiel de réaction du solvant.

Les figures 5 à 7 concernent une cellule électrochimique, connue en soi, permettant la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. Cette cellule comprend une enceinte fermée 1 contenant une solution 2 formée du solvant, du monomère, de l'électrolyte-support et de l'agent dopant. Dans le fond de cette enceinte 1 est prévu un barreau magnétique 23 tournant autour d'un axe vertical pour assurer ainsi l'homogénéité de la solution 2.

La partie supérieure de cette enceinte présente un robinet 3 permettant de maintenir au-dessus de la solution 2 une atmosphère inerte d'azote 2' et quatre logements coniques rodés intérieurement 4, 5, 6 et 7 dans lesquels sont suspendues des électrodes, notamment une électrode centrale de travail 8, deux contre-électrodes 9 et 10 situées de part et d'autre de l'électrode de travail 8 et une électrode de référence 9.

Ces électrodes ont été montrées plus en détail à la figure 7. l'électrode de travail 8 comprend à son extrémité libre inférieure une plaque de métal 10 à recouvrir présentant par exemple une largeur de 1 cm et une hauteur de 2 cm. Cette plaque 10 est suspendue par une pince 11 à un conducteur 12 qui s'étend à l'intérieur, dans l'axe, d'un manchon en verre 13, dont l'ouverture supérieure 14 est fermée par un bouchon de

- 10 -

colle époxy 15. Le manchon 13 présente une paroi extérieure conique rodée 16 s'adaptant d'une manière sensiblement étanche dans le logement 6 de l'enceinte 1.

5 L'électrode de référence 7 et les contre-électrodes 9 et 10 sont de la même construction et comprennent une feuille en platine enroulée sous forme de cylindre 17 présentant une surface de l'ordre de 10 cm². Ce cylindre 17 est suspendu à un conducteur 18 s'étendant dans l'axe d'un manchon en verre 19 fermé à son extrémité supérieure 20 par un bouchon d'une colle époxy 21.

10 Comme pour l'électrode 8, les électrodes 4, 5 et 7 présentent une paroi extérieure conique 22 s'adaptant d'une manière étanche dans les logements correspondants 4, 5 et 6 de l'enceinte 1.

15 Afin de permettre d'illustrer davantage l'objet de la présente invention ci-après seront donnés des exemples concrets d'application.

Exemple 1

Cet exemple concerne :
20 l'utilisation d'un agent dopant qui est caractérisé par un transfert électronique impliquant l'état fondamental. Dans le présent exemple cet agent dopant est formé d'AlCl₃.

Le bain d'électrolyse a été
25 préparé sur base des constituants suivants :

- 150 ml de CH₃CN (Janssen, P.A.) : séché sur hydrure calcique (CaH₂) pendant 48 h
- 1,9 gr de Et₄NClO₄ (Fluka, > 99 %) : séché sous vide (P = 10⁻² mb) à 80° pendant 24 h
- 30 - 5 ml de CH₂=CHCN (Aldrich, 99 %) : séché sur CaH₂ pendant 48 h
- 20 mg de AlCl₃ anhydre (Alfa Products).

Par rapport à une pseudo
référence en platine plongeant dans le bain
35 d'électrolyse, la réduction du trichlorure d'aluminium sur une électrode de nickel a eu lieu à un potentiel de -

1,1 V, inférieur à celui du pic de polymérisation de l'acrylonitrile (-2,1 V) étudié dans les mêmes conditions expérimentales.

5 Le dépôt du film composite a été obtenu par application d'un potentiel de -2,4 V pendant 30 secondes.

10 La caractérisation de l'échantillon par fluorescence X a mis en évidence la présence de l'aluminium et l'absence d'ion chlorure dans le film. D'autres films ont été obtenus avec d'autres conditions expérimentales.

[AlCl ₃] (M)	Potentiel d'électrolyse (V)	Durée (S)
5 10 ⁻³ M	-2,4 V	30S
10 ⁻² M	-2,5 V	10S

15

Exemple 2

20 Dans cet exemple l'agent dopant, qui est constitué de FeCl₃, est caractérisé par un transfert électronique n'impliquant pas l'état fondamental.

Le bain d'électrolyse a été préparé sur base des constituants suivants :

- 150 ml de CH₃CN (Janssen, P.A.) : séché sur CaH₂ pendant 48 h
- 25 - 1,9 gr de Et₄NClO₄ (Fluka, > 99 %) : séché sous vide à 80° pendant 24 h
- 5 ml de CH₂=CHCN (Aldrich, 99 %) : séché sur CaH₂ pendant 48 h
- 24 mg de FeCl₃ anhydre (Alfa Products)

30 Par rapport à une pseudo référence de platine plongeant dans le bain d'électrolyse, la réduction du chlorure ferrique en fer^{II} a eu lieu à peu près 1 V avant le pic de polymérisation de l'acrylonitrile.

- 12 -

L'obtention du film composite a été réalisée par application d'un potentiel de -2,25 V pendant 25 secondes sur une électrode de Cu.

5 La caractérisation de l'échantillon par rayons X (EDAX) a mis en évidence la présence de Fe et de chlore dans le film avec un rapport proche de 0,5.

Exemple 3

10 Dans cet exemple, le ferrocène a été utilisé comme agent dopant et a subi un transfert électronique dans le domaine de potentiel cité tel que sa structure chimique reste identique.

L'électrolyse a été réalisé dans un bain formé par les constituants suivants :

- 15 - 150 ml de CH_3CN (Janssen, P.A.) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 4 gr de Et_4NClO_4 (fluka, > 99 %) : séché sous vide à 80° pendant 24 h
- 8 ml de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (Aldrich, 99 %) : séché sur CaH_2 pendant
20 48 h
- 0,1 gr de ferrocène (Janssen).

Dans un milieu oxydant (présence d'ions perchlorate), l'ion Fe^{II} du ferrocène est oxydé en Fe^{III} . La vague de réduction du Fe correspondant à la
25 réaction $\text{Fe}^{\text{III}} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ a été observée sur un voltampérogramme enregistré à 50 mV/s (figure 1) à un potentiel de +0,4 V sur une électrode de platine par rapport à une pseudo référence de platine plongeant dans le bain d'électrolyse.

30 Le film composite a été obtenu en appliquant un potentiel de -2,35 V sur une électrode de nickel pendant 20 secondes. La caractérisation de l'échantillon par infrarouge a mis en évidence les signaux caractéristiques des noyaux cyclopentadiényles.
35 La présence du Fe a été certifiée par EDAX.

- 13 -

Exemple 4

Dans cet exemple l'agent dopant est formé de 1,4 benzoquinone et a subi une modification de sa structure chimique après le transfert électronique.

5 L'électrolyse a été réalisée dans un bain formé des constituants suivants :

- 150 ml de CH_3CN (Janssen, P.A.) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 2,6 gr de Bu_4NClO_4 (Alfa Products) : séché sous vide à 10 80° pendant 24 h
- 10 ml de $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ (Aldrich , 99 %) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 25 mg de 1,4 benzoquinone (Janssen, > 99 %) purifiée par sublimation .

15 La réduction de la 1,4 benzoquinone dans l'acétonitrile s'est faite en 2 étapes, notamment à des potentiels respectifs de -0,65 V et de -1,8 V par rapport à une pseudo référence de platine plongeant dans le bain d'électrolyse (figure 2).

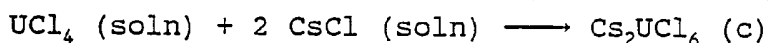
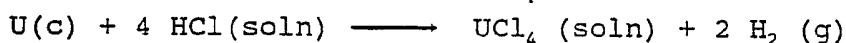
20 Un film composite homogène a été déposé par chronoampérométrie à un potentiel de -2,3 V pendant 20 secondes. La présence de noyaux benzéniques a été mise en évidence par I.R. (infrarouge).

Exemple 5

25 Dans cet exemple on a fait usage d'un agent dopant radioactif formé de Cs_2UCl_6 . Cet agent dopant est caractérisé par un transfert électronique impliquant l'état fondamental.

30 Cet agent dopant particulier a été synthétisé à partir d'uranium naturel en tournures. La prise d'uranium métal était de 5,37 g. Celui-ci a d'abord été nettoyé au chloroforme pour enlever les matières organiques qui le recouvraient (huile), décapé avec 60 ml de HNO_3 et rincé à l'eau désionisée. La masse 35 restante après décapage était de 4,6654 g soit $1,96 \cdot 10^{-2}$ Mol. Le principe de la synthèse est :

- 14 -



HCl

L'uranium a été attaqué avec 70

- 5 ml de HCl concentré; la réaction étant très vive, il a fallu ajouter le HCl lentement. La solution s'est colorée momentanément en violet, coloration due à la formation intermédiaire de UCl_3 . Après adjonction d'eau, la solution avait un volume de 240 ml. Celle-ci était
- 10 verte et contenait un précipité noir. Après centrifugation, le liquide a été prélevé puis ajouté à une solution de CsCl (en quantité stoechiométrique). $CsUCl_6$ a été précipité en saturant lentement la solution par de l'acide chlorhydrique gazeux. La solution a à
- 15 nouveau été centrifugée et le précipité vert de Cs_2UCl_6 a été recueilli. Il a été lavé avec HCl concentré puis séché avec l'alcool éthylique et l'éther sulfurique. Enfin, le précipité a été séché sous une lampe à infra-rouge puis mis dans un excicateur. On a ainsi recueilli
- 20 10,0386 g de Cs_2UCl_6 ce qui a donné un rendement pratique de 71,5 % par la formule :

$$Rdt = 100 \frac{m(Cs_2UCl_6) M(U)}{M(Cs_2UCl_6) m(U)}$$

25

avec

$$M(U) = 238,029 \text{ g/mol}$$

$$M(Cs_2UCl_6) = 716,557 \text{ g/mol}$$

$$m(Cs_2UCl_6) = 10,0386 \text{ g}$$

$$m(U) = 4,6654 \text{ g.}$$

30

En prenant un spectre UV - visible de Cs_2UCl_6 en solution dans $HClO_4$ et, par comparaison avec celui d'une solution faite à partir d'un échantillon pur de Cs_2UCl_6 , la présence d'uranium tétravalent en solution a été confirmée.

35

Un diagramme de rayons X (méthode des poudres) de l'échantillon obtenu s'est révélé

- 15 -

totallement identique à un diagramme de référence de Cs_2UCl_6 pur.

Le titrage potentiométrique des ions chlorures a indiqué une pureté de 99,5 %.

5 Une électrolyse a ensuite été réalisée dans un bain électrolytique comprenant les constituants suivants :

- 150 ml de CH_3CN (Janssen, P.A.) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 10 - 2,9 gr de Bu_4NPF_6 (Fluka, P.A.) : séché sous vide à 80° pendant 24 h
- 5 ml de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (Aldrich, 99 %) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 0,54 gr de Cs_2UCl_6 synthétisé comme décrit ci-dessus.

15 La réduction de Cs_2UCl_6 dans l'acétonitrile a eu lieu en deux étapes, notamment à des potentiels respectifs de -0,4 V ($\text{U}^{\text{IV}} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{U}^{\text{III}}$) et de -1,5 V ($\text{U}^{\text{III}} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{U}^0$) par rapport à une pseudo référence de platine plongeant dans le bain d'électrolyse

20 (figure 3).

Un film homogène a été déposé en appliquant un potentiel de -2,25 V pendant 30 secondes.

La stabilité dans le temps du film a été évaluée par mesures du rayonnement α répétées

25 sur la même électrode et des autoradiographies ont montré la formation d'un film composite régulier et homogène sur la surface métallique de zinc.

Exemple 6

Dans cet exemple on a également

30 fait usage d'un agent dopant radioactif mais qui est caractérisé par un potentiel n'impliquant pas l'état fondamental. Il s'agit de l'agent dopant présentant la formule chimique suivante : $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$.

Cet agent dopant a été

35 synthétisé de la manière suivante : on a dissout d'abord du CsCl dans un minimum d' HCl 1N (environ 20 % d'excès

par rapport à la stœchiométrie) et ensuite du $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans HCl 2N, refroidi à 0°C dans un bain de glace. Les deux solutions préparées ont été mélangées et le $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ a précipité immédiatement. Après filtration, le précipité a été lavé à deux reprises et à froid par HCl 12N. On a alors redissout le précipité dans le minimum d' HCl et on l'a reprécipité à froid par HCl 12N. Le produit a été filtré et lavé toujours à froid par HCl 12 N, puis par l'éthanol et l'éther sulfurique. Il a finalement été séché sous vide à 80°C pendant 12 heures; il se présentait sous la forme d'une poudre jaune de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. Le rendement obtenu était de 42,5 % et le diagramme de R.X. du produit synthétisé était identique à celui du $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ de référence.

Un bain d'électrolyse a ensuite été préparé sur base des constituants suivants :

- 150 ml de CH_3CN (Janssen, P.A.) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 1,9 gr de Et_4NClO_4 (Fluka, > 99 %) : séché sous vide à 80° pendant 24 h
- 5 ml de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (Aldrich, 99 %) : séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 0,51 gr de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ synthétisé comme ci-dessus.

La réduction de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ dans l'acétonitrile a lieu en une étape ($\text{UO}_2^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^+$) à un potentiel de $-0,8\text{ V}$ sur une électrode de Pt par rapport à une pseudo référence de platine plongeant dans le bain d'électrolyse (figure 4).

Un film homogène a été obtenu en appliquant un potentiel de $-2,2\text{ V}$ pendant 15 secondes. La stabilité du film a été évaluée par comptage α après de nombreux rinçages avec un solvant du polymère. Les autoradiographies ont montré un recouvrement régulier et homogène des électrodes de nickel.

- 17 -

Exemple 7

Dans cet exemple particulier le solvant est formé par le monomère même, tandis que l'agent dopant est constitué d' AlCl_3 .

5 L'électropolymérisation a été réalisée dans un bain d'électrolyse comprenant les constituants suivants :

- 150 ml de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (Aldrich 99 %) séché sur CaH_2 pendant 48 h
- 10 - 1,9 gr de Et_4NClO_4 (Fluka, > 99 %) séché sous vide à 80° pendant 24 h
- 20 mg de AlCl_3 anhydre (Alfa Products).

Dans ces conditions, un film homogène, mais plus mince que le même échantillon préparé en présence d'acétonitrile, a été obtenu en appliquant un
15 potentiel de -2,5 V pendant 10 secondes sur une électrode de nickel.

La caractérisation de l'échantillon par fluorescence X a mis en évidence la
20 présence d'aluminium dans le film.

De ce qui précède il résulte que, comparé au procédé connu, dont question dans l'introduction de la description et faisant usage d'une
25 charge neutre, dans le procédé suivant l'invention, on obtient une distribution parfaitement régulière sur l'électrode où le dépôt de polymérisation a lieu, contrairement à ce qui est le cas dans ce procédé connu.

En effet, dans le procédé suivant
30 l'invention, l'incorporation de l'agent dopant dans le polymère se fait à une échelle correspondant à la distribution ionique ou moléculaire dans la double couche électrochimique puisqu'il est admis qu'un ion, qu'un atome, par exemple dans le cas où l'ion est complètement
35 déchargé, ou qu'une molécule soit emprisonnée dans le polymère en croissance. La distribution de l'agent

dopant sur la surface conductrice de l'électrode suit ainsi la répartition des substances présentes dans la couche de diffusion.

5 Par ailleurs, par rapport au procédé où le monomère doit être modifié chimiquement, le procédé suivant l'invention présente le grand avantage de pouvoir utiliser tel quel un monomère quelconque qui doit simplement répondre aux conditions requises pour l'électropolymérisation en milieu aprotique. La variété
10 des monomères pouvant être utilisée est donc beaucoup plus étendue que dans le cas du procédé où le monomère nécessite préalablement une modification chimique.

Dans le procédé suivant l'invention, comme d'ailleurs dans la plupart des
15 procédés connus, il est généralement important que la teneur en eau du bain d'électrolyse soit inférieure à 10^{-3} M par litre.

L'invention n'est bien entendu pas limitée aux différentes formes de réalisation
20 concrète décrites ci-dessus du procédé d'électropolymérisation suivant l'invention mais il doit être entendu que différentes variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention.

C'est ainsi par exemple que
25 d'autres électrolytes-soutports que ceux explicitement mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés dans le bain d'électrolyse du procédé suivant l'invention. Ainsi, cet électrolyte-soutport peut contenir des perchlorates, des tosylates, des hexafluorophosphates, des
30 tétrafluoroborates etc...

Il en est de même pour l'agent dopant et le monomère.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt par électropolymérisation d'un film d'un matériau composite sur une surface conductrice d'électricité suivant lequel
- 5 on fait usage d'un mélange comprenant (a) un monomère pouvant former un polymère sur cette surface (b) une substance formant un agent dopant pouvant être incorporée dans ce polymère, (c) un électrolyte-support et (d) un solvant, on soumet ce mélange à une électrolyse en
- 10 utilisant comme cathode ou comme anode la surface conductrice à revêtir et on polarise cette cathode ou anode à un potentiel situé dans la zone correspondant au transfert électronique entre la surface métallique et le monomère mais respectivement moins négatif ou moins
- 15 positif que la réaction du solvant ou de l'électrolyte support dans le cas où la surface susdite est utilisée comme cathode ou comme anode, caractérisé en ce que l'on forme à partir du mélange précité, avant l'électrolyse, une solution dans laquelle la substance susdite est
- 20 présente soit à l'état d'anion, de cation, de molécule, de préférence de molécule organique, et/ou de complexe non dissocié en ions.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait usage
- 25 d'un solvant aprotique.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un monomère faisant lui-même office de solvant et capable d'assurer la solubilité de l'électrolyte-support.
- 30 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise un électrolyte-support soluble dans le solvant choisi formant un bain de conductivité au moins égale à $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.
- 35 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce

- 20 -

que l'on utilise un électrolyte-support contenant essentiellement un sel d'ammonium quaternaire soluble dans le solvant choisi.

5 6. Procédé suivant la
revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise un sel d'ammonium quaternaire choisi dans le groupe formé par : Et_4NClO_4 , Bu_4NClO_4 , Bu_4NPF_6 , Et_4NBF_4 et Et_4NOTos .

10 7. Procédé suivant l'une
quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration de l'électrolyte-support entre 10^{-3} et 5 M.

15 8. Procédé suivant l'une
quelconque des revendications 1, 2, 4 à 7, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration du monomère entre 10^{-2} M et 10 M.

20 9. Procédé suivant la
revendication 8, caractérisé en ce que, lorsque le mélange précité contient un solvant différent du monomère, la concentration de ce dernier est maintenue entre $5 \cdot 10^{-2}$ M et 2 M.

 10. Procédé suivant l'une
quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise un monomère du type vinylique et/ou cyclique.

25 11. Procédé suivant l'une
quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise comme agent dopant une substance présentant un potentiel de transfert électronique entre deux états de valence qui soit situé dans la zone
30 correspondant au transfert électronique entre le monomère et l'électrode mais respectivement moins négatif ou moins positif que la réaction du solvant ou de l'électrolyte-support dans le cas où la surface précitée est utilisée comme cathode ou comme anode.

35 12. Procédé suivant la
revendication 11, caractérisé en ce que l'on fait usage

d'un agent dopant, comme du ferrocène, pouvant subir un transfert électronique dans la zone du potentiel précité tel que la structure chimique reste identique.

5 13. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un agent dopant, tel qu'une amide ou une quinone, subissant une modification de sa structure chimique après le transfert électronique.

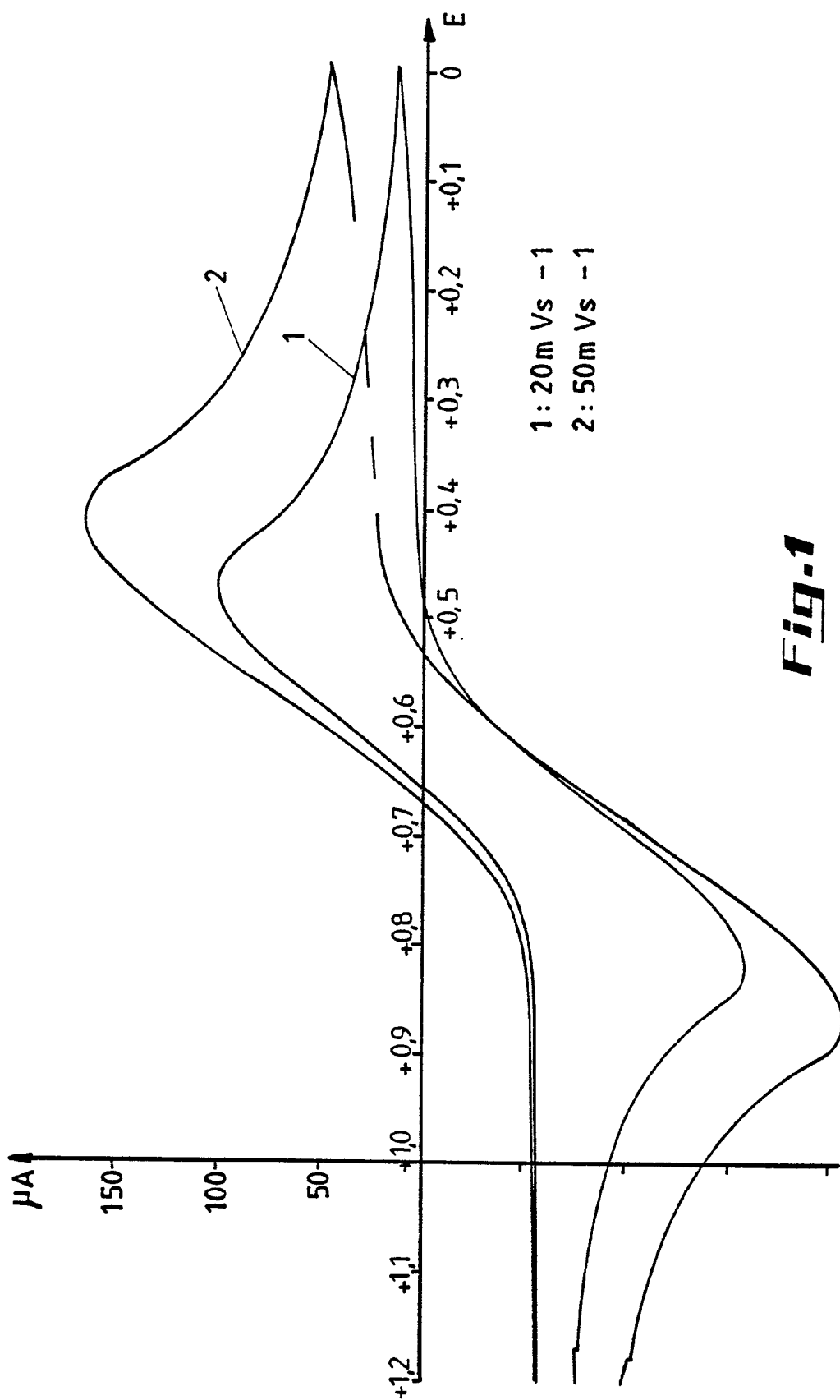
10 14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un agent dopant choisi dans le groupe de composés inorganiques formé par TiCl_4 , CuBr_2 , $\text{Fe}(\text{Ac})_2$, $\text{NiBr}_2(\text{P}\phi_3)_2$, AgNO_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , MoCl_3 , MoCl_5 , MnBr_2 , CrCl_3 , WCl_6 , VCl_3 .

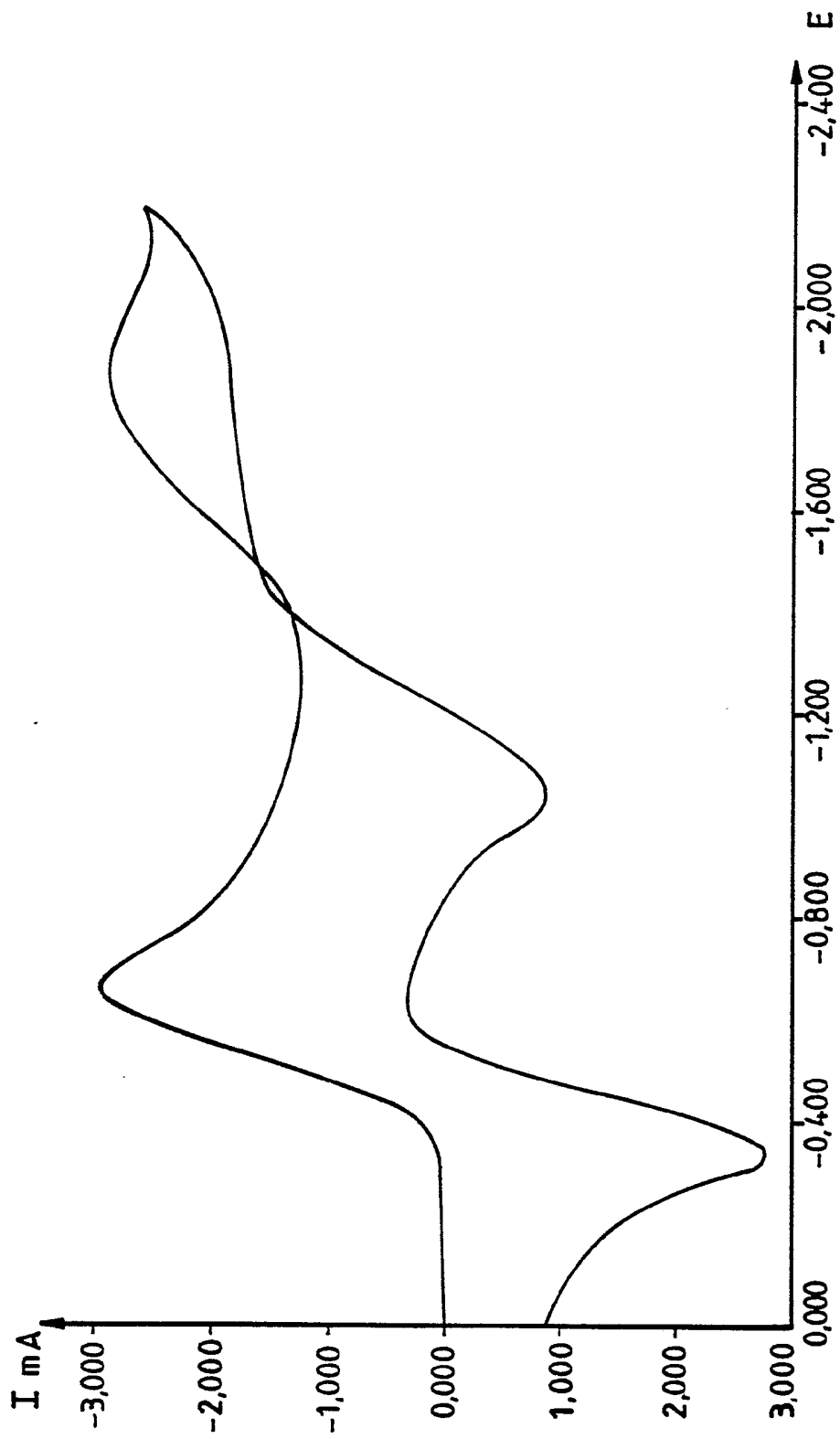
15 15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un agent dopant choisi dans le groupe de composés organiques formé par du quinone, de l'amide, du naphtalène, du phénantrène.

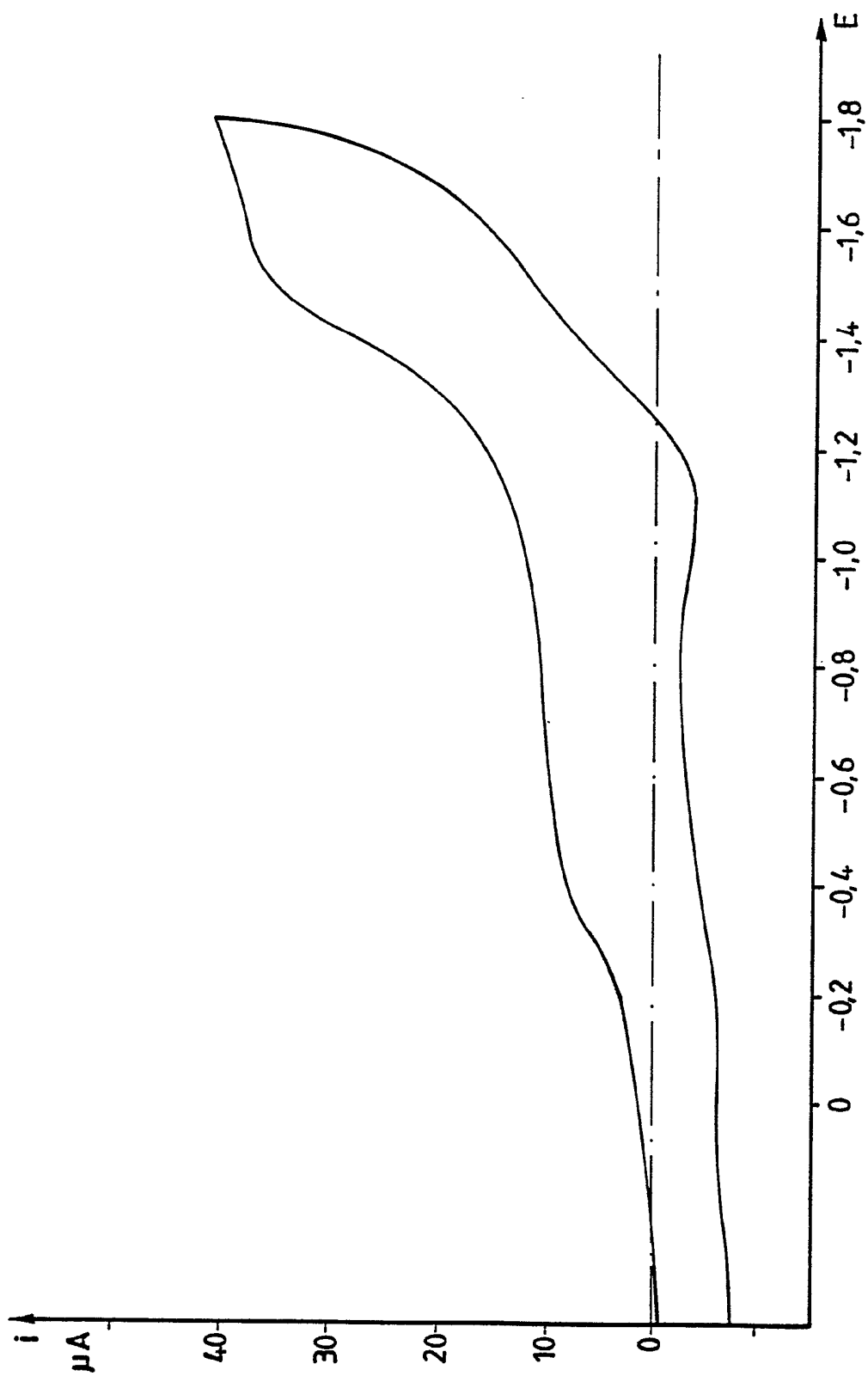
20 16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un agent dopant radioactif, tel que Cs_2UCl_6 , $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, Cs_2NpCl_6 , Cs_2PuCl_6 , permettant la préparation de source mince étalon.

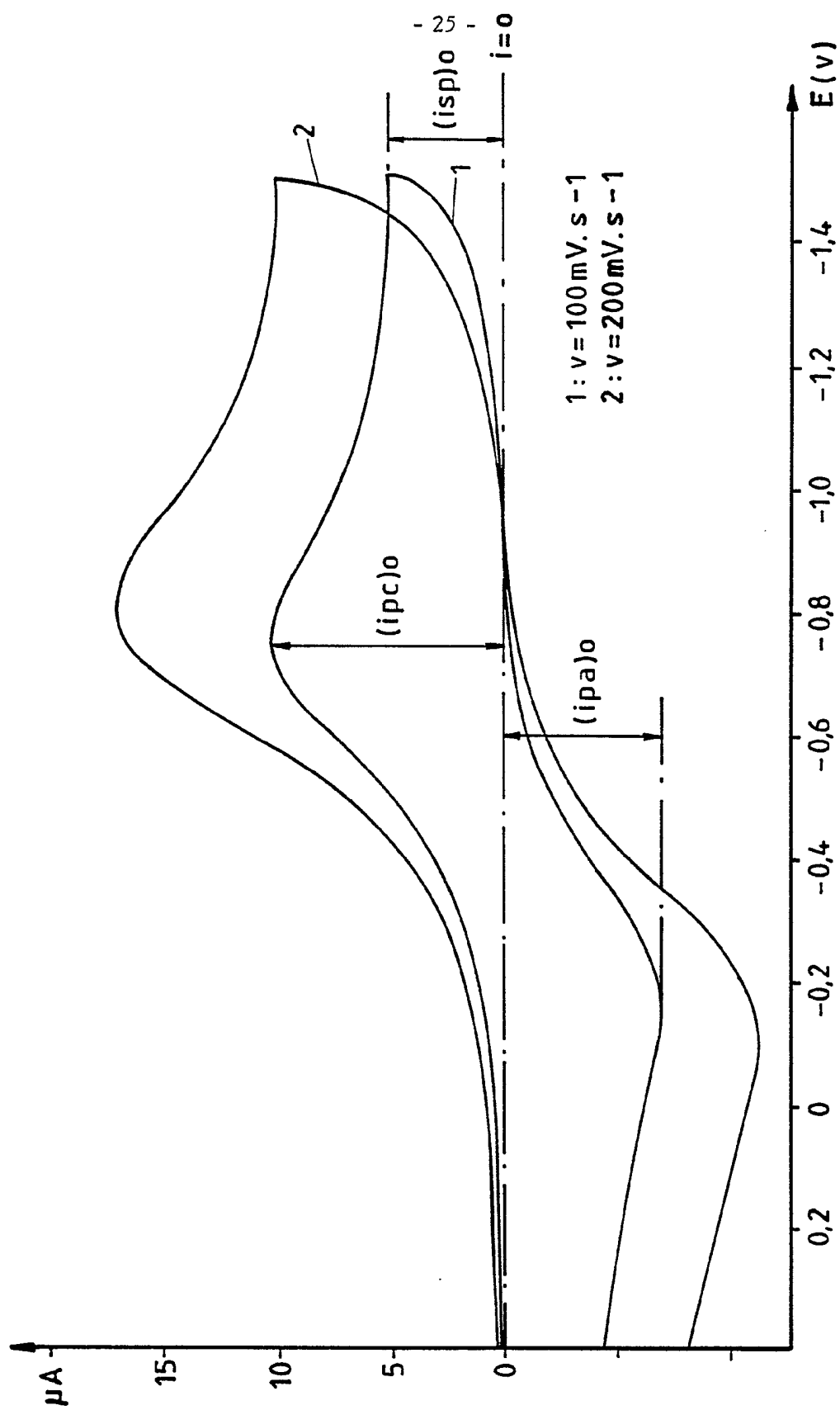
25 17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration de l'agent dopant inférieur à celle du monomère.

30 18. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration de l'agent dopant entre 10^{-7} M et 5 M, et de préférence entre 10^{-6} M et 10^{-1} M.



**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig.4**

- 26 -

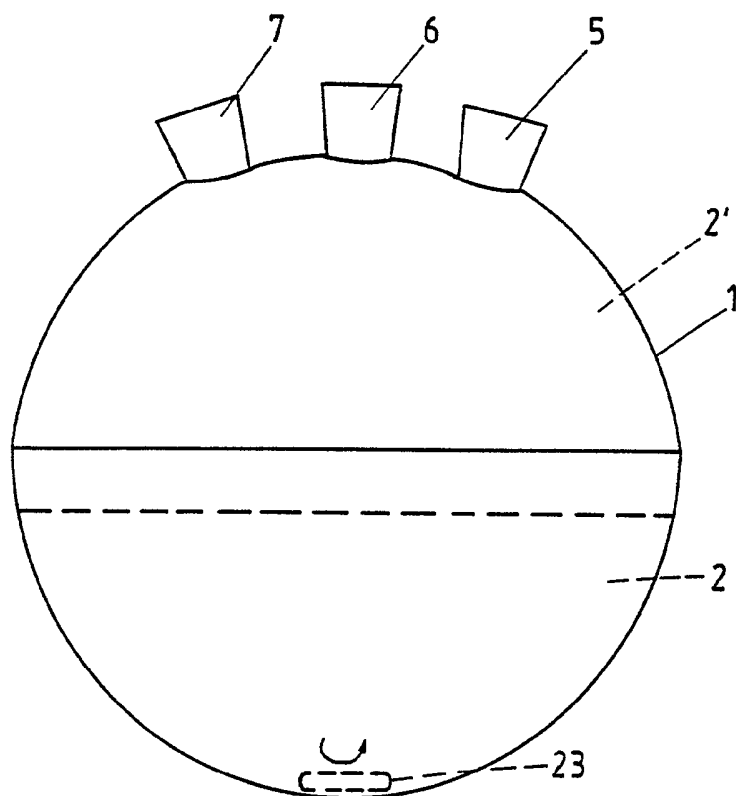


Fig. 5

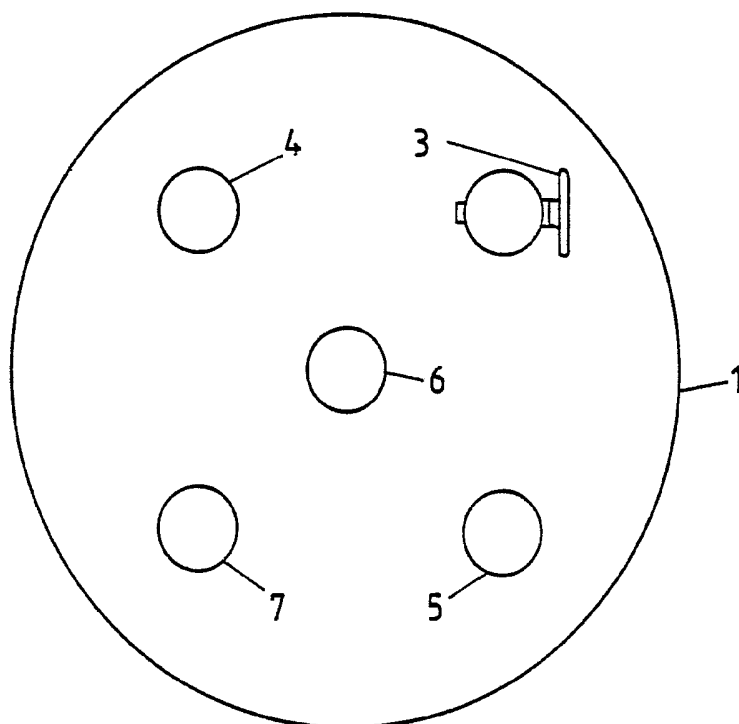
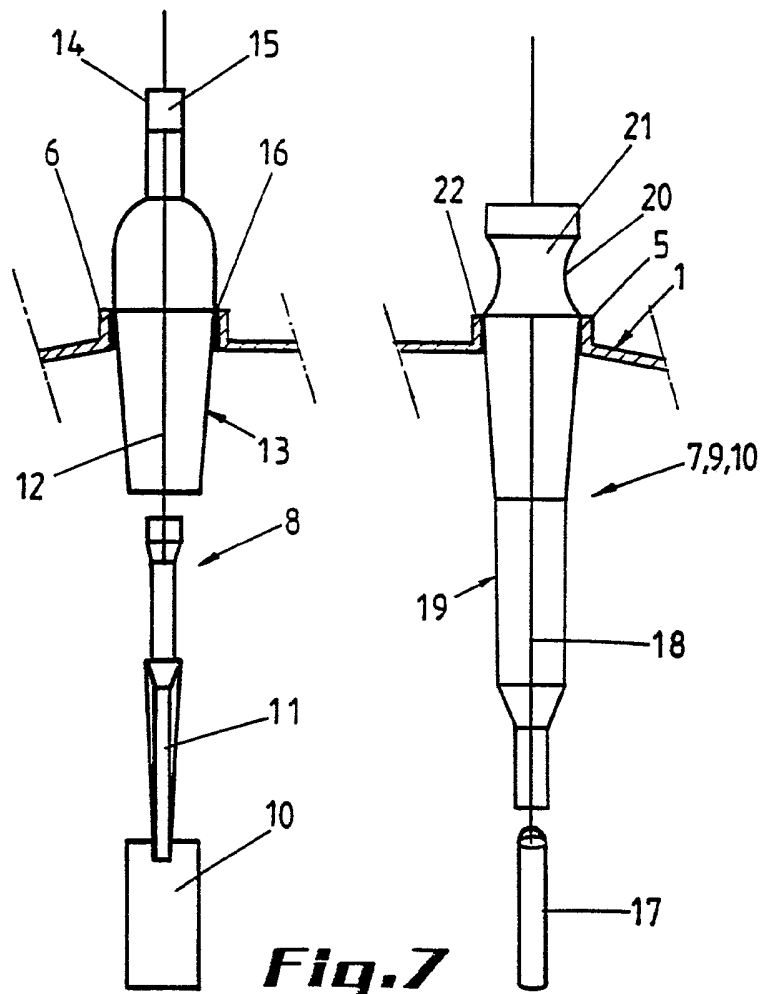


Fig. 6



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Rapport de recherche de type international
établi en vertu de l'article 21 § 9
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		RÉFÉRENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE V 333.000	
Demande nationale belge n° 9300322		Date du dépôt 1 avril 1993	
		Date de priorité revendiquée	
Déposant (nom) RECHERCHES ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE COCKERILL SAMBRE			
Date de requête de la recherche de type international 12 août 1993		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale. SN 22157 BE	
I, CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE(en cas de plusieurs symboles de la classification , les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl. ⁵ : C 09 D 4/00, C 09 D 5/44, C 25 D 13/08, H 01 B 1/12			
II, DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification	Symboles de la classification		
Int.Cl. ⁵ :	C 09 D, C 25 D, H 01 B, H 01 M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III, ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV, ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			

III, OBSERVATIONS LORSQU'IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT PAS FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE

Le présent rapport de recherche de type international n'a pas été établi pour certaines revendications pour les raisons suivantes :

1. Revendications numéros....., parce qu'elles se rapportent à un objet de la demande pour lequel cette administration n'a pas l'obligation de procéder à la recherche :

2. Revendications numéros....., parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande nationale qui ne remplissent pas les conditions prescrites au point de rendre impossible l'exécution d'une recherche de type international significative :

IV, ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE

[] ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION

La présente demande ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

Le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée dans les revendications à

[] ÉTENDUE DE LA RECHERCHE

Compte tenu des documents considérés comme pertinents, le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications à
Les éléments figurant dans les

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

n'ont été pris en considération que dans le cadre de la recherche relative aux caractéristiques de l'invention ou de la pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications.

		Demande de recherche No BE 9300322
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 C09D4/00 C09D5/44 C25D13/08 H01B1/12		
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) CIB 5 C09D C25D H01B H01M		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 323 351 (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE) 5 Juillet 1989 voir colonne 4, ligne 23 - ligne 51 ---	1,2
A	EP,A,0 038 244 (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE) 21 Octobre 1981 voir le document en entier ---	1
A	EP,A,0 450 581 (SONY) 9 Octobre 1991 voir colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 7 voir exemple 5 ---	1
A	US,A,4 528 118 (MURASE ET AL.) 9 Juillet 1985 -----	1,5,6,14
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt 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 de type international a été effectivement achevée 9 Décembre 1993		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Andriollo, G

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 9300322

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0323351	05-07-89	FR-A- 2625598	07-07-89
		DE-A- 3875333	19-11-92
		JP-A- 1252666	09-10-89

EP-A-0038244	21-10-81	FR-A- 2480314	16-10-81

EP-A-0450581	09-10-91	JP-A- 3289067	19-12-91
		JP-A- 3287623	18-12-91

US-A-4528118	09-07-85	JP-C- 1685349	11-08-92
		JP-B- 3076337	05-12-91
		JP-A- 59199746	12-11-84
		JP-C- 1708187	11-11-92
		JP-B- 4015813	19-03-92
		JP-A- 60011528	21-01-85
