



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/06/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/01/08
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/02/04
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/12/07
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2008/000765
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/004187
(30) Priorité/Priority: 2007/06/06 (FR0704031)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01G 23/04* (2006.01),
B82B 3/00 (2006.01), *C01B 31/30* (2006.01),
C01G 25/02 (2006.01), *C01G 27/02* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BOGICEVIC, CHRISTINE, FR;
KAROLAK, FABIENNE, FR;
BALDINOZZI, GIANGUIDO, FR;
DOLLE, MICKAEL, FR;
...

(73) Propriétaires/Owners:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE (CEA), FR;
ECOLE CENTRALE DE PARIS - ECP, FR; ...

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE METAL DE TRANSITION ENROBEES
DE CARBONE

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON COATED NANOPARTICLES OF A TRANSITION METAL OXIDE

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de fabrication de nanoparticules d'au moins un oxyde de métal de transition choisi parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb et Ta enrobées de carbone amorphe, le procédé comprenant les étapes successives suivantes : (i) un mélange liquide contenant en tant que précurseurs au moins un alkoxyde du métal de transition, un alcool, de l'acide acétique en excès vis à vis du métal de transition est préparé puis dilué dans de l'eau afin de former une solution aqueuse, les précurseurs étant présents dans la solution aqueuse selon un rapport molaire tel qu'il prévient ou limite suffisamment la formation d'un sol pour que la solution aqueuse soit lyophilisable et tel que le métal de transition, le carbone et l'oxygène sont présents selon le rapport stoechiométrique dans lequel ils se trouvent dans les nanoparticules, (ii) la solution aqueuse est soumise à une lyophilisation, (iii) le lyophilisât obtenu à l'étape précédente est pyrolyse sous vide ou sous atmosphère inerte afin d'obtenir les nanoparticules. L'invention concerne également l'application du procédé à la fabrication de carbure de métal de transition.



(72) Inventeurs(suite)/Inventors(continued): GOSSET, DOMINIQUE, FR; SIMEONE, DAVID, FR

(73) Propriétaires(suite)/Owners(continued):CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS), FR

(74) Agent: BENOIT & COTE INC.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2009 (08.01.2009)(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004187 A3

(51) Classification internationale des brevets :

C01G 23/04 (2006.01) **C01G 27/02** (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01) **C01B 31/30** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/000765

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2008 (06.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0704031 6 juin 2007 (06.06.2007) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE - CEA [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Immeuble "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **ECOLE CENTRALE DE PARIS - ECP** [FR/FR]; Grande voie des Vignes, F-92295 Chatenay-Malabry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BOGICE-VIC, Christine** [FR/FR]; 6, rue Banès, F-92190 Meudon (FR). **KAROLAK, Fabienne** [FR/FR]; 47, avenue de la liberté escalier 4, F-94260 Fresnes (FR). **BALDINOZZI, Gianguido** [FR/FR]; 29bis, rue Auguste Mounié, F-92160 Antony (FR). **DOLLÉ, Mickael** [FR/FR]; 70 av. de Lombez, Apt. 7, F-31300 Toulouse (FR). **GOSSET, Dominique** [FR/FR]; 21, rue Ferdinand Jamin-escalier 8, F-92340 Bourg La Reine (FR). **SIMEONE, David** [FR/FR]; Square de l'alliance, F-92300 Massy (FR).(74) Mandataire : **BONNEAU, Gérard**; Conseil en Propriété Industrielle, 561 Chemin de Roubion, F-06600 Antibes (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON COATED NANOPARTICLES OF A TRANSITION METAL OXIDE

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE MÉTAL DE TRANSITION ENROBÉES DE CARBONE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing nanoparticles of at least one oxide of a transition metal selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta, which are coated with amorphous carbon, wherein said method includes the following successive steps:

(i) a liquid mixture containing as precursors at least one alkoxyde of the transition metal, an alcohol, and an acetic acid relative to the transition metal is prepared and diluted in water in order to form an aqueous solution, the precursors being present in the solution according to a molar ratio such that it prevents or sufficiently limits the formation of a sol so that the aqueous solution can be freeze-dried, and such that the transition metal, the carbon and the oxygen are present in a stoichiometric ratio according to which they are included in the nanoparticles; (ii) the aqueous solution is freeze-dried; (iii) the freeze-dried product obtained during the preceding step is submitted to pyrolysis under vacuum or in an inert atmosphere in order to obtain the nanoparticles. The invention also relates to the application of the method for producing transition metal carbide.

(57) **Abrégé :** Procédé de fabrication de nanoparticules d'au moins un oxyde de métal de transition choisi parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb et Ta enrobées de carbone amorphe, le procédé comprenant les étapes successives suivantes : (i) un mélange liquide contenant en tant que précurseurs au moins un alkoxyde du métal de transition, un alcool, de l'acide acétique en excès vis à vis du métal de transition est préparé puis dilué dans de l'eau afin de former une solution aqueuse, les précurseurs étant présents dans la solution aqueuse selon un rapport molaire tel qu'il prévient ou limite suffisamment la formation d'un sol pour que la solution aqueuse soit lyophilisable et tel que le métal de transition, le carbone et l'oxygène sont présents selon le rapport stœchiométrique dans lequel ils se trouvent dans les nanoparticules, (ii) la solution aqueuse est soumise à une lyophilisation, (iii) le lyophilisat obtenu à l'étape précédente est pyrolyse sous vide ou sous atmosphère inerte afin d'obtenir les nanoparticules. L'invention concerne également l'application du procédé à la fabrication de carbure de métal de transition.

WO 2009/004187 A3

WO 2009/004187 A3



**(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:**

12 mars 2009

- 1 -

PROCEDE DE FABRICATION DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE
METAL DE TRANSITION ENROBEES DE CARBONE.

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait au domaine des nanomatériaux à base de métal de transition pouvant rentrer dans la composition d'éléments des réacteurs nucléaires. Elle concerne en particulier un procédé de fabrication de
10 nanoparticules d'au moins un oxyde de métal de transition enrobées de carbone.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les carbures de métaux de transition constituent des
15 matériaux particulièrement adaptés pour fabriquer certains des éléments des réacteurs nucléaires de prochaine génération (en particulier les réacteurs dits de Génération IV) car ils sont fortement réfractaires, ont une bonne conductivité thermique, une faible absorption neutronique,
20 une petite section efficace d'absorption et une bonne résistance sous irradiation.

A contrario, ils présentent une fragilité préjudiciable à de telles applications.

Il a été proposé de diminuer cette fragilité en
25 réduisant la taille des cristallites de ces carbures jusqu'à une taille moyenne typiquement comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres afin de former des nanocristallites.

Ces derniers peuvent être obtenus par réduction
30 carbothermique de particules d'oxydes de métaux de transition enrobées de carbone amorphe d'une taille moyenne

- 2 -

allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres (appelées « nanoparticules d'oxydes » dans la suite de la description). Cette réduction doit être la plus complète possible afin que les nanocristallites de carbures
5 de métaux de transition soient autant que possible exempts de toute impureté.

Dans ce but, la réduction carbothermique est le plus souvent conduite à haute température, température qui doit être d'autant plus élevée que les cristallites des
10 nanoparticules d'oxydes sont de taille moyenne importante et/ou contiennent initialement une quantité importante d'impuretés.

Or, même si l'utilisation d'une température très élevée permet effectivement d'obtenir des cristallites de
15 carbures de métaux de transition présentant un bon degré de pureté, elle a pour inconvénient d'en augmenter fortement la taille moyenne, voire de conduire à former une poudre grossière.

Il est donc souvent nécessaire dans une dernière étape
20 de broyer cette poudre afin de tenter de réduire la taille moyenne des cristallites qui la composent. Ce broyage doit être réalisé sous atmosphère inerte (le plus souvent en boîtes à gants) afin d'éviter l'oxydation des carbures. Toutefois, il a pour inconvénient d'induire une pollution
25 par les matériaux du broyeur et de ne conduire tout au mieux qu'à des cristallites de carbures de métaux de transition d'une taille moyenne micronique.

Afin de mener une réduction carbothermique à des températures moins élevées que celles des procédés
30 existants, le document « Dollé et al., Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, N°4, 2007, p. 2061-2067 » propose une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules d'oxydes de zirconium. La première étape de cette synthèse est une réaction de type sol-gel au cours de laquelle on
35 dissout du saccharose dans de l'acide acétique, puis on

- 3 -

ajoute du n-propoxide de zirconium afin de former un gel visqueux. Le séchage et la pyrolyse du gel ainsi obtenu conduisent ensuite à des nanoparticules d'oxyde d'une taille moyenne de 15 nm regroupées sous forme d'agglomérats d'une
5 taille moyenne de 2 à 3 µm. Après une réduction carbothermique à 1400°C de ces nanoparticules d'oxyde, on obtient des nanocristallites de carbure de zirconium qui, tout en étant d'une taille moyenne relativement réduite (de l'ordre de 93 nm), contiennent néanmoins des impuretés.

10 Au sens de la description qui suit, ces impuretés sont considérées comme étant en particulier constituées de carbone libre, d'oxygène dissous et d'oxycarbures.

Afin de tenter d'en augmenter le degré de pureté, ces nanocristallites de carbure de zirconium sont à leur tour
15 chauffés à une température élevée de 1600°C, ce qui a pour conséquence néfaste d'augmenter leur taille moyenne à 150 nm sans toutefois avoir réussi à éliminer totalement les impuretés.

20 EXPOSE DE L'INVENTION

Un des buts de l'invention est donc de réaliser un procédé de fabrication de nanoparticules d'oxyde de la taille moyenne la plus réduite possible, de telles nanoparticules permettant d'obtenir après réduction
25 carbothermique à température modérée des nanocristallites de carbure de métal de transition d'un degré de pureté plus élevé et/ou d'une taille moyenne plus réduite que les nanoparticules obtenues par les meilleurs procédés actuels, en particulier de type sol-gel.

30 L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication de nanoparticules d'au moins un oxyde de métal de transition choisi parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb et Ta enrobées de carbone amorphe, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- 4 -

(i) un mélange liquide contenant en tant que précurseurs au moins un alkoxyde du métal de transition, un alcool, de l'acide acétique en excès vis à vis du métal de transition est préparé, puis il est dilué dans de l'eau afin
5 de former une solution aqueuse, les précurseurs étant présents dans la solution aqueuse selon un rapport molaire tel qu'il prévient ou limite suffisamment la formation d'un sol pour que la solution aqueuse soit lyophilisable et tel que le métal de transition, le carbone et l'oxygène sont
10 présents selon le rapport stœchiométrique dans lequel ils se trouvent dans les nanoparticules,

(ii) la solution aqueuse est soumise à une lyophilisation,

(iii) le lyophilisat obtenu à l'étape précédente est
15 pyrolysé sous vide ou sous atmosphère inerte afin d'obtenir les nanoparticules.

Au sens de l'invention, les nanoparticules d'oxyde de métal de transition sont dites « enrobées » de carbone amorphe en ce sens que leur surface est recouverte
20 partiellement ou totalement de carbone amorphe. Le carbone est quant à lui dit « amorphe » car, essentiellement ou en majorité, il ne se présente pas sous forme de cristallites, bien qu'un ordre atomique à courte distance puisse localement exister.

25 Préférentiellement, la lyophilisation comprend la pulvérisation de la solution aqueuse dans un bain d'azote liquide afin d'obtenir des particules congelées ayant la composition homogène de cette solution, puis la mise sous dépression de ces particules afin d'en éliminer l'eau par
30 sublimation, ce par quoi on obtient une poudre qui conduit au lyophilisat suite à sa dessiccation secondaire. Au sens de l'invention, on entend par « composition homogène » définir une composition qui est la même ou essentiellement la même pour tout volume de taille micronique, de préférence
35 de taille nanométrique.

- 5 -

La pulvérisation peut être réalisée avec une grande variété de pulvérisateurs, par exemple avec un pulvérisateur à buse ou un pulvérisateur à ultra-sons.

Pour obtenir des nanoparticules d'oxydes présentant le
5 degré de pureté le plus élevé possible, il est préférable que le lyophilisat ne contienne pas d'autre élément que le métal de transition, le carbone, l'hydrogène ou l'oxygène. A cet effet, l'alkoxyde est avantageusement choisi parmi l'isopropoxyde et le n-propoxyde.

10 Des alkoxydes comprenant des métaux de transition différents peuvent également être mélangés afin de former des nanoparticules contenant un mélange des oxydes correspondants, par exemple un mélange d'oxydes de Ti et d'oxydes de Zr.

15 L'alcool a notamment un rôle d'agent diluant de l'alkoxyde. Il peut être choisi parmi l'isopropanol (ou propanol-2) et le propanol-1, ces alcools possédant des chaînes carbonées issues de la même famille que celle des alkoxydes préférés précités.

20 L'acide acétique est quant à lui un modificateur chimique qui permet, au sein de l'alkoxyde de métal, la substitution de groupements alkoxy par des groupements acétates. Avantageusement, il permet donc de disposer d'un alkoxyde modifié qui, par rapport à l'alkoxyde de départ,
25 présente une réactivité moindre vis à vis de l'eau, ce qui a pour effet d'empêcher ou de limiter la réaction spontanée de condensation (réaction sol-gel) de l'alkoxyde, réaction qui peut mener à la formation de précipités. Lorsque cette réaction n'est que limitée, un sol peut alors commencer à se
30 former par amorce de la réaction sol-gel, ce sol étant au sens de l'invention tel qu'il comprend des oligomères et/ou des colloïdes en suspension dans l'eau.

De plus, afin d'éviter ou de limiter la formation d'un sol, conduisant en particulier à une solution aqueuse d'une
35 viscosité si élevée qu'elle ne pourrait être lyophilisée

- 6 -

et/ou à une solution aqueuse de composition peu homogène, l'acide acétique, qui a aussi pour fonction de diminuer la viscosité de la solution, est en excès par rapport à l'alkoxyde et à l'alcool. L'homme du métier peut par exemple
5 considérer qu'une solution aqueuse selon l'invention qui répond à ces critères est une solution limpide. Ceci constitue un des points essentiels du procédé de l'invention, car le fait que les précurseurs des nanoparticules d'oxyde (à savoir l'alkoxyde de métal de
10 transition, l'acide acétique, l'alcool et éventuellement le composé carboné) sont par exemple sous forme d'une solution aqueuse limpide garantit la répartition homogène de ces précurseurs au niveau moléculaire et par suite favorise une composition homogène des nanoparticules d'oxyde.

15 En règle générale, il est indiqué d'utiliser une solution aqueuse de concentration la plus faible possible, dans la mesure où, toutes choses égales par ailleurs, une diminution de la concentration de la solution induit une diminution de la taille moyenne des nanoparticules d'oxyde
20 obtenues selon le procédé de l'invention. Il n'existe en théorie pas de limite inférieure à la concentration de la solution, toutefois, notamment pour des raisons d'ordre économique, il est en général préférable de ne pas utiliser une concentration trop faible pour la solution, notamment
25 pour limiter les coûts de mise en œuvre.

Ainsi, préférentiellement, la concentration du métal de transition dans la solution aqueuse est inférieure ou égale à 0,1 moles/litre, encore plus préférentiellement comprise entre 0,001 et 0,1 moles/litre, encore plus
30 préférentiellement comprise entre 0,01 et 0,1 moles/litre. De telles valeurs de concentrations ont en particulier pour avantage de prévenir ou limiter l'agrégation d'éventuelles particules présentes sous forme d'un sol. Elles permettent également de disposer d'une solution aqueuse facilement
35 lyophilisable à l'aide des lyophilisateurs usuels car alors

- 7 -

le point triple de la solution n'est pas trop éloigné de celui de l'eau pure.

Toujours dans le but de diminuer au mieux la taille moyenne des nanoparticules d'oxyde, les particules congelées
5 obtenues lors de la lyophilisation peuvent avoir une taille moyenne comprise entre 0,1 μm et 10 μm , préférentiellement inférieure à 2 μm , et encore plus préférentiellement comprise entre 0,5 μm et 1 μm .

Dans la présente description, on entend par « taille
10 moyenne » définir la valeur moyenne du diamètre des objets considérés (nanoparticules d'oxyde, nanocristallites de carbure de métal de transition, ...) lorsqu'ils sont substantiellement sphériques, ou la valeur moyenne des dimensions principales de ces objets lorsqu'ils ne sont pas
15 substantiellement sphériques.

Afin d'atteindre le but précité, préférentiellement, la solution aqueuse peut être pulvérisée dans de l'azote liquide contenu dans un récipient de type vase Dewar et/ou la pulvérisation est effectuée à l'aide d'un pulvérisateur
20 comportant une buse de pulvérisation possédant un orifice calibré, par exemple un orifice calibré de 0,51 mm, au travers duquel on injecte la solution aqueuse à une pression comprise entre 0,03 et 0,4 MPa, préférentiellement à une pression de 0,3 MPa, généralement sous l'effet d'un gaz
25 vecteur qui peut être de l'air comprimé, ou bien encore un gaz industriel neutre avantageusement filtré, tel que de l'argon ou de l'azote.

Selon un mode de réalisation préférentiel, on peut assurer au sein de la buse de pulvérisation, une rotation de
30 la solution aqueuse au moyen d'un insert conique rainuré. Un tel insert conique permet, par effet centrifuge, de plaquer la solution aqueuse sur la paroi interne de la buse avant que cette solution soit injectée par l'orifice de sortie. On obtient ainsi en général un jet liquide se présentant sous
35 la forme d'un cône creux axial à effet de turbulence.

- 8 -

La lyophilisation peut être conduite dans tous types de lyophilisateur usuel. Dans cette étape, les conditions mises en œuvre ne sont pas déterminantes, les particules étant toutefois maintenues de préférence à l'état congelé jusqu'à l'élimination de l'eau, notamment pour éviter des phénomènes d'agglomération interparticulaire.

Il est par ailleurs préférable, le plus souvent, que les conditions de cette étape conduisent *in fine* à une élimination substantielle de l'eau, notamment pour éviter la création d'une porosité au sein des nanoparticules d'oxyde au cours de la pyrolyse du lyophilisat. Pour ce faire, la lyophilisation est avantageusement conduite entre -200°C et +50°C, et plus préférentiellement entre -20°C et +30°C, et à une pression comprise entre 0,1 Pa et 100 Pa et plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 Pa. Ainsi, pour que la lyophilisation ait lieu de façon efficace et le plus rapidement possible, elle peut par exemple être conduite à une température de l'ordre de -20°C et sous une pression de l'ordre de 0,1 Pa.

L'étape de lyophilisation peut avantageusement comprendre une étape d'élimination d'eau adsorbée qui consiste à maintenir le lyophilisat sous la pression de la lyophilisation, préférentiellement à 0,1 Pa, puis à élever la température jusqu'à une valeur préférentiellement comprise entre 30°C et 100°C, plus préférentiellement égale à 30°C.

Le lyophilisat obtenu à partir de la solution aqueuse permet de disposer des précurseurs sous une forme qui présente plusieurs caractéristiques :

- le lyophilisat présente une composition homogène dans l'ensemble de son volume dû en particulier au fait que la lyophilisation est un processus qui permet d'éliminer l'eau sans que cela engendre un gradient de concentration dans la solution,

- 9 -

- le lyophilisat est finement divisé, ce qui augmente sa réactivité par exemple vis-à-vis d'un traitement thermique, et présente d'autre part l'avantage qu'il est manipulable à l'air libre et permet l'obtention de nanoparticules d'oxyde de taille moyenne réduite.

Ainsi, la taille moyenne des cristallites d'oxyde de métal de transition (assimilée à la taille moyenne des nanoparticules d'oxyde) est généralement comprise entre 10 et 100 nm, préférentiellement entre 10 et 50 nm, encore plus préférentiellement entre 10 et 20 nm.

Avantageusement, les caractéristiques du lyophilisat font, qu'après pyrolyse, on obtient des nanoparticules d'oxyde aux propriétés telles qu'elles peuvent subir une réduction carbothermique la plus complète possible afin d'obtenir des nanocristallites de carbure de métal de transition de taille moyenne réduite et de haut degré de pureté, et ce sans que cela nécessite l'emploi de températures élevées.

Il est par ailleurs essentiel que l'étape de pyrolyse du lyophilisat soit menée i) sous vide ou sous atmosphère inerte afin d'éviter la formation de sous-produits tels que des oxycarbures et ii) à une température telle qu'elle permet la cristallisation des nanoparticules d'oxyde sans pour autant conduire par réduction carbothermique à des nanocristallites de carbure non désirés à ce stade de la fabrication des nanoparticules d'oxyde. Cette température est le plus souvent comprise entre 400°C et 900°C, préférentiellement entre 400°C et 600°C, encore plus préférentiellement entre 400°C et 450°C.

L'invention concerne également l'application du procédé de fabrication de nanoparticules d'oxydes pour l'obtention d'un carbure du métal de transition sous forme de nanocristallites en soumettant, ultérieurement ou dans la continuité dudit procédé, les nanoparticules à une réduction carbothermique.

- 10 -

Cette réduction carbothermique peut être dans la continuité du procédé de fabrication de nanoparticules d'oxyde en ce sens que le lyophilisat subit un seul traitement thermique qui comprend à la fois la pyrolyse
5 (afin de former les nanoparticules d'oxyde) suivie directement par la réduction carbothermique. Elle peut être également successive en ce sens que le lyophilisat subit un premier traitement thermique sous atmosphère inerte qui constitue la pyrolyse, puis les nanoparticules d'oxyde ainsi
10 obtenues subissent ultérieurement un deuxième traitement thermique qui constitue la réduction carbothermique.

Avantageusement, l'élément carbone, oxygène et métal de transition nécessaire à la formation des nanoparticules d'oxyde peut être apporté uniquement par l'alkoxyde, l'acide
15 acétique et l'alcool. Ces apports pourront être déterminés préalablement par calcul à partir de la formule chimique des précurseurs et/ou après Analyse ThermoGravimétrique (ATG) des précurseurs ou des nanoparticules d'oxyde en ce qui concerne les apports en carbone et oxygène.

20 Toutefois, dans un mode de réalisation préféré, l'élément carbone et/ou oxygène peut être apporté à titre complémentaire par un précurseur constitué d'au moins un composé carboné ajouté à la solution aqueuse. Ce composé est au sein de la solution aqueuse inerte chimiquement vis à vis
25 de l'alkoxyde, et en particulier il ne comporte pas de groupement(s) OH pouvant provoquer l'hydrolyse de l'alkoxyde : il peut donc être choisi parmi un dérivé de la cellulose répondant à ces critères.

Par exemple, à titre préférentiel il s'agit de la
30 méthyl cellulose.

Le procédé selon l'invention est donc souple en ce sens qu'il permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde présentant une grande variété dans le rapport molaire carbone amorphe/oxyde de métal de transition, donc des
35 nanoparticules d'oxyde dans lesquelles l'oxyde du métal de

- 11 -

transition présente une grande variété de taux d'enrobage par le carbone amorphe. Ce rapport est préférentiellement compris entre 1 et 4, encore plus préférentiellement entre 2 et 3.

5 Selon un mode de réalisation préféré, l'excès d'acide acétique dans la solution aqueuse de l'invention est telle que le rapport molaire entre la quantité d'acide acétique, la quantité d'alcool et la quantité d'alkoxyde est compris entre 20 : 6 : 1 et 3 : 1 : 1, encore plus
10 préférentiellement égal à 16 : 4 : 1. Il a par ailleurs été constaté qu'un tel rapport molaire permet également de limiter l'accroissement de viscosité après l'ajout éventuel du composé carboné selon l'invention.

 A titre préférentiel, la solution aqueuse de
15 l'invention présente un pH compris entre 3 et 10 et plus préférentiellement compris entre 3 et 5 afin de ne pas trop abaisser son point de congélation et favoriser ainsi sa lyophilisation.

20 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

 D'autres objets, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif.

25 Les exemples qui suivent illustrent selon l'invention le procédé de fabrication de nanoparticules de dioxyde de divers métaux de transition, présentant différents taux d'enrobage, puis l'utilisation de ces nanoparticules afin d'obtenir les carbures correspondants.

30 1 - Fabrication de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) enrobées dans lesquelles le rapport molaire carbone/TiO₂ est d'environ 3.

 Un volume de 2,27 ml d'isopropoxyde de titane (IsopTi) correspondant à 0,59 g de TiO₂ a été ajouté à 2,27 ml

- 12 -

d'isopropanol (propanol-2) et 6,81 ml d'acide acétique glacial (100 %). Les rapports molaires 16 (acide) / 4 (alcool) / 1 (isopropoxyde) et volumiques 3 (acide) / 1 (alcool) / 1 (isopropoxyde) ont ainsi été réalisés. On
5 ajoute ce mélange liquide à 200 ml d'une solution aqueuse où l'on a préalablement dissous 1,0790 g de méthylcellulose (MC) correspondant à 0,1802 g de carbone (vérification préalable par ATG).

La solution obtenue était limpide, marquant ainsi
10 l'absence de la formation significative d'un sol et une composition homogène. Elle a été diluée dans de l'eau pour obtenir 600 ml de solution aqueuse concentrée à 0,03 moles/litre de Ti.

Cette solution aqueuse a été alors nébulisée
15 (nébuliseur Spraying Systems Emani Co, buse de diamètre 0,51 mm) afin de former des gouttelettes d'une taille moyenne de 1 µm projetées dans de l'azote liquide pour obtenir des particules de glace correspondantes.

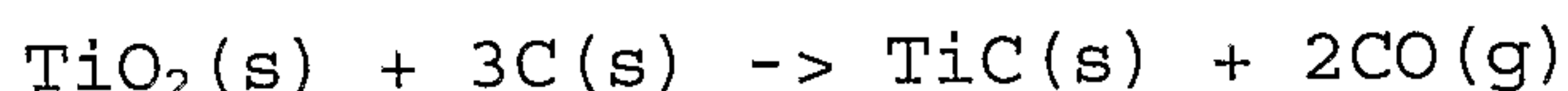
Ces particules ont été introduites dans un
20 lyophilisateur (lyophilisateur commercial Alpha 2-4 Christ LSC) à la température de l'azote liquide. La pression de l'enceinte du lyophilisateur a été ensuite réduite à 0,1 Pa, et l'enceinte du lyophilisateur a été maintenue sous cette pression réduite et à -20°C pendant 48 heures. On a ensuite
25 porté pendant 3 heures l'enceinte à +30°C, en maintenant la pression à 0,1 Pa.

Ce maintien sous dépression à -20°C pendant 48 heures et à +30°C pendant 3 heures induit une élimination de l'eau par sublimation puis désorption, ce par quoi on obtient, à
30 l'issue de ce traitement, 16 g de particules se présentant sous forme d'une poudre sèche.

La poudre sèche ou lyophilisat obtenu à l'étape précédente a été placé dans une nacelle en graphite et pyrolysé dans un four tubulaire en alumine (Adamel) sous
35 flux d'argon U (Arcal, flux de 1,2 litres/minutes) par une

- 13 -

augmentation en température selon une vitesse de 5°C/minutes jusqu'à atteindre une température de 450°C qui a été maintenue pendant 0,1 heure, puis diminuée selon une vitesse de 5°C/minutes jusqu'à la température ambiante. A l'issue de
5 cette pyrolyse, une poudre noire est obtenue. L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) indique que cette poudre est composée de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 de structure tétragonale (appelé également anatase) se présentant sous
10 forme de nanocristallites d'une taille moyenne de 16 nm. La présence de carbone enrobant ces nanoparticules a été quantifiée par ATG sous air. Dans les proportions d'IsopTi, d'alcool, d'acide acétique et de MC utilisés, le rapport molaire carbone/ TiO_2 réalisé était ainsi égal à 3,04 ;
15 sachant que le rapport molaire carbone/ TiO_2 idéal est égal à 3 afin de mener la réduction complète du dioxyde de titane selon la réaction de réduction carbothermique :



20 2 - Fabrication de nanocristallites de carbure de titane TiC.

Le lyophilisat obtenu à la fin de l'étape de la lyophilisation placé dans une nacelle en graphite a subi un traitement thermique dans le four tubulaire en alumine
25 (Adamel) précité sous flux d'argon avec une augmentation de température selon une vitesse de 5°C/minutes jusqu'à atteindre une température de 1300°C qui a été maintenue pendant 2 heures, pour être ensuite diminuée selon une vitesse de 5°C/minutes jusqu'à la température ambiante. La
30 réduction carbothermique est dans ce cas dans la continuité de la pyrolyse qui a conduit à la formation de nanoparticules d'oxyde : le lyophilisat n'a donc subi qu'un seul traitement thermique. On aboutit ainsi à la formation de carbure de titane TiC nanométrique de structure cubique à
35 faces centrées présentant un paramètre de maille de 4,326 Å

- 14 -

(très proche de la valeur théorique de 4,327 Å), et une taille moyenne de cristallites de 65 nm déterminée par des analyses DRX et MEB.

Une mesure par ATG a permis de déterminer la composition stœchiométrique du TiC et montré une teneur résiduelle en oxygène inférieure à 1 % en masse ainsi que la présence d'un excès de carbone (révélé par un gain en masse de 30,4 % au lieu d'une valeur théorique de 33,40 %). La connaissance de la valeur de cet excès de carbone qui constitue une impureté peut permettre de réajuster, éventuellement par essais successifs, la quantité de carbone apportée par la méthylcellulose afin de réduire voire rendre nulle la teneur en carbone du carbure de métal de transition.

15

3 - Fabrication de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) enrobées dans lesquelles le rapport molaire carbone/TiO₂ est de 0,05.

Des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) enrobées dans lesquelles le rapport molaire carbone/TiO₂ est de 0,05 ont été fabriquées selon un mode opératoire similaire à celui de l'exemple 1, si ce n'est que les apports en élément carbone ont été adaptés. De telles nanoparticules trouvent en particulier leur application en tant que matériau constitutif des électrodes des batteries au lithium. Elles présentent alors généralement un taux d'enrobage tel que le rapport molaire carbone/TiO₂ est compris entre 0,01 et 0,06, préférentiellement entre 0,02 et 0,05.

30

4 - Fabrication de nanoparticules de dioxyde de zirconium (ZrO₂) ou de dioxyde de hafnium (HfO₂) enrobées et des carbures de zirconium et de hafnium.

La fabrication de nanoparticules de dioxyde de zirconium (ZrO₂) et de nanoparticules dioxyde de hafnium

35

- 15 -

(HfO₂) toutes deux enrobées de carbone amorphe a été menée suivant des conditions similaires à celles des exemples précédents.

Il en a été de même pour la réduction carbothermique proprement dite : un lyophilisat obtenu selon des conditions
5 similaires à celles des exemples précédents a subi un traitement thermique à 1400°C pendant respectivement 3 heures et 5 heures afin de produire ces cristallites de ZrC et HfC d'une taille moyenne respective de 40 nm et 30 nm.

10 Les conditions d'obtention du carbure de métal de transition à partir des nanoparticules d'oxyde qui se forment à environ 450°C durant l'augmentation en température devant aboutir à la réduction carbothermique peuvent néanmoins quelque peu varier selon le métal de transition
15 considéré. Elles comprennent généralement l'augmentation de la température selon une vitesse comprise entre 5°C/minutes et 10°C/minutes, préférentiellement de 5°C/minutes, afin d'aboutir à une température comprise entre 1000°C et 1600°C, préférentiellement égale à 1300°C ou 1400°C, température qui
20 est maintenue pendant une durée comprise entre 2 et 6 heures, préférentiellement égale à 2 heures pour le TiC, 3 heures pour le ZrC et 5 heures pour le HfC.

L'homme du métier peut affiner ces conditions par essais successifs afin d'obtenir la réduction carbothermique
25 la plus complète possible et une taille moyenne de nanocristallites aussi petite que possible qui peut être dans le cadre de l'invention comprise entre 30 et 100 nm, préférentiellement entre 30 et 70 nm, encore plus préférentiellement entre 30 et 40 nm.

30 Avantageusement, la réduction carbothermique est menée avec un gaz vecteur comprenant de l'argon et plus avantageusement de l'argon U ou Arcal.

Les exemples qui précèdent portent sur la fabrication de nanoparticules d'oxyde et de carbures comprenant du
35 titane, du zirconium et de l'hafnium. A l'aide de ses

- 16 -

connaissances générales, ils peuvent aisément être transposés par l'homme du métier afin de réaliser l'invention pour les autres métaux de transition que sont le vanadium, le niobium et le tantale.

5

Il ressort clairement de la description ci-dessus que le procédé de l'invention permet de fabriquer des nanoparticules d'oxyde d'une taille moyenne réduite qui permettent d'obtenir après réduction carbothermique à
10 température modérée des nanocristallites de carbure de métal de transition d'un degré de pureté plus élevé et/ou d'une taille moyenne plus réduite que les nanoparticules obtenues actuellement par les procédés de type sol-gel. Il est également simple à mettre en œuvre et permet en particulier
15 d'obtenir aisément des nanoparticules d'oxyde dans lesquelles l'oxyde du métal de transition présente une grande variété de taux d'enrobage par le carbone amorphe.

REVENDICATIONS

1. Un procédé pour fabriquer des nanoparticules d'au moins un oxyde de métal de transition choisi parmi le groupe constitué de Ti, Zr, Hf, V, Nb et Ta, qui sont enrobées de carbone amorphe, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes:

(i) préparer un mélange liquide contenant en tant que précurseurs au moins un alkoxyde dudit métal de transition, un alcool, de l'acide acétique en excès vis à vis dudit métal de transition, et puis, diluer le mélange dans l'eau afin de former une solution aqueuse limpide, lesdits précurseurs étant présents dans ladite solution aqueuse selon un rapport molaire tel qu'il prévient ou limite la formation d'un sol pour que ladite solution aqueuse puisse être lyophilisée, et tel que ledit métal de transition, le carbone et l'oxygène sont présents dans la solution aqueuse selon le même rapport stœchiométrique que celui dans lequel ils se trouvent dans lesdites nanoparticules,

(ii) soumettre ladite solution aqueuse à une lyophilisation,

(iii) pyroliser le lyophilisat obtenu à l'étape précédente, sous vide ou sous atmosphère inerte afin d'obtenir lesdites nanoparticules.

2. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire est ajusté en ajoutant à la solution aqueuse au moins un composé carboné inerte chimiquement vis à vis de l'alkoxyde.

3. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 2, dans lequel ledit composé carboné est un dérivé de la cellulose.

P1354CA00

- 18 -

4. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 3, dans lequel le dérivé de la cellulose est la méthyl cellulose.
5. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel ledit alkoxyde est choisi parmi le groupe constitué de l'isopropoxyde et le n-propoxyde.
6. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel ledit alcool est choisi parmi le groupe constitué du propanol-1 et propanol-2.
7. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel la concentration du métal de transition dans la solution aqueuse est inférieure ou égale à 0,1 moles/litre.
8. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire entre la quantité d'acide acétique, la quantité d'alcool et la quantité d'alkoxyde est compris entre 20:6:1 et 3:1: 1.
9. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel ladite lyophilisation est conduite entre -200°C et +50°C et à une pression comprise entre 0,1 Pa et 100 Pa.
10. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 9, dans lequel ladite lyophilisation comprend une étape visant à éliminer l'eau adsorbée, qui consiste à maintenir le lyophilisat sous la pression de la lyophilisation, et puis élever la température jusqu'à une valeur comprise entre 30°C et 100°C.

P1354CA00

- 19 -

11. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel, au cours de l'étape (iii), le lyophilisat est pyrolysé à une température comprise entre 400°C et 900°C.

12. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel la taille moyenne desdites nanoparticules est comprise entre 10 et 100 nm.

13. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel la concentration du métal de transition dans la solution aqueuse est comprise entre 0,01 et 0,1 moles/l;

le rapport molaire entre la quantité d'acide acétique, la quantité d'alcool et la quantité d'alkoxyde est 16:4:1;

la lyophilisation est conduite entre -20°C et +30°C, à une pression plus faible que 10 Pa; et

au cours de l'étape (iii), le lyophilisat est pyrolysé à une température comprise entre 400°C et 900°C.

14. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, dans lequel lesdites nanoparticules sont produites à une taille moyenne comprise entre 10 et 20 nm.

15. Le procédé pour fabriquer des nanoparticules selon la revendication 1, comprenant en outre ultérieurement ou dans la continuité dudit procédé, le fait de soumettre lesdites nanoparticules à une réduction carbothermique pour obtenir un carbure dudit métal de transition sous forme de nanocristallites.

16. Le procédé selon la revendication 15, dans laquelle lesdits nanocristallites sont d'une taille moyenne comprise entre 30 et 100 nm.

P1354CA00

- 20 -

17. Le procédé selon la revendication 15, dans laquelle ladite réduction carbothermique comprend le fait d'augmenter la température selon une vitesse comprise entre 5 et 10°C/minutes à une température comprise entre 1000°C et 1600°C qui est maintenue pendant une durée comprise entre 2 et 6 heures.

18. Le procédé selon la revendication 15, dans laquelle ladite réduction carbothermique est effectuée en présence d'un gaz vecteur comprenant de l'argon.