



(11) **EP 1 165 223 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
25.07.2012 Bulletin 2012/30

(51) Int Cl.:
B01J 2/00 ^(2006.01) **B05D 1/02** ^(2006.01)
C23C 18/00 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **00915229.9**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2000/000771

(22) Date de dépôt: **28.03.2000**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2000/059622 (12.10.2000 Gazette 2000/41)

(54) **PROCEDE POUR L'ENROBAGE DE PARTICULES**
VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON TEILCHEN
METHOD FOR COATING PARTICLES

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

(30) Priorité: **02.04.1999 FR 9904175**

(43) Date de publication de la demande:
02.01.2002 Bulletin 2002/01

(73) Titulaire: **CENTRE NATIONAL DE**
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
75016 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Pessey, Vincent**
33800 Bordeaux (FR)

- **Cansell, François**
33600 Pessac (FR)
- **Chevalier, Bernard**
33400 Talence (FR)
- **Weill, François**
33127 Martignas (FR)
- **Etourneau, Jean**
33610 Cestas (FR)

(74) Mandataire: **Desaix, Anne**
Ernest Gutmann - Yves Plasseraud S.A.S.
3, rue Auber
75009 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 453 107 EP-A1- 1 028 820
WO-A-99/19085 US-A- 5 789 027

EP 1 165 223 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'enrobage de particules.

[0002] Les particules du type « core-shell » (noyau-écorce) présentent un intérêt à double titre. D'une part, elles permettent soit d'accroître la surface spécifique d'un matériau en le dispersant sous forme de nanoparticules, provoquant ainsi une augmentation significative de son activité, soit d'isoler une particule des autres particules par une couche protectrice et modifier ainsi les propriétés du milieu. D'autre part, dans le cas de l'élaboration de matériaux composites organiques, minéraux ou hybrides, l'enrobage des particules permet de rendre les particules compatibles avec la matrice. On peut citer par exemple l'utilisation de particules magnétiques nanométriques pour l'enregistrement de données en informatique. On peut également citer l'utilisation de particules comme liant de soudure dans l'électronique. Dans le domaine médical, on utilise des particules magnétiques enrobées de substances organiques.

[0003] Différents procédés pour déposer une couche mince sur un substrat sont connus. Des procédés particulièrement efficaces mettent en oeuvre un fluide porté à une pression et une température supérieures aux conditions normales, et notamment un fluide placé dans des conditions très proches de la pression et de la température critiques. Ces procédés consistent à déposer un film sur un substrat plan, généralement chauffé, placé dans un réacteur, à l'aide d'un fluide supercritique contenant un précurseur du composé constituant le film, ledit précurseur étant transformé avant d'être déposé sur le substrat, et le solvant du fluide étant éliminé par diminution de la pression dans le réacteur.

[0004] Par exemple, « Oleg A. Louchev, et al, J. of Crystal Growth 155 (1995) 276-285 » décrit un procédé consistant à faire un dépôt de cuivre sur un substrat chauffé constitué par une grille en silicium placé dans un réacteur sous pression élevée, à l'aide d'un fluide supercritique contenant l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre comme précurseur du cuivre. La transformation du précurseur est obtenue par chauffage à une température de l'ordre de 600 à 800°C, ce qui provoque une pyrolyse de la partie organique du précurseur qui pollue le substrat par du carbone et de l'oxygène.

[0005] « J.F. Bocquet, et al, Surface and Coatings Technology, 70 (1994) 73-78 » décrit un procédé pour déposer un film d'oxyde de métal (TiO₂) sur un substrat chauffé placé dans un réacteur, à partir d'une solution supercritique d'un précurseur de TiO₂, introduite dans un réacteur sous pression.

[0006] US-A-5,789,027 (1996) décrit un procédé pour déposer un matériau sur la surface d'un substrat ou à l'intérieur d'un solide poreux. Le procédé consiste à dissoudre un précurseur du matériau dans un solvant dans des conditions supercritiques, à mettre le substrat ou le solide poreux en contact avec la solution supercritique, à ajouter un réactif qui transforme le précurseur en pro-

voquant un dépôt du matériau sur la surface du substrat ou dans le solide poreux, puis à effectuer une détente pour éliminer le solvant.

[0007] « Ya-Ping Sun, et al, Chemical Physics Letters 288 (1998) 585-588 » décrit la préparation de nanoparticules de CdS enrobées par un film de polyvinylpyrrolidone. Une solution de Cd(NO₃)₂ dans l'ammoniac, mise dans des conditions de température et de pression supercritiques, est soumise à une expansion rapide dans une solution à température ambiante de Na₂S contenant en outre de la polyvinylpyrrolidone (PVP). L'expansion provoque la précipitation de Cd(NO₃)₂ et la réaction de Cd(NO₃)₂ avec Na₂S, ce qui permet de former des nanoparticules de CdS. Du fait que la solution de Na₂S contient la PVP, les particules de CdS obtenues sont enrobées de PVP. Ce procédé permet de préparer les particules in situ et de réaliser simultanément leur enrobage. Toutefois, la mise en oeuvre d'une expansion rapide pour la formation des particules à enrober n'est pas simple, car elle implique le passage d'une solution de précurseurs des particules à travers une buse. Une très petite quantité de matière peut être traitée à chaque passage à travers la buse et les risques d'obturation ne sont pas négligeables. En outre, l'expansion rapide est limitée à des précurseurs de particules qui peuvent être solubilisés dans un solvant supercritique avant l'expansion rapide. Enfin, l'expansion rapide est obtenue par une chute rapide de la pression, ce qui nécessite un contrôle précis de la température de la buse car la détente provoque un refroidissement important. US-A-5789027 décrit une méthode pour déposer une couche d'un matériel sur un substrat. EP-A-0453107 décrit une méthode pour déposer une couche sur un substrat en utilisant des solutions des fluides en état supercritique. WO99/19085 décrit une méthode pour déposer une couche mince sur des particules à l'aide des fluides en état supercritique.

[0008] La but de la présente invention est de fournir un procédé permettant d'enrober de manière simple et fiable des particules poreuses ou non à l'aide d'un précurseur du composé d'enrobage.

[0009] C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé pour déposer un film d'un matériau d'enrobage sur la surface de particules, ou dans les pores de particules poreuses.

[0010] L'objet de l'invention est décrit dans le libellé de la revendication indépendante 1. D'autres aspects de l'invention sont décrits dans les libellés des revendications dépendantes 2 à 12.

[0011] Dans le cadre de la présente invention, on entend par « particule » tout objet qui a une taille moyenne inférieure au millimètre, quelle que soit sa forme. Le procédé de la présente invention est particulièrement adapté pour l'enrobage de particules de très faibles dimensions, et notamment pour les particules nanométriques et les particules micrométriques, en particulier pour les particules ayant une dimension moyenne comprise entre 1 nm et 100 µm. Il est également bien adapté pour l'enro-

bage de particules ayant une forme complexe. Les particules peuvent être constituées par un seul composé chimique ou par un mélange de composés. Les composés peuvent être des composés minéraux, des composés organiques ou encore un mélange de composés organiques ou minéraux. Les particules constituées par un mélange de composés peuvent être des particules sensiblement homogènes. Mais il peut s'agir également de particules hétérogènes dans lesquelles le composé constituant le coeur est différent du composé constituant la couche externe.

[0012] Dans le cadre de la présente invention, le fluide contenant les particules à enrober et le précurseur du matériau d'enrobage est placé dans des conditions de température et pression supercritiques ou légèrement sous-critiques. Par conditions supercritiques, on entend des conditions dans lesquelles la température et la pression sont supérieures à la température critique T_c et à la pression critique P_c . Par conditions légèrement sous-critiques, on entend des conditions de température T et de pression P telles que tous les gaz du milieu réactionnel sont dissous dans la phase liquide. Les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques sont définies par rapport à la pression et à la température au point critique P_c et T_c de l'ensemble du fluide constituant le milieu réactionnel. Elles sont généralement dans l'intervalle $0,5 < T_c/T < 2$, $0,5 < P_c/P < 3$. Le milieu réactionnel est constitué par un ou plusieurs solvants et divers composés en solution ou en suspension. En première approximation, on peut considérer que la température et la pression critiques d'un tel fluide sont très voisines de celles du solvant majoritairement présent dans le fluide, et les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques sont définies par rapport à la température et à la pression critique dudit solvant majoritaire. Généralement, la température du fluide sera comprise entre 50°C et 600°C, de préférence entre 100°C et 300°C, et la pression du fluide sera comprise entre 0,2 MPa et 60 MPa, de préférence entre 0,5 MPa et 30 MPa. Les valeurs particulières sont choisies en fonction du précurseur du matériau d'enrobage.

[0013] Les particules à enrober sont maintenues dispersés dans le milieu réactionnel par agitation mécanique, par convection naturelle ou par convection forcée, par l'action d'ultrasons, par création d'un champ magnétique, par création d'un champ électrique, ou par combinaison de plusieurs de ces moyens. Lorsque le maintien en dispersion est réalisé au moyen d'ultrasons, on utilise de préférence des ultrasons de puissance dont la fréquence est de 20 kHz à 1 MHz. Lorsque le maintien en dispersion est réalisé au moyen d'un champ magnétique, on impose au milieu réactionnel un champ magnétique continu ou alternatif ayant une intensité inférieure ou égale à 2 Tesla.

[0014] Le milieu réactionnel est essentiellement constitué par un ou plusieurs solvants, dans lesquels le précurseur du matériau d'enrobage est solubilisé et les particules mises en suspension. On peut utiliser comme sol-

vant un composé qui est soit gazeux, soit liquide dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire à 25°C et 0,1 MPa. Par exemple, le solvant peut être l'eau ou un solvant organique liquide dans les conditions normales de température et de pression, ou un mélange de tels solvants. Parmi les solvants liquides dans les conditions normales de température et de pression, on peut citer les alcanes qui ont de 5 à 20 atomes de carbone et qui sont liquides dans les conditions normales de température et de pression, plus particulièrement le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane et l'octane ; les alcènes ayant de 5 à 20 atomes de carbone ; les alcynes ayant de 4 à 20 atomes de carbone ; les alcools, plus particulièrement le méthanol et l'éthanol ; les cétones, en particulier l'acétone ; les éthers, les esters, les hydrocarbures chlorés et les hydrocarbures fluorés liquides, les solvants issus de coupes pétrolières, tel que le white spirit, et leurs mélanges. Parmi les solvants gazeux dans les conditions normales de température et de pression, on peut citer le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux ayant de 1 à 5 atomes de carbone (tels que le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane, l'isobutane et le néopentane), les alcènes gazeux ayant de 2 à 4 atomes de carbone (tels que l'acétylène, le propyne et le butyne-1), les diènes gazeux (tels que le propadiène), les hydrocarbures fluorés, et leurs mélanges. Le solvant peut lui-même dans certains cas constituer un précurseur du matériau d'enrobage.

[0015] Le précurseur complexe organo-métallique du matériau d'enrobage peut être choisi parmi les acétylacétonates de divers métaux, qui permettent d'obtenir des dépôts de différente nature suivant les conditions réactionnelles. En l'absence stricte d'oxygène, on obtient un dépôt métallique. En présence d'un oxydant, tel que par exemple O_2 , H_2O_2 ou NO_2 , on obtient un dépôt d'oxyde. En milieu ammoniacal, on obtient un dépôt de nitrure. L'acétylacétonate de cuivre ou l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre sont avantageusement utilisés pour obtenir des dépôts de cuivre ou d'oxyde de cuivre Cu_2O . Comme précurseur supplémentaire, on peut associer au précurseur complexe organo-métallique tout composé susceptible de participer à la formation du matériau d'enrobage. Il peut s'agir d'un second composé d'un complexe organo-métallique, ou d'un composé différent réagissant ou non avec le composé complexe organo-métallique. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de $Cu(Hfa)_2$ en solution dans l'ammoniac, le solvant ammoniac agissant comme réactif pour la formation de nitrure de cuivre à partir du précurseur $Cu(Hfa)_2$. Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir des particules dont le coeur, qui a un diamètre entre 1 nm et 1 μm et qui est constitué par du nickel, de la silice, de l'oxyde de fer ou un alliage $SmCo_5$, enrobées par du cuivre, de l'oxyde de cuivre ou du nitrure de cuivre.

[0016] La transformation chimique du ou des précurseurs présents dans le milieu réactionnel peut être ef-

fectuée soit par voie thermique, soit à l'aide d'un réactif chimique, en fonction de la nature et de la réactivité du précurseur. Lorsque le milieu réactionnel contient plusieurs précurseurs du matériau d'enrobage, les différents précurseurs peuvent être transformés simultanément ou successivement, suivant leur nature et leur réactivité. Un solvant peut constituer un précurseur.

[0017] Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on prépare in situ les particules à enrober. Le fluide réactionnel contient alors un ou plusieurs précurseurs des particules, et un ou plusieurs précurseurs du matériau d'enrobage. On peut utiliser des précurseurs qui se transforment sous l'action de chaleur, les précurseurs des particules ayant une température de transformation inférieure à celle des précurseurs des matériaux d'enrobage. On peut également utiliser des précurseurs qui se transforment par réaction chimique avec un réactif additionnel, sous réserve que la transformation du précurseur des particules ait lieu en premier.

[0018] On opère de la manière suivante :

* on prépare un fluide comprenant au moins un précurseur des particules à enrober, solubilisé dans un solvant S_2 ;

* on amène ledit fluide dans les conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques ;

* on forme les particules par modification du ou des précurseurs, soit par augmentation de la température, soit par action d'un réactif approprié et on maintient les particules formées en dispersion ;

* on prépare un fluide comprenant au moins un précurseur du matériau d'enrobage solubilisé dans un solvant S_1 ;

* on met en contact le fluide contenant les particules à enrober, et le fluide contenant le ou les précurseurs du matériau d'enrobage dans des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques pour assurer une bonne solubilisation, puis l'on soumet le milieu réactionnel à des conditions aptes à provoquer la transformation du précurseur du matériau d'enrobage ;

* on soumet ensuite le milieu réactionnel à une détente pour éliminer les solvants.

[0019] Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention on peut également ajouter aux différents fluides, un ou plusieurs solvants supplémentaires de manière à ajuster les propriétés du milieu réactionnel. De même, on peut utiliser le cas échéant le même solvant pour le fluide contenant le précurseur des particules et pour le fluide contenant le précurseur du matériau d'enrobage. Le procédé pour la mise en oeuvre de l'invention comporte plusieurs variantes. La transformation du précurseur des particules peut être effectuée soit par traitement thermique, soit par ajout d'un réactif approprié. De même, la transformation du précurseur du matériau d'enrobage peut être effectuée soit par traitement thermique,

soit par ajout d'un réactif approprié. Les fluides peuvent être placés dans les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques lorsqu'ils contiennent tous leurs constituants ou lorsqu'ils en contiennent une partie. La condition commune à toutes les variantes est que le milieu réactionnel se trouve dans des conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques au moment où le précurseur du matériau d'enrobage est transformé chimiquement.

[0020] Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre pour déposer plusieurs couches d'enrobage sur des particules. Il suffit à cet effet d'introduire dans le milieu réactionnel plusieurs précurseurs ayant une réactivité différente et d'imposer au milieu réactionnel successivement les conditions appropriées pour provoquer la transformation par étape des précurseurs.

[0021] Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu.

[0022] La présente invention est expliquée plus en détail par les exemples suivants. L'invention n'est toutefois pas limitée à ces exemples, qui sont donnés à titre d'illustration.

Exemple 1

Billes de nickel enrobées d'oxyde de cuivre

[0023] Pour cet exemple, on a utilisé :

* des billes de nickel ayant une dimension moyenne entre 3 et 5 μm ;

* l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ comme précurseur de l'oxyde de cuivre Cu_2O ;

* un réacteur haute pression en acier inoxydable.

[0024] On a mélangé à sec le précurseur $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ et la poudre de nickel à enrober et on a introduit le mélange dans le réacteur haute pression. On a ensuite ajouté un mélange liquide CO_2 /éthanol à 80/20 en composition molaire. L'ensemble a été porté dans des conditions supercritiques, à savoir une température de 130°C et une pression de 18 MPa, pour assurer une bonne solubilisation du précurseur. On a ensuite porté le mélange réactionnel à une température de 200°C à pression constante, et on l'a maintenu à cette température pendant 60 min, ce qui a provoqué la décomposition thermique complète de $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ et le dépôt de Cu_2O sur les particules de nickel. Pendant toute la durée du processus, les particules de nickel ont été maintenues en mouvement par convection naturelle. La convection était obtenue en créant un gradient de température entre la partie supérieure et la partie inférieure du réacteur.

[0025] A la fin de la transformation, on a introduit dans le réacteur de l'oxygène comme agent oxydant, conduisant à l'oxydation de la couche de cuivre. On a ensuite réduit la pression du réacteur à température constante, ce qui a provoqué l'élimination du solvant, et on a récupéré la poudre enrobée, sèche, sans contamination par

le solvant.

[0026] L'enrobage des particules de nickel par l'oxyde de cuivre a été constaté par une étude en microscopie électronique et par un examen aux rayons X. La qualité de l'enrobage a été vérifiée par un décapage électronique, suivi d'une analyse Auger.

[0027] Des mesures magnétiques effectuées sur la poudre de particules initiales de nickel non enrobées et sur la poudre finale de particules enrobées ont montré que l'enrobage renforce considérablement la coercivité magnétique des particules.

[0028] L'analyse du diagramme de diffraction RX a donné les résultats suivants :

d en Å	Intensité	Nature
2,46	100	Cu ₂ O
2,12	37	Cu ₂ O
2,03	10	Ni
1,75	42	Ni
1,50	27	Cu ₂ O
1,24	21	Ni

[0029] L'intensité a été déterminée par comparaison avec les données cristallographiques (notamment les valeurs de d et les intensités relatives à ce paramètre) répertoriées dans les fiches JCPDS.

Exemple 2

Billes d'alliage SmCo₅ enrobées d'oxyde de cuivre

[0030] Selon un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 1, en utilisant un solvant identique et les mêmes conditions de température et de pression, on a préparé des billes constituées par un alliage de samarium et de cobalt et enrobées d'oxyde de cuivre.

[0031] La poudre d'alliage SmCo₅ utilisée était une poudre tamisée à 20 µm.

[0032] L'enrobage des particules de SmCo₅ par l'oxyde de cuivre a été constaté par une étude en microscopie électronique et par un examen aux rayons X.

[0033] Des mesures magnétiques effectuées sur la poudre de SmCo₅ et sur la poudre finale montrent que l'enrobage renforce la coercivité magnétique de l'échantillon.

Exemple 3

Billes de silice enrobées d'oxyde de cuivre

[0034] Selon un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 1, en utilisant un solvant identique et les mêmes conditions de température et de pression, on a préparé des billes constituées par de la silice et enrobées

d'oxyde de cuivre.

[0035] L'enrobage des particules de silice par l'oxyde de cuivre a été constaté par une étude en microscopie électronique et par un examen aux rayons X.

Exemple 4

Billes de nickel enrobées par du cuivre

[0036] Une couche de cuivre métallique a été déposée sur des billes de nickel par décomposition thermique de l'hexafluoro-acétylacétonate de cuivre Cu(hfa)₂ dans un mélange surper-critique de CO₂ / éthanol. Cu(hfa)₂ a été choisi comme précurseur en raison de sa bonne solubilité dans le mélange CO₂ / éthanol.

[0037] Les produits de départ utilisés étaient des produits du commerce. On a utilisé des billes de nickel ayant un diamètre compris entre 3 et 5 µm.

[0038] On a mélangé le précurseur avec la poudre à enrober, puis l'on a placé le mélange dans une cellule haute-pression en acier inoxydable et l'on a introduit dans la cellule le solvant constitué par le mélange CO₂ / éthanol à 80/20 en composition molaire. L'ensemble a été porté dans des conditions supercritiques (T = 130°C ; P = 20 MPa) pour assurer une bonne solubilisation du précurseur. Une élévation rapide de la température (ΔT = 70°C) à pression constante a permis de décomposer thermiquement le précurseur et de réaliser l'enrobage des billes. Les billes étaient maintenues en mouvement dans le milieu supercritique par une convection naturelle résultant du maintien d'un gradient de température dans la cellule. On a ensuite remplacé le solvant CO₂ par de l'azote sous pression, puis on a laissé le milieu réactionnel revenir à la température ambiante sous atmosphère inerte. Par une simple détente du solvant, on a récupéré la poudre enrobée sèche non contaminée par le solvant.

[0039] Une étude en microscopie électronique et aux rayons X a permis de constater l'enrobage des particules de nickel par du cuivre métallique.

[0040] Des mesures magnétiques effectuées sur la poudre de nickel et sur la poudre finale montrent que l'enrobage renforce la coercivité magnétique de l'échantillon.

Exemple 5

Billes d'oxyde de fer enrobées de cuivre

[0041] Dans un premier temps, on a préparé une poudre d'oxyde de fer par décomposition de l'acétate de fer Fe(ac)₂ dans un fluide supercritique, dans lequel le solvant était un mélange CO₂/éthanol 80/20 en composition molaire.

[0042] Le mélange CO₂/éthanol 80/20 contenant l'acétate de fer a été porté dans des conditions supercritiques (T = 100°C ; P = 200 bars) pour assurer une bonne solubilisation de l'acétate de fer. Une élévation rapide de la température (ΔT = 70°C) a permis de décomposer ther-

miquement l'acétate et de former des billes d'oxyde de fer. Les billes étaient maintenues en mouvement dans le milieu supercritique par une convection naturelle résultant du maintien d'un gradient de température dans la cellule. Ensuite, on a laissé le milieu réactionnel revenir à la température ambiante. Par une simple détente du solvant, on a récupéré la poudre d'oxyde de fer sèche non contaminée par le solvant.

[0043] Dans un deuxième temps, on a enrobé la poudre d'oxyde de fer ainsi obtenue à l'aide d'hexafluoroacétylacétate de cuivre selon le mode opératoire de l'exemple 4. Les conditions étaient les suivantes : $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 180$ bars, $\Delta T = 70^{\circ}\text{C}$.

[0044] Une étude en microscopie électronique et aux rayons X a permis de constater l'enrobage des particules d'oxyde de fer par du cuivre métallique.

Exemple 6

Formation in situ et enrobage de billes d'oxyde de fer par du cuivre

[0045] Dans un mélange CO_2 /éthanol 80/20, on a introduit l'hexafluoroacétylacétate de cuivre (précurseur du cuivre) et l'acétate de fer (précurseur des billes d'oxyde de fer). Le mélange a été porté dans les conditions supercritiques suivantes : $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 200$ bars pour assurer une bonne solubilisation des précurseurs. La température de décomposition du précurseur de l'oxyde de fer étant inférieure à celle du précurseur du cuivre, le précurseur de l'oxyde de fer s'est décomposé en premier pour former de petits agrégats d'oxyde de fer. Ensuite, le précurseur du cuivre s'est décomposé et le cuivre formé s'est déposé sur les agrégats d'oxyde de fer formés in situ.

[0046] Une étude en microscopie électronique et aux rayons X a permis de constater l'enrobage des particules d'oxyde de fer par du cuivre métallique.

Exemple 7

Dépôt de nitrure de cuivre sur des billes de nickel

[0047] Le précurseur de cuivre $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ a été mélangé avec des billes de nickel ayant un diamètre entre 3 et 5 μm . Le mélange a été introduit dans une cellule haute-pression en acier inoxydable et de l'ammoniaque liquide a été ajouté. L'ensemble a ensuite été porté dans les conditions supercritiques suivantes : $T = 160^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ MPa, pour assurer une bonne solubilisation du précurseur. Une élévation rapide de la température ($\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$) à pression constante a provoqué la réaction du précurseur avec l'ammoniaque pour former le nitrure de cuivre, et l'enrobage des billes. Les billes étaient maintenues en mouvement dans le milieu supercritique par convection naturelle, comme indiqué dans l'exemple 1. On a ensuite laissé le milieu réactionnel revenir à température ambiante, sous pression de NH_3 , puis, par une simple dé-

tente, on a récupéré la poudre enrobée sèche non contaminée par le solvant.

5 Revendications

1. Procédé d'enrobage de particules de taille micrométrique ou nanométrique, pour déposer un film d'un matériau d'enrobage sur la surface de particules, ou dans les pores de particules poreuses, comprenant les étapes consistant à:

- a) mettre en contact dans un fluide contenant un ou plusieurs solvants, d'une part les particules à enrober et d'autre part un précurseur complexe organo-métallique du matériau d'enrobage, éventuellement associé à un ou plusieurs précurseurs supplémentaires complexes organo-métalliques ou non, lesdites particules étant maintenues en dispersion dans le fluide soumis à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques;
- b) provoquer au sein du fluide, la transformation du précurseur du matériau d'enrobage de sorte qu'il se dépose sur les particules; et
- c) mettre le fluide dans des conditions de température et de pression telles que le fluide soit à l'état gazeux pour éliminer le solvant,

caractérisé en ce que les particules à enrober sont préparées in situ, et **en ce que** l'on prépare un fluide contenant au moins un précurseur des particules à enrober, on soumet ledit fluide à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement supercritiques, on forme les particules par modification du ou des précurseurs et on les maintient en dispersion, et on met en contact à l'étape a) les particules formées avec le précurseur du matériau d'enrobage.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la transformation du précurseur du matériau d'enrobage est effectuée par voie thermique.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la transformation du précurseur du matériau d'enrobage est effectuée à l'aide d'un réactif chimique.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le solvant est choisi parmi les composés qui sont soit gazeux, soit liquides dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire à 25°C et 0,1 MPa.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le solvant est choisi parmi l'eau, les alcanes ayant de 5 à 20 atomes de carbone, les alcènes

ayant de 5 à 20 atomes de carbone, les alcynes ayant de 20 atomes de carbone, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les hydrocarbures chlorés, les hydrocarbures fluorés liquides et les solvants issus de coupes pétrolières, qui sont liquides dans les conditions normales de température et de pression, et leurs mélanges.

6. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le solvant est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les alcènes gazeux ayant de 2 à 4 atomes de carbone, les diènes gazeux, les hydrocarbures fluorés, et leurs mélanges.
7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le fluide contient plusieurs précurseurs de matériaux d'enrobage, qui sont transformés successivement.
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le précurseur du matériau d'enrobage est choisi parmi les acétylacétonates de métaux.
9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le précurseur du matériau d'enrobage est choisi parmi l'acétylacétonate de cuivre et l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre.
10. Procédé selon la revendication 1 pour le dépôt d'un enrobage métallique, **caractérisé en ce que** le fluide est parfaitement exempt d'oxygène.
11. Procédé selon la revendication 1 pour le dépôt d'un enrobage d'oxyde de métal, **caractérisé en ce que** le fluide contient un oxydant.
12. Procédé selon la revendication 1, pour le dépôt d'un enrobage de nitrure, **caractérisé en ce que** le fluide contient de l'ammoniaque.

Claims

1. A process for coating particles having micrometric or nanometric size, for depositing a film of a coating material on the surface of particles, or in the pores of porous particles, comprising the steps consisting of:
 - a) bringing, on the one hand, the particles to be coated and, on the other hand, an organometallic complex precursor of the coating material, optionally combined with one or more additional precursors which may be organometallic complex or not, into contact in a fluid containing one

or more solvents, said particles being kept dispersed in the fluid subjected to supercritical or slightly subcritical temperature and pressure conditions;

b) causing, within the fluid, the precursor of the coating material to be converted so that it is deposited on the particles; and

c) bringing the fluid into temperature and pressure conditions such that the fluid is in the gaseous state in order to remove the solvent,

characterized in that the particles to be coated are prepared in situ, and **in that** a fluid containing at least one precursor of the particles to be coated is prepared, said fluid is subjected to supercritical or slightly subcritical temperature and pressure conditions, the particles are formed by modifying the precursor or precursors and are kept dispersed, and the particles formed are brought into contact with the coating material at step a).

2. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the precursor of the coating material is converted by thermal means.
3. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the precursor of the coating material is converted by means of a chemical reaction.
4. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the solvent is chosen from compounds which are either gaseous or liquid under standard temperature and pressure conditions, i.e. at 25°C and 0.1 MPa.
5. The process as claimed in claim 4, **characterized in that** the solvent is chosen from water, alkanes having from 5 to 20 carbon atoms, alkenes having from 5 to 20 carbon atoms, alkynes having from 4 to 20 carbon atoms, alcohols, ketones, liquid ethers, esters, chlorinated hydrocarbons and fluorinated hydrocarbons, and solvents resulting from petroleum cuts, which are liquid under standard temperature and pressure conditions, and mixtures thereof.
6. The process as claimed in claim 4, **characterized in that** the solvent is chosen from carbon dioxide, ammonia, helium, nitrogen, nitrous oxide, sulfur hexafluoride, gaseous alkanes having from 1 to 5 carbon atoms, gaseous alkenes having from 2 to 4 carbon atoms, gaseous dienes and fluorinated hydrocarbons, and mixtures thereof.
7. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the fluid contains several precursors of coating materials, which are converted in succession.
8. The process as claimed in claim 1, **characterized**

in that the precursor of the coating material is chosen from metal acetylacetonates.

9. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the precursor of the coating material is chosen from copper acetylacetonate and copper hexafluoroacetylacetonate.
10. The process as claimed in claim 1 for depositing a metal coating, **characterized in that** the fluid is completely free of oxygen.
11. The process as claimed in claim 1 for depositing a metal oxide coating, **characterized in that** the fluid contains an oxidizer.
12. The process as claimed in claim 1 for depositing a nitride coating, **characterized in that** the fluid contains ammonia solution.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Teilchen mikrometrischer oder nanometrischer Größe, zur Abscheidung eines Films aus einem Beschichtungsmaterial auf der Oberfläche von Teilchen, oder in den Poren von porösen Teilchen, welches die folgenden Stufen umfasst:

- a) Inkontaktbringen einerseits der zu beschichtenden Teilchen mit andererseits einem organometallischen Precursor-Komplex des Beschichtungsmaterials, der wahlweise mit einem oder mehreren zusätzlichen organometallischen Precursor-Komplexen assoziiert ist oder nicht, in einem ein oder mehrere Lösungsmittel enthaltendem Fluid, wobei die Teilchen in dem Fluid unter superkritischen oder leicht subkritischen Temperatur- und Druckbedingungen in Dispersion gehalten werden;
- b) Bewirken der Umwandlung des Precursors des Beschichtungsmaterials in dem Fluid, so dass er auf den Teilchen abgeschieden wird; und
- c) Unterwerfen des Fluids Temperatur- und Druckbedingungen, so dass sich das Fluid im Gaszustand befindet, um das Lösungsmittel zu entfernen;

dadurch gekennzeichnet, dass die zu beschichtenden Teilchen in situ hergestellt werden, und dass ein Fluid mit mindestens einem Precursor der zu beschichtenden Teilchen darin hergestellt wird, dass das Fluid superkritischen oder leicht superkritischen Temperatur- und Druckbedingungen unterworfen wird, dass die Teilchen durch Modifizierung des oder der Precursor(s) gebildet werden und dass diese in

Dispersion gehalten werden, und dass die in Schritt a) gebildeten Teilchen mit dem Precursor des Beschichtungsmaterials In Kontakt gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umwandlung des Precursors des Beschichtungsmaterials durch Wärme bewirkt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umwandlung des Precursors des Beschichtungsmaterials mittels eines chemischen Reagenzien bewirkt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel unter Zusammensetzungen ausgewählt wird, die unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen gasförmig oder flüssig sind, d.h. 25°C und 0,1 MPa.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel ausgewählt wird unter Wasser, Alkanen mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenen mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkinen mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkoholen, Ketonen, Ethern, Estern, chlorierten Kohlenwasserstoffen, flüssigen fluorierten Kohlenwasserstoffen und Lösungsmitteln aus Erdölfraktionen, die bei normalen Temperatur- und Druckbedingungen flüssig sind, und ihren Mischungen.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel ausgewählt ist unter Kohlendioxid, Ammoniak, Helium, Stickstoff, Stickstoffprotoxid, Schwefelhexafluorid, gasförmigen Alkanen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, gasförmigen Alkenen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, gasförmigen Dienen, fluorierten Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluid mehrere Precursor von Beschichtungsmaterialien enthält, die sukzessiv umgewandelt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Precursor des Beschichtungsmaterials unter Metall-Acetylacetonaten ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Precursor des Beschichtungsmaterials unter Kupferacetylacetonat und Kupfer-Hexafluoroacetylacetonat ausgewählt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 zur Abscheidung einer Metallbeschichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluid vollkommen frei von Sauerstoff ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1 zur Abscheidung einer Beschichtung aus Metalloxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluid ein Oxidationsmittel enthält.

5

12. Verfahren nach Anspruch 1 zur Abscheidung einer Beschichtung aus Nitrid, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluid Ammoniak enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5789027 A [0006] [0007]
- EP 0453107 A [0007]
- WO 9919085 A [0007]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **OLEG A. LOUCHEV et al.** *J. of Crystal Growth*, 1995, vol. 155, 276-285 [0004]
- **J.F. BOCQUET et al.** *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 70, 73-78 [0005]
- **YA-PING SUN et al.** *Chemical Physics Letters*, 1998, vol. 288, 585-588 [0007]