

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par **Samuel MARRE**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**SPECIALITE : Physico-chimie de la matière condensée**

---

**INGENIERIE DE SURFACE DES MATERIAUX EN MILIEUX  
FLUIDES SUPERCRITIQUES**

---

**Soutenu le 03 Octobre 2006**

**Après avis favorable de MM. :**

**M. Y. CHAMPION**, Chargé de recherche, CECM, Vitry-sur-Seine  
**M. C. LION**, Professeur, ITODYS, Paris VII

Rapporteurs

**Devant la Commission d'examen formée de :**

**M. C. DELMAS**, Professeur, ICMCB, Bordeaux I  
**Mme C. MARRAUD**, Ingénieur, SNPE – Matériaux Energétiques  
**M. C. AYMONIER**, Chargé de Recherche, ICMCB, Bordeaux I  
**M. F. CANSSELL**, Professeur, ENSCPB – ICMCB, Bordeaux I  
**M. H. GRAINDORGE**, Directeur de Recherche, SNPE – Matériaux Energétiques

Président  
Rapporteur  
Examineurs



## Quelques remerciements...

Ce travail de thèse a été réalisé à l'**Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux**. Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont permis la réalisation de cette étude.

En premier lieu, **Mr Claude DELMAS**, pour m'avoir accueilli au sein de l'ICMCB ainsi que pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier **Mr Claude LION** et **Mr Yannick CHAMPION** pour avoir jugé ce travail de thèse.

J'aimerais remercier **Mme Marie Sylvie AMIET** qui a suivi ce travail avec le plus grand intérêt ainsi que **Mr Hervé GRAINDORGE** qui a accepté de juger mon travail.

Un grand merci à **Mme Christine MARRAUD** qui a supervisé ce travail durant trois ans, pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Merci à **Joël RENOARD**, **Guy CAGNON** et **Jean-Marc BOUCHEZ**, le trio d'organiciens le plus motivant qui existe.

Merci également à **Mr Georges CHOUNET**, **Mme Marie GAUDRE** et **Mme Agnès AYMONIER** pour leurs conseils avisés.

Mes remerciements vont plus particulièrement à **Cyril AYMONIER** et **François CANSELL** qui m'ont soutenu, encadré et formé au long de ces trois années. Leur capacité à créer un dynamisme d'équipe grâce à leurs compétences scientifiques, leur gentillesse et leur bonne humeur ont largement contribué au bon déroulement de ce travail. Merci encore !

Je remercie également toutes les personnes de l'ICMCB avec lesquelles j'ai pu interagir (et pardon à celles que je n'ai pas citées !) : **Ogive**, **ma Grosse Saussouze**, **les RX-men (Le Bulgare et Eric)**, **Marie-France**, **Carole**, **Seb**, **Yéyé la marave**, **Stéphane**, **Philippe**, **Dominique**, **Jean-Marc**, **Bob...**

Je remercie les membres du CREMEM pour leurs compétences en microscopie et surtout leur bonne humeur : **Elisabeth, Pascale et Michel.**

Merci à tous les membres de l'équipe « Fluides Supercritiques » : **Anne, Olivier, David, Florent, Loïc, Helen, Sandy, Fabien, Pepel, Alex, Tarik, Cathel, Pauline, David Mes., Annaïg, Irene, Arturo, Pascal, Victor, Ross, Sophie...**

**Enfin merci à ma famille et à ma Didouche...**

# **Introduction Générale**



L'étude du comportement des matériaux à l'échelle nanométrique, et les technologies visant à élaborer les nanomatériaux permettent actuellement de développer les premières applications. Toutefois, la maîtrise de la matière à ces échelles représente toujours un réel challenge tant les applications sont nombreuses.

Un des objectifs de la recherche actuelle dans le domaine des nanosciences est d'améliorer les techniques d'élaboration des nano objets afin d'obtenir le contrôle de leurs propriétés physico-chimiques. Ceci passe par la maîtrise de leur **composition**, de leur **taille** et de leur **morphologie**.

En parallèle, des études se focalisent sur l'assemblage de ces nano objets pour l'obtention de systèmes complexes permettant de combiner les propriétés de plusieurs matériaux. Une des approches est de **modifier à façon la surface de matériaux** pour accéder à des nouvelles propriétés.

Bien que de nombreuses recherches tendent à développer des méthodes spécifiques d'ingénierie de surface sur certains matériaux pour atteindre ces objectifs, il paraît nécessaire de mettre au point des technologies génériques performantes pouvant être applicables à tous types de matériaux. Par ailleurs, pour favoriser le passage du stade de développement en laboratoire à des applications industrielles, il est nécessaire que ces procédés limitent au maximum le nombre d'étapes d'élaboration et soient respectueux de l'environnement au regard des directives visant à promulguer le développement durable.

Dans ce contexte, les technologies utilisant les fluides supercritiques ont connu un essor important au cours des dernières années et apparaissent comme des solutions alternatives aux voies classiques de synthèse et de modification de surface des matériaux.

L'objet de cette étude est l'utilisation des propriétés spécifiques des fluides supercritiques afin d'élaborer des nouveaux matériaux via la modification de surface, afin d'accéder à de nouvelles propriétés et à leur contrôle.

Des méthodes générales, utilisant les fluides supercritiques, sont étudiées pour déposer plusieurs types de matériaux (organiques ou inorganiques) ayant des tailles et des morphologies contrôlables (films, nanoparticules) à la surface de substrats de différentes natures, de différentes morphologies à différentes échelles.

Dans l'optique de maîtriser les propriétés des nouveaux matériaux élaborés par nano ingénierie de surface, il faut contrôler :

- La taille et la morphologie des objets déposés,
- Le taux de couverture des particules modifiées en surface,

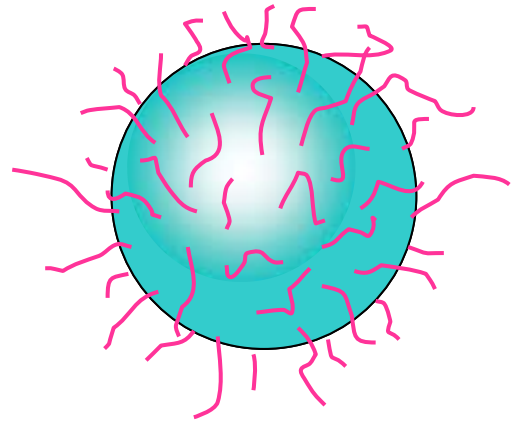
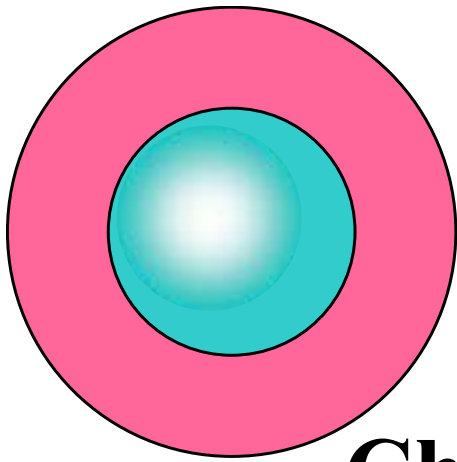
Dans une première partie, les méthodes « classiques » utilisées actuellement pour nanostructurer des matériaux en surface seront abordées et leurs avantages et limitations seront exposés. Nous présenterons ensuite les potentialités offertes par les milieux fluides supercritiques comme des milieux originaux et performants permettant de pallier les limitations des méthodes conventionnelles.

Dans une seconde partie, les principes de ces procédés ainsi que les montages expérimentaux développés au cours de cette étude seront présentés.

Nous aborderons ensuite la nanostructuration de surface des matériaux par des nanoparticules métalliques. Cette étude utilisera la transformation chimique d'un précurseur dans un milieu fluide supercritique. Le contrôle des caractéristiques des matériaux dépendant principalement des cinétiques de transformation du précurseur, qui sera déterminée dans un premier temps. Nous montrerons ensuite les avantages des fluides supercritiques dans le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules inorganiques supportées, ainsi que du taux de couverture du matériau enrobé.

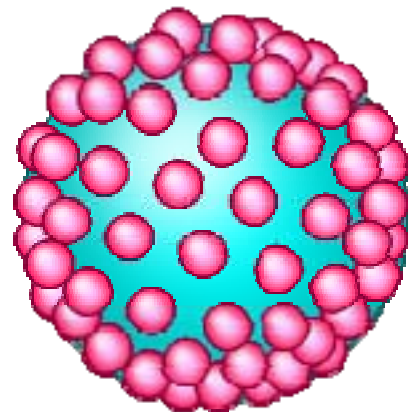
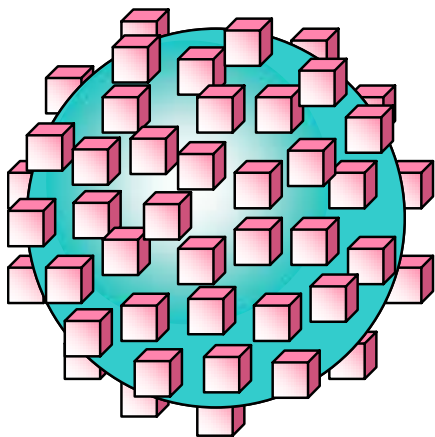
Enfin, nous discuterons l'enrobage des matériaux par une couche polymère, en utilisant une transformation physique. Il s'agit de comparer l'influence de différents procédés ainsi que leurs paramètres, sur le contrôle de l'épaisseur de polymère déposée.





## Chapitre I :

# Nano ingénierie de surface des matériaux : État de l'art et apport des fluides supercritiques





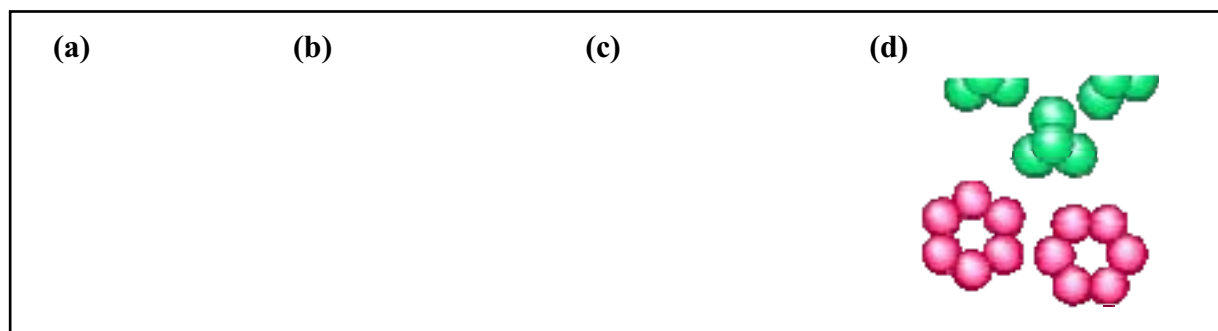


2.3.3. Modifications de surfaces par transformation physique en milieux fluides supercritiques .....	56
2.3.3.1. Dépôt de films .....	56
2.3.3.2. Enrobage de particules par un film organique .....	57
2.3.4. Conclusion.....	60
<b>Conclusion.....</b>	<b>61</b>
<b>Références .....</b>	<b>63</b>

## Introduction

Les nanosciences ont connue un intérêt croissant au cours des vingt dernières années, de par les propriétés spécifiques que les nanomatériaux possèdent par rapport aux matériaux massifs, comme les propriétés mécaniques [1], optiques, [2] ou magnétiques [3]. La diminution de la taille engendre des variations importantes des propriétés qui sont principalement dues à l'augmentation du rapport surface/volume et donc à l'émergence d'effets de surface, mais également à une organisation électronique différente (confinement quantique). Pour tirer profit de ces phénomènes, les efforts de recherche sont orientés vers le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules.

Des morphologies de particules originales, dont la synthèse a été décrite dans la littérature sont schématisées sur la Figure I-1. Récemment, diverses structures allant de formes simples (sphères ou structures unidimensionnelles) à des éléments plus complexes (assemblages) ont été obtenues par diverses voies.



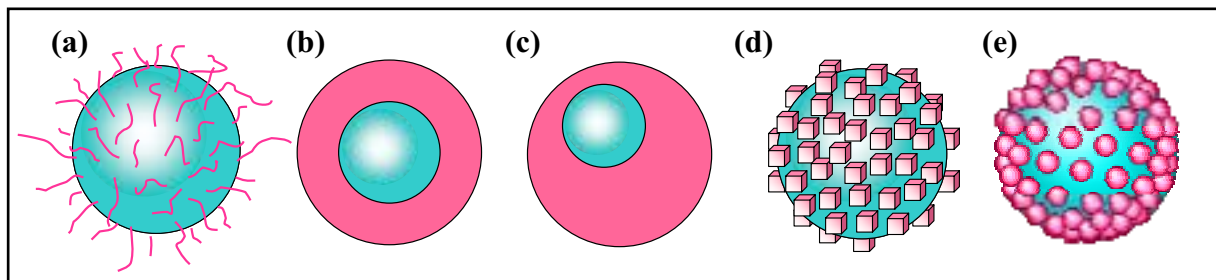
**Figure I-1 :** Schéma illustrant les morphologies rencontrées dans la littérature. (a) Sphères monodisperses, (b) entités unidimensionnelles ou bidimensionnelles, (c) structures tridimensionnelles, (d) assemblages complexes.

La synthèse, la manipulation et la mise en oeuvre de tels objets peuvent donc permettre d'envisager une multitude d'applications et la fabrication de composés multifonctionnels, basés sur la combinaison de différents matériaux, représente aujourd'hui un grand challenge en Science des Matériaux.

Un moyen d'obtenir des matériaux multifonctionnels réside dans la fabrication de matériaux composites dans lesquels un matériau A est déposé à la surface d'un matériau B, avec l'objectif de tirer profit des propriétés conjuguées du matériau cœur et du matériau écorce. Ceci permet un très grand nombre de combinaison en jouant notamment sur la taille et la morphologie du dépôt.

Dans ce contexte, il s'agit de maîtriser l'organisation, à l'échelle nanométrique, de nano objets à la surface des matériaux, depuis l'organisation de nanoparticules de compositions, de tailles et de morphologies contrôlées avec un taux de couverture modulable jusqu'à l'obtention de films uniformes. Les matériaux, dont la surface est modifiée, peuvent avoir des compositions, des tailles et des morphologies différentes. On peut alors envisager de contrôler à façon les propriétés des matériaux synthétisés en couplant les propriétés des nanoparticules, des enrobages ou des films minces et celles du matériau cœur.

La Figure I-2 présente quelques exemples de matériaux pouvant être élaborés :



**Figure I-2 :** Schéma illustrant les différents types d'ingénierie de surface pouvant être réalisés sur des particules sphériques. (a) Fonctionnalisation de surface par un agent chimique, (b) particule cœur-écorce, (c) particule cœur-écorce décentrée, (d,e) nanoparticules supportées avec des morphologies diverses.

L'intérêt de modifier la surface de matériaux, à l'échelle nanométrique, a déjà été illustré par nombreuses applications comme l'élaboration de matériaux pour des applications biomédicales (traitements *in situ* [4] ou libération contrôlée de médicaments [5]), mais aussi en électronique [6], en optique [7], pour la catalyse [8], le stockage de l'hydrogène [9] ou la fabrication de détecteurs biologiques [10].

Les potentialités de développement de ce type de matériaux sont considérables au regard des champs d'application dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies, et reposent sur les voies d'obtention des nanomatériaux [11-13].

Dans ce contexte, ce premier chapitre s'articule autour de deux parties :

Dans un premier temps, les méthodes « conventionnelles » utilisées pour la synthèse et la modification de surface de matériaux seront présentées. Nous illustrerons ces méthodes par des exemples concrets de matériaux pouvant être élaborés par ces techniques. Il s'agit également de souligner les avantages et les limitations actuelles de ces méthodes pour l'obtention des matériaux dont les propriétés de surface sont contrôlées.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à une voie d'élaboration émergente, basée sur l'utilisation des fluides supercritiques et permettant la synthèse des nanomatériaux. Le principe et les avantages de ces procédés originaux seront présentés afin de montrer comment ils peuvent pallier les limitations des méthodes conventionnelles. Pour ce faire, plusieurs exemples de matériaux synthétisés par cette voie seront exposés.

## **1. Nanostructures et ingénierie de surfaces**

### ***1.1. Voies générales de synthèse de nanomatériaux***

Il existe traditionnellement deux grandes familles de procédés d'élaboration de nanomatériaux : Les procédés de synthèse par **voie sèche** et par **voie humide**. Nous ne présentons que les procédés permettant à la fois l'élaboration de nanomatériaux et la modification de surface.

La première famille de procédés (**voie sèche**) regroupe notamment la Déposition Chimique en phase Vapeur (CVD), la Déposition Physique en phase Vapeur (PVD), la Déposition de couche Atomique (ALD : Atomic Layer Deposition) ou encore la Déposition par Impulsion LASER (PLD : Pulse LASER Deposition). Ces techniques sont principalement utilisées pour synthétiser des nanomatériaux inorganiques du type métaux ou oxydes.

Cette première famille de méthodes de synthèse peut se scinder en deux catégories suivant que l'on utilise des précurseurs solides ou des précurseurs liquides ou gazeux. Le Tableau I-1 regroupe les principales caractéristiques de chaque procédé en détaillant son principe, ses avantages et limitations, ainsi que des exemples de matériaux qui peuvent être synthétisés. Du fait des hautes températures nécessaires à la vaporisation des matériaux ou à la décomposition thermique des précurseurs, ces procédés sont généralement inadaptés à la synthèse de nanoparticules organiques.

La seconde famille regroupe les procédés de synthèse par **voie humide** comme le sol-gel, la polymérisation, la réduction (chimique, électrochimique, photochimique ou par radiolyse) ou encore la thermolyse. Nous détaillons ci-après le principe de certaines de ces techniques.

La synthèse de nanomatériaux par voie humide repose généralement sur la transformation chimique d'un précurseur (sels, précurseurs métalliques, alcoxydes, monomères, etc.) en solution. Les principales voies, détaillées dans le Tableau I-2, nécessitent l'utilisation d'agents stabilisants (stabilisation stérique, électrostatique ou électrostérique) pour éviter l'agglomération des nanoparticules formées et permettre leur utilisation.

Tous les procédés par voie « sèche » ou « humide » permettent la synthèse de nanomatériaux et peuvent être appliqués de manière équivalente à l'ingénierie de surface avec l'objectif d'obtenir des matériaux cœur-écorce, des films, des nanoparticules supportées ou des architectures originales. La grande diversité des matériaux qui peuvent être synthétisés (inorganiques ou organiques) ouvre de nombreuses voies pour le contrôle des propriétés des matériaux obtenus par la modification de leur surface.



**Tableau I-1 : Méthodes de synthèse par voie sèche et exemples de matériaux obtenus.**

Méthode	Principe	Avantages	Limitations	Exemple de composés synthétisés (taille en nm)	Références
<b>Déposition en phase Vapeur (PVD)</b>	Vaporisation d'un solide par chauffage dans un gaz neutre, puis condensation (gaz froid, liquide cryogénique, ...)	- Pas de pollution par des résidus organiques - Contrôle de la zone de vaporisation du matériau	- Températures importantes nécessaires pour vaporiser ou faire fondre les matériaux - Applicable qu'aux matériaux pouvant être vaporisés ou fondus	PbS/Ag (17-25) Bi (10-40) Cu (20-50) Fe <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> (20-80)	[14] [15] [1,16] [17]
	<b>Déposition par Impulsion LASER (PLD)</b>	- Pas de chauffage global (élévation locale de la température)	- Pas adaptée aux matériaux sensibles (températures localement élevées)	Si (-) TiO <sub>2</sub> (10-50) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (50) Ni (40)	[19] [20] [21] [22]
	<b>Lithographie Par NanoSphères (NSL)</b>	Déposition d'un matériau sur une surface partiellement masquée	- Obtention de morphologies originales (ex : triangles)	- Nécessite plusieurs étapes - Utilisation d'un masque sacrificiel	Ag (50-70) Au (60-70) Cr (50-70) CaF <sub>2</sub> (80)
<b>Déposition / Synthèse Chimique en phase Vapeur (CVS/CVD)</b>	Vaporisation d'un précurseur métallique puis décomposition thermique ou réduction	- Nombreux matériaux pouvant être synthétisés	- Températures élevées de décomposition des précurseurs, - Transport limité en phase vapeur	W (15-60) Fe/Ni (40-70) Cu / Cu <sub>2</sub> O (-) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> (2-80) Si :Er <sup>3+</sup> (15-20)	[25] [26] [27] [28] [29]
	Décomposition d'un précurseur par absorption de l'énergie d'un LASER	- Contrôle précis de la zone de décomposition du précurseur	- Températures localement élevées, - Transport limité en phase vapeur.	MoS <sub>2</sub> (40-80) Si (3-4) SiC (4-12)	[30] [31,32] [33]
<b>Thermolyse Plasma</b>	Décomposition d'un précurseur dans un plasma thermique [34]	- Obtention de matériaux nécessitant des hautes températures de synthèse	- Températures élevées, - Transport limité en phase vapeur.	B <sub>4</sub> C (5) SiC (-) TiC (-)	[34]
<b>Synthèse par Flamme</b>	Décomposition d'un précurseur dans une flamme	- Facilité de mise en oeuvre - Production industrielle	- Températures élevées, - Transport limité en phase vapeur.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3-5) TiO <sub>2</sub> (10-20)	[35] [36]

Précurseurs solides

Précurseurs liquides ou gazeux

**Tableau I-2 : Méthodes de synthèse par voie humide et exemples de matériaux obtenus.**

Méthode	Principe	Avantages	Limitations	Exemple de composés synthétisés (taille en nm)	Références
<b>Réduction Chimique</b>	H <sub>2</sub>	- Reproductibilité, - Bon contrôle de la taille des objets formés (cinétique de réduction), - Fonctionnalisation aisée des particules.	- Utilisation de stabilisants, - Pollution possible des matériaux par les agents de réduction, - Post-traitements nécessaires.	Bi/Te (20-50) Ag (30-140)	[37] [38]
	Alcool	Réduction d'un précurseur métallique par ajout d'un agent chimique		Pt (-)	[39]
	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			Fe/Ni (10-30)	[40]
	NaBH <sub>4</sub>			Ag (2-4) Co/Pt (30-50)	[41] [42]
<b>Réduction Electrochimique</b>		- Pas d'agents réducteurs, - Synthèse possible dans des substrats poreux [43] (Obtention de morphologies originales (nanofils))	- Contrôle limité de la taille des objets formés, - Diffusion limitée des espèces sur les surfaces (couche limite), - Utilisation de stabilisants	Mo (1-5) Pd (3-5) Ni (3-5) Fe/Co (1-5) Fe/Ni (1-5) Au TiO <sub>2</sub> CdSe CdS	[44] [45] [46] [47] [48] [49]
		Réduction d'un précurseur métallique par un courant électrique		Co Ni Cu <sub>3</sub> Pd Pd	[50] [51] [52]
		Réduction d'un précurseur métallique par des ondes électromagnétiques	Pas d'agents réducteurs	- Utilisation de stabilisants, - Mise en œuvre difficile	
		Décomposition thermique d'un précurseur métallique	Pas d'agents réducteurs	- Températures élevées, - Pollution par des résidus organiques.	Au/Pd (5-15) Ag <sub>2</sub> S (14) Au (20-80) CdS (2-3)
<b>Sol-gel</b>	Hydrolyse puis condensation d'un précurseur	- Températures modérées, - Pas de solvants agressifs (chimie douce)	- Synthèse d'oxydes uniquement.	SiO <sub>2</sub> (20-120) TiO <sub>2</sub> (15-20) ZrTiO <sub>4</sub> (500-900)	[56] [57] [58]
<b>Polymérisation</b>	Réaction de polymérisation en solution	Bon contrôle de la taille (polymérisation en micro-, nanoémulsions) [59,60]	- Utilisation de stabilisants, - Post-traitements nécessaires.	Polystyrène (10) Poly(acide méthacrylique) PMMA (16-40)	[61] [62] [63]

## 1.2. Modification de surface par les méthodes conventionnelles

Les méthodes que nous avons détaillées précédemment permettent d'élaborer des « nanobriques » qui peuvent par la suite être assemblées pour former des édifices plus complexes, en particulier à la surface d'autres matériaux, afin de contrôler les propriétés du nouveau matériau. L'utilisation et la combinaison de ces techniques de synthèse permettent de modifier la surface des matériaux en réalisant des greffages de molécules, des dépôts de films ou de nano-objets, ou encore des nanomatériaux cœur-écorce, comme nous l'avons présenté précédemment (Figure I-2). Nous exposons ici certaines utilisations des méthodes précédemment détaillées, appliquées à l'ingénierie de surface, afin de définir quels sont les avantages et les paramètres limitants de ces techniques «conventionnelles», notamment en terme de conditions opératoires et de contrôle de la taille et de la morphologie des objets formés.

### 1.2.1. Modification de surface par des dépôts organiques

Les polymères sont les principaux matériaux organiques qui sont déposés à la surface de particules [64]. Plusieurs méthodes basées sur des processus de polymérisation ont été développées afin de réaliser des structures cœur-écorce. Celles-ci incluent l'adsorption de chaînes polymères directement sur la surface de la particule à modifier, l'hétérocoagulation, ou bien la polymérisation en émulsion. Des revues décrivent les phénomènes impliqués, ainsi que les matériaux qu'il est possible d'obtenir par ces différentes voies [65].

#### 1.2.1.1. Modification de surface par polymérisation en émulsion

Une approche largement répandue pour la synthèse de particules d'architecture cœur-écorce est la polymérisation en émulsion à la surface de particules, dont le principe est détaillé ci-après :

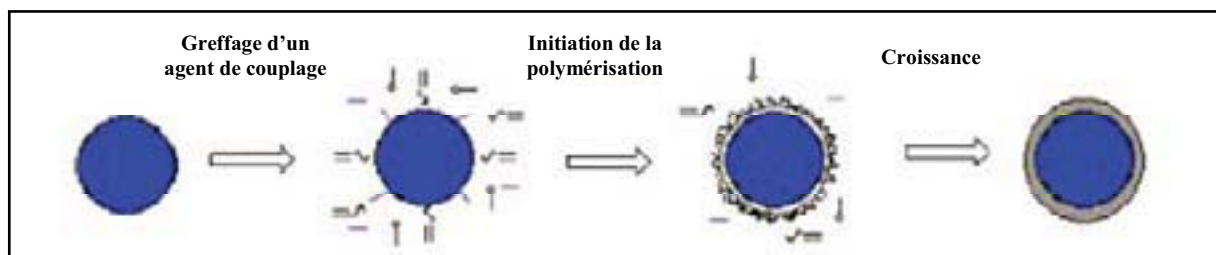
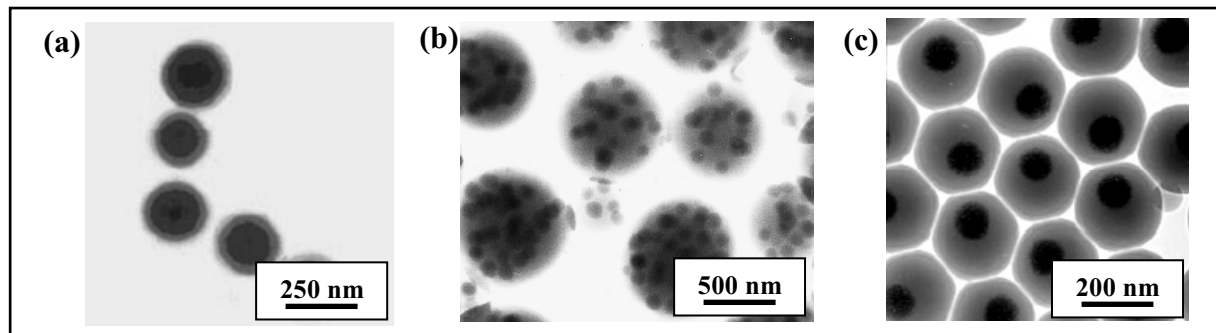


Figure I-3 : Principe de la polymérisation en émulsion pour la modification de surface [66].

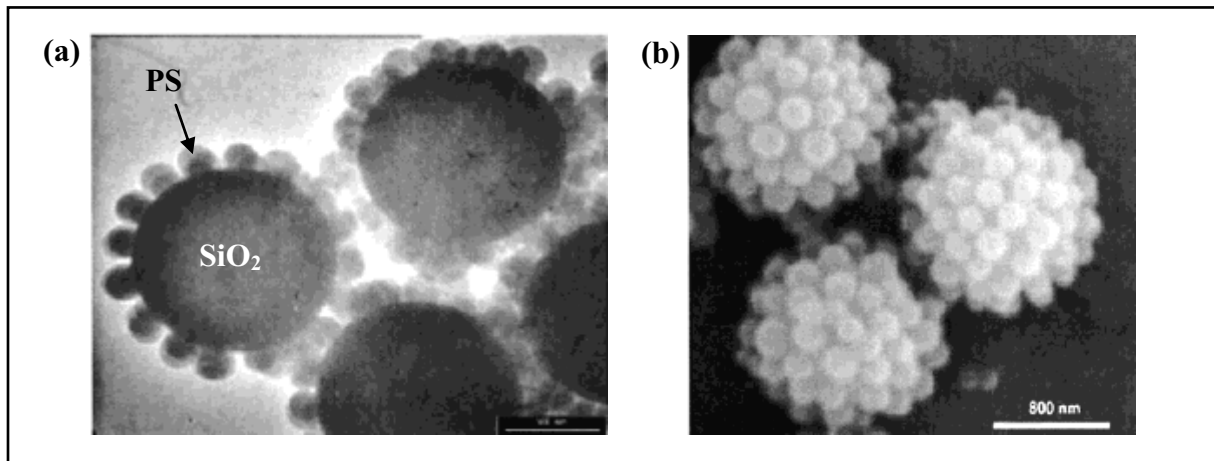
Cette méthode a été employée afin d'encapsuler des particules organiques ou inorganiques par une couche polymère. Afin de favoriser la polymérisation du monomère à la surface des matériaux, il est nécessaire d'effectuer le greffage préliminaire d'un agent de couplage qui va favoriser la création de points d'ancrage pour la chaîne polymère en croissance, entraînant la formation d'une coque homogène ou de nodules disposés à la surface [67, 68]. Plusieurs comportements peuvent être observés suivant la qualité et le taux de greffage des particules (Figure I-4). Avec ce procédé, des particules d'oxyde ont pu être encapsulées par du polystyrène [69] ou du PMMA [66].



**Figure I-4 :** Clichés de microscopie électronique à transmission, réalisés sur des particules de silice couvertes d'une couche polymère par le procédé de polymérisation en émulsion. (a) Structures cœur-écorce régulières [66], (b) polyencapsulation des billes de silice dans une gangue de polystyrène [69], (c) Particules cœur-écorce décentrées [70].

Une des difficultés de cette méthode est qu'elle mène souvent à des particules agrégées, incrustées dans une matrice de polymère, des cœurs écorces décentrées, ou à la formation de structures complexes difficilement contrôlables.

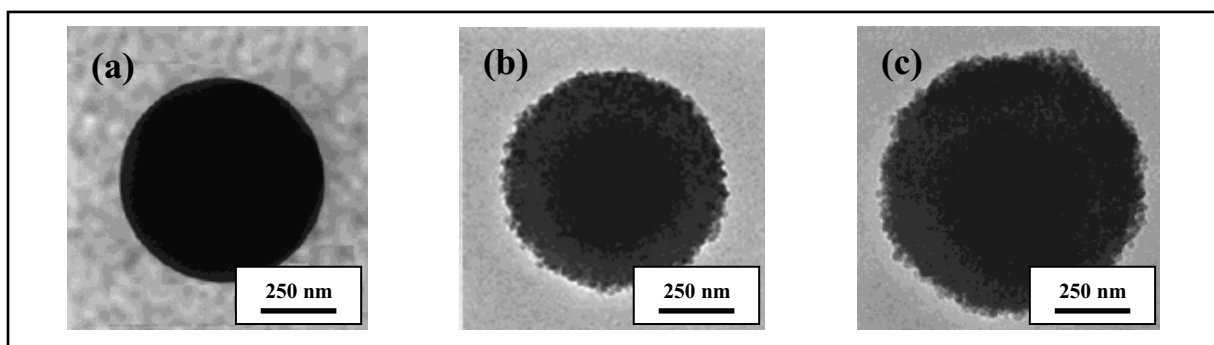
Il est également possible de structurer la surface des matériaux avec des nanoparticules organiques. Les techniques impliquées dérivent des processus de polymérisation en milieu hétérogène tels que des polymérisations en émulsion ensemencées. Ces dernières sont des polymérisations hétérophasiques dont le contrôle de la germination peut être associé à une séparation de phase. Si dans la plupart des cas, des morphologies de type cœur-écorce sont obtenues, il est possible de synthétiser, dans certaines conditions, des morphologies originales, telles que des dimères hybrides ou des structures plus complexes comme l'illustre la Figure I-5 [71].



**Figure I-5 :** *Assemblages complexes silice/polystyrène. (a) Cliché MET, (b) Cliché MEB [71].*

### 1.2.1.2. Modification de surface par auto-assemblage de polyélectrolytes chargés

Cette technique, très utilisée pour déposer des films organiques, a été adaptée à l'enrobage de particules sphériques [72, 73]. Dans un premier temps, une couche de polyélectrolytes chargés est déposée sur un matériau de charge opposée. Par effets électrostatiques, une couche régulière est obtenue comme l'illustre la Figure I-6. La répétition de ce processus a pour conséquence la formation de multi-couches sur la surface de la particule. Cette stratégie, plus communément appelée la technique du « Layer by Layer », permet d'obtenir des matériaux dont l'état de surface est parfaitement contrôlé.



**Figure I-6 :** *Clichés MET de particules de polystyrène modifiées par la technique du « Layer-by-Layer » (Polyélectrolyte utilisé : (PDADMAC). (a) Particules vierges, (b) avec 1 couche de polyélectrolyte, (c) avec quatre couches de polyélectrolytes [72].*

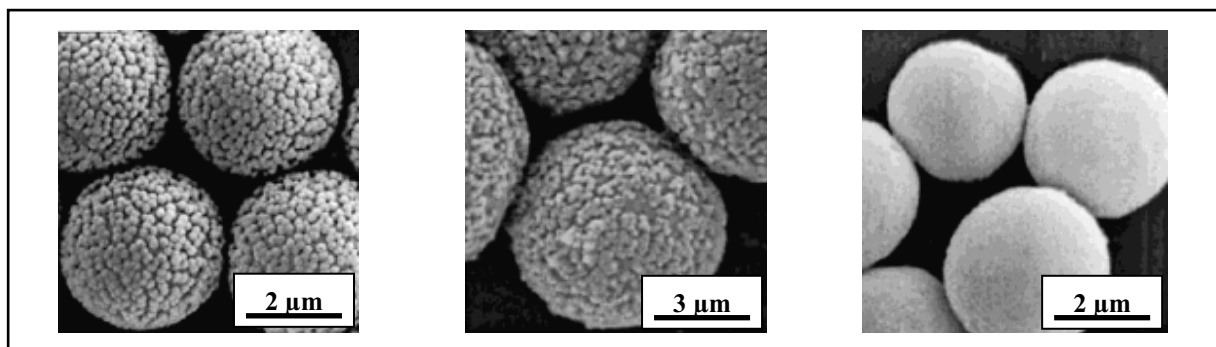
L'épaisseur du revêtement polymère peut être contrôlée par le nombre de couches déposées ou par la concentration de la solution contenant le polymère à adsorber. En second lieu, une grande variété de films polymères multicomposites (insertion d'objets nanométriques

inorganiques chargés entre deux couches de polymères) peut être réalisée compte tenu de la large gamme de polyélectrolytes disponibles aujourd'hui. Cependant, la plus grande limitation de cette stratégie réside dans les étapes de purification, nécessaires entre deux cycles de dépôt, qui limitent le rendement de la réaction et augmentent de façon conséquente le temps nécessaire à la synthèse de ce type de matériaux.

### 1.2.1.3. Modification de surface par hétérocoagulation

Cette technique exploite les interactions pouvant être créées entre des nanoparticules et des particules de diamètre supérieur. En utilisant les résultats obtenus par la technique du « Layer by Layer », des structures complexes comme des sphères creuses peuvent être réalisées en déposant des nanoparticules d'oxydes de titane ou silice sur des billes de polymères chargés [74, 75].

Des travaux similaires basés sur des interactions entre divers couples compatibles électrostatiquement comme glutaraldéide/amine ou avidine/biotine ont été réalisés. Dans l'exemple illustré sur la Figure I-7, des nodules de polystyrène ont été déposés sur des billes de silice fonctionnalisées. En exposant le matériau à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, une couche uniforme peut être obtenue, offrant ainsi une nouvelle voie de synthèse de particules cœur-écorce inorganique/organique [76].



**Figure I-7** : Particules de silice enrobées par une coque polymère par le procédé d'hétérocoagulation. (a) Des particules de polystyrène sont déposées sur de la silice. L'assemblage est réalisé grâce à l'affinité du glutaraldéide avec les fonctions amino du polymère. (b) Assemblage réalisé avec le couple avidine/biotine. (c) Structures obtenues après un chauffage à 170-180°C dans l'éthylène glycol [76].

La modification de surface par des matériaux organiques est généralement associée à des applications biomédicales avec l'objectif de rendre biocompatible un objet utilisé *in vivo*, ou d'obtenir des capsules contenant une substance active. Ceci permet d'ouvrir de nouvelles voies pour le traitement de certaines pathologies. Les assemblages de couches polymères chargées permettent quant à eux de développer des catalyseurs en emprisonnant des nanoparticules de métaux nobles (Pd, Pt, ...) entre deux couches organiques.

Dans ce contexte, le contrôle de l'épaisseur déposée permet de maîtriser la quantité et l'accessibilité du catalyseur.

Ces procédés de dépôts organiques nécessitent l'utilisation de nombreux solvants et stabilisants, ce qui est un facteur limitant, car il est nécessaire d'effectuer des post-traitements avant la mise en œuvre du produit fini. Par ailleurs, dans le cas des assemblages de polyélectrolytes ou de l'hétérocoagulation, les polymères doivent posséder une charge électrostatique, ce qui limite la quantité de produits qui peut être déposée, ou alors ce qui nécessite une modification chimique de l'enrobant.

### **1.2.2. Modification de surface par des dépôts inorganiques**

Diverses procédures sont utilisées pour la réalisation de dépôts inorganiques sur des particules, permettant la fabrication d'une large gamme de matériaux. Les méthodes spécifiques de préparation de tels objets peuvent être classées en deux catégories générales:

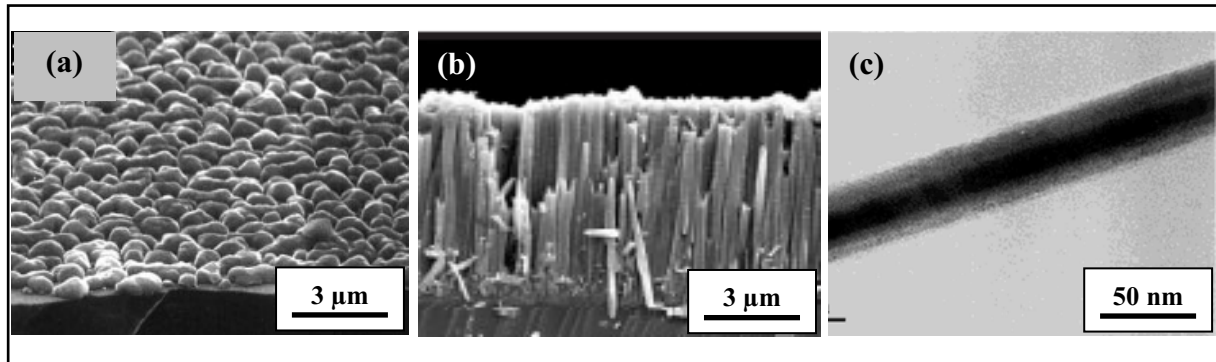
- i) les réactions de précipitation directe sur la surface (CVD, PVD, déposition de couches atomiques),
- ii) le dépôt commandé par l'introduction d'un agent de couplage (sol-gel).

Une approche largement décrite dans la littérature est basée sur la minéralisation de structures par voie directe. La plupart des techniques par voie « sèche » utilisées pour l'élaboration de nanoparticules inorganiques permettent d'obtenir des films ou des matériaux cœur-écorce avec une coque inorganique.

La technique la plus utilisée reste la déposition chimique en phase vapeur (CVD) pour l'élaboration de films [77, 78] ou de matériaux d'architecture cœur-écorce [79]. Le principe repose toujours sur la vaporisation d'un précurseur et sa décomposition thermique, mais cette fois-ci en présence d'un substrat (supports plans ou nanoparticules). De nombreux types de

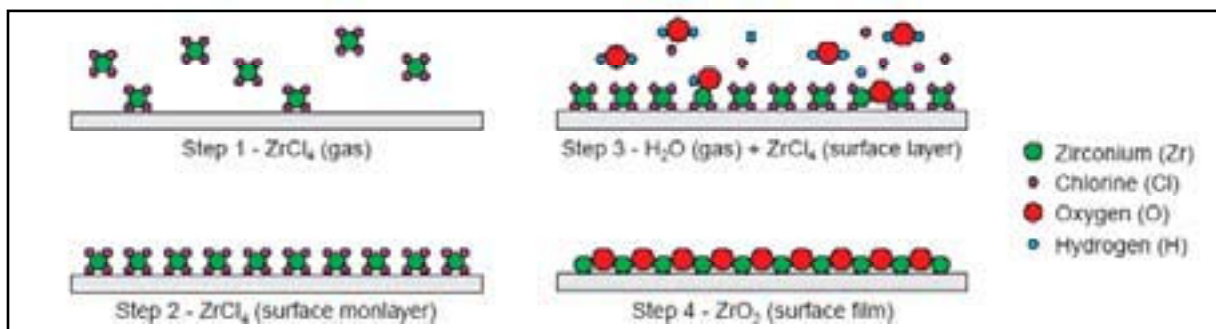
films peuvent être déposés par cette technique, comme des métaux [80] ou des semi-conducteurs [81], en utilisant la large gamme de précurseurs métalliques disponibles.

Ainsi, des nanofils de germanium monocristallins ont pu être enrobés par un film nanocristallisé de germanium [82]. D'autres types de matériaux peuvent également être réalisés comme des nanofils cœur-écorce de GaP/GaN [83]. La Figure I-8 expose des exemples de dépôts qui peuvent être réalisés en CVD.



**Figure I-8 :** Exemples de dépôts par CVD. (a) Film d'argent déposés à 250°C [80], (b) film de  $TiO_2$  déposé à 500°C [78], (c) nanofils  $GaP@GaN$  synthétisés à 950°C [83].

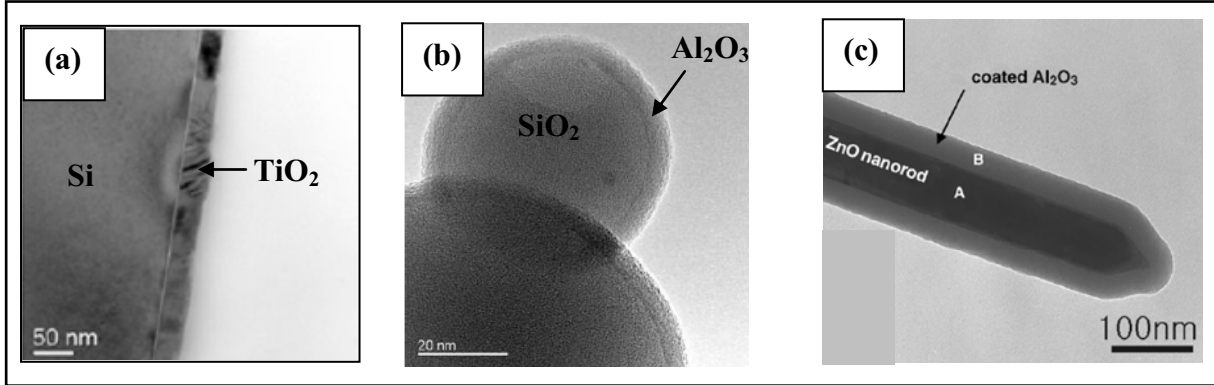
Un procédé proche de la CVD est utilisé afin d'obtenir un meilleur contrôle sur l'épaisseur de déposition : la déposition de couches atomiques (ALD : Atomic Layer Deposition). Le principe est détaillé sur la Figure I-9, il consiste à adsorber dans un premier temps une épaisseur moléculaire de précurseur sur une surface. La deuxième étape concerne la transformation chimique de cette couche pour obtenir le matériau voulu. On peut alors contrôler l'épaisseur de la couche déposée en renouvelant ce cycle autant de fois que nécessaire.



**Figure I-9 :** Principe de la méthode de déposition de couches atomiques pour la synthèse d'un film de  $ZrO_2$ .

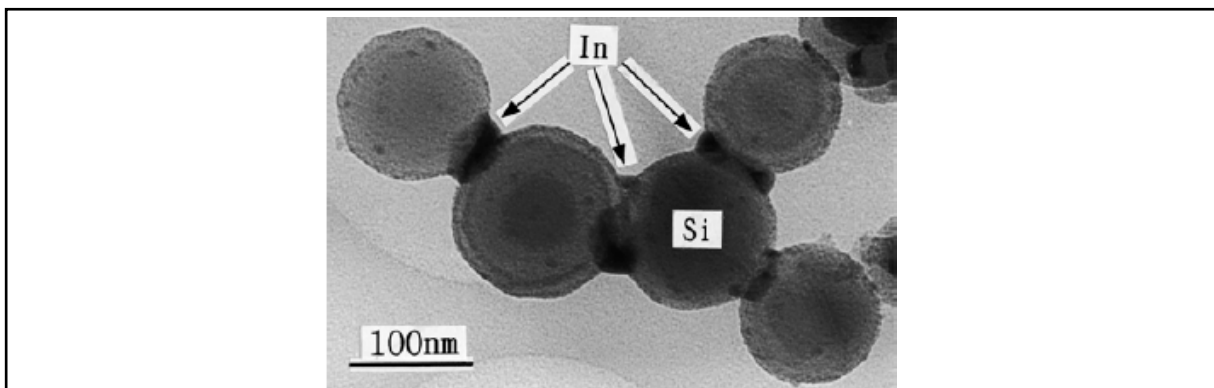


L'avantage principal de cette technique est la parfaite maîtrise de l'épaisseur et le dépôt de nombreux matériaux sur des substrats de forme et de taille variées (Figure I-10) [84, 85]. Toutefois, il est nécessaire d'effectuer de nombreux cycles pour atteindre des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres.



**Figure I-10 :** Exemples de dépôts réalisés par ALD. (a) Film de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat en silicium. L'épaisseur du film est de 23 nm réalisé à  $300^\circ\text{C}$  avec 500 cycles [86]. (b) Billes de silice enrobées par une couche d'alumine de 5 nm (50 cycles) à température ambiante (réaction de  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  avec  $\text{H}_2\text{O}$ ) [87]. (c) Nanofils de ZnO enrobés d'une épaisseur d'alumine [85].

La technique PVD (et ses procédés dérivés) est également employée pour la synthèse de nanomatériaux d'architecture cœur-écorce, mais reste toutefois marginale [88]. Avec cette technique, plusieurs structures ont pu être réalisées comme des nanotubes de carbone enrobés par une fine couche de tungstène [89] et des nanoparticules de silicium partiellement enrobées par de l'indium ( $\text{Si}@\text{In}$ ) (Figure I-11) [90].



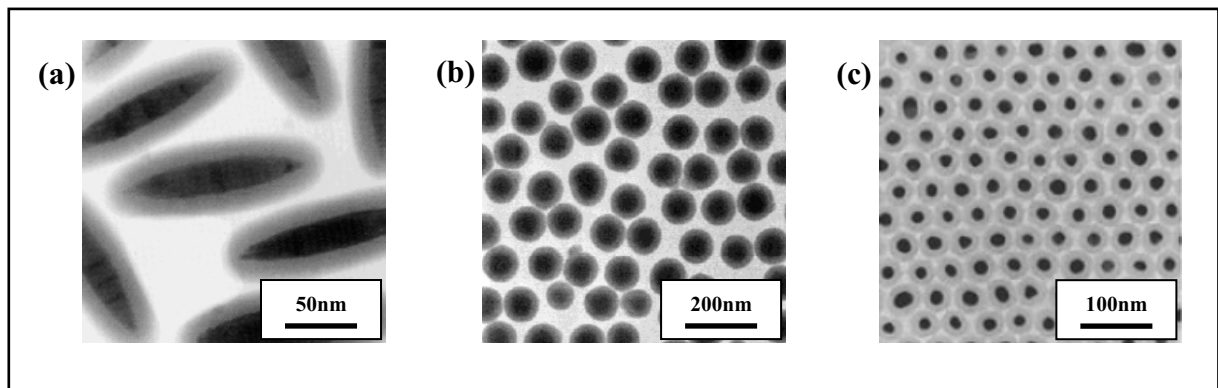
**Figure I-11 :** Nanomatériaux d'architecture cœur-écorce  $\text{Si}@\text{In}$  réalisés par le procédé PVD [90].

Les procédés en voie « humide » sont également employés à l'élaboration de films ou de nanoparticules d'architecture cœur-écorce.

Le sol-gel est largement utilisé pour déposer des couches inorganiques d'oxydes. Des couches uniformes de silice obtenues par hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS) sur différentes particules, telles que l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), le sulfure de Zinc (ZnS), l'oxyde de titane ou le PbSe ont pu être obtenues par cette voie [91-94].

Cependant, dans la grande majorité des cas, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage qui va permettre de modifier l'état de surface de la particule à enrober et favoriser le dépôt minéral. La surface de nanoparticules d'or a été stabilisée par des agents de couplage de type amino silanes (3-aminopropyl)triméthoxysilane, rendant de ce fait la surface d'or compatible avec la silice amorphe [95].

Ce procédé est également applicable à des particules organiques comme les polymères. Ainsi, des dérivés silane comprenant une fonction polymérisable comme un méthacrylate (3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate), ont été utilisés afin de minéraliser des particules organiques tel que le polystyrène. [96, 97].



**Figure I-12 :** Cliché MET de particules couvertes de silice par un procédé sol-gel. (a) Particules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [91], (b) particules de sulfure de zinc [92], (c) particules d'or [95].

D'autres types d'oxydes comme le  $\text{TiO}_2$  peuvent être déposés sur des substrats comme le  $\text{LiCoO}_2$ , afin d'en améliorer la cyclabilité pour les batteries [98].

Les coques inorganiques stabilisent non seulement les particules contre la coalescence, mais permettent également de fournir des surfaces siliciées pouvant être facilement post-fonctionnalisées grâce aux nombreuses possibilités offertes par la chimie des silanes.

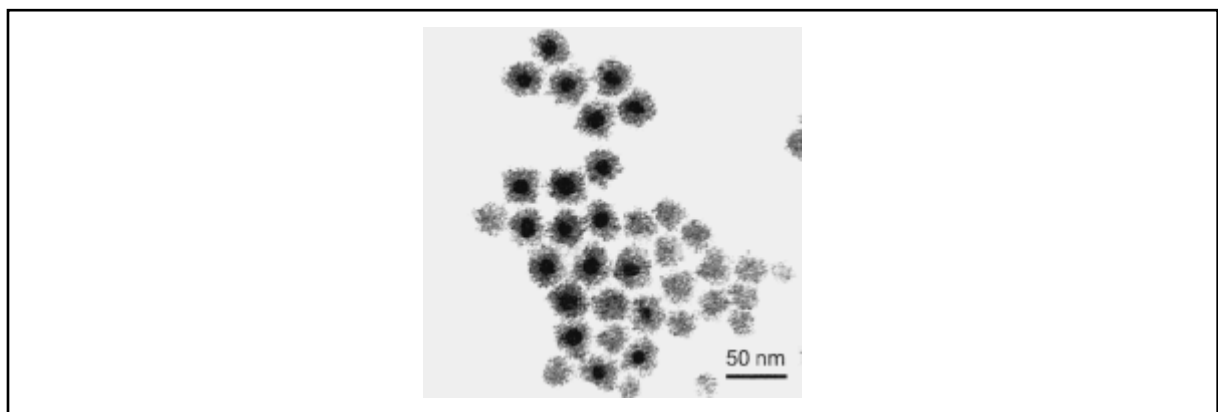
La limitation principale du procédé sol gel est qu'il est restreint à la déposition d'oxydes. Par ailleurs, comme tous les procédés en solution, les produits récupérés nécessitent des post-traitements pour éliminer les résidus de solvants.

Parmi les autres méthodes en voie « humide », la réduction et la thermolyse sont également employées pour la synthèse de matériaux d'architecture cœur-écorce. Toutefois, l'utilisation d'agents réducteurs reste plutôt dédiée à l'élaboration de nanoparticules supportées qui sera abordée dans la suite de ce chapitre.

Des exemples peuvent être trouvés dans la littérature comme la synthèse de nanoparticules de Fer enrobées par une couche d'alumine en réduisant successivement des sels métalliques ( $\text{FeCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$ ) par un réducteur [99].

La réduction d'un précurseur d'or en présence de nanoparticules d'oxydes permet d'obtenir des particules d'architecture cœur-écorce ( $\text{SiO}_2@Au$  ou  $\text{TiO}_2@Au$ ) avec un procédé similaire [100-102]. Des nanoparticules d'or enrobées d'argent ont également été réalisées par cette méthode en réduisant un sel d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) par l'acide ascorbique [103].

Enfin, des coques d'oxyde ( $\text{SnO}_2$ ) et de carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) ont été réalisées par thermolyse de précurseurs en présence de nanoparticules d'or (Figure I-13) [104, 105].



**Figure I-13** : Nanoparticules d'or encapsulées dans une coque d'oxyde d'étain. Ces systèmes cœur-écorce ont été réalisés par thermolyse d'un précurseur d'étain en présence d'acide stannique préalablement déposé à la surface des nanoparticules d'or [105].

Le Tableau I-3 résume une partie des exemples cités traitant de la formation de films ou de matériaux d'architecture cœur-écorce par les différentes méthodes existantes.

**Tableau I-3 :** Exemples de matériaux synthétisés selon les méthodes exposées précédemment par les procédés en « voie humide » ou en « voie sèche ».

Méthode	Composé	Morphologie du dépôt	Références
CVD	Ag	film sur substrat plan	[80]
	CdS		[81]
	ZnS		[81]
	TiO <sub>2</sub>		[77]
	CNT@Ni	cœur-écorce	[78]
	Ge <sub>monocristal</sub> @Ge <sub>nanocristaux</sub>		[82]
	GaP@GaN		[83]
ALD	ZnO	film sur substrat plan	[84]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[86,106]
	TiO <sub>2</sub>		[86]
	ZnO@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cœur-écorce	[85]
	SiO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[87]
PVD	CNT@W	cœur-écorce	[89]
	Si@In		[90]
Réduction	SiO <sub>2</sub> @Au	cœur-écorce	[100,101]
	Fe@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		[99]
	Au@Ag		[103]
	Au@SnO <sub>2</sub>		[105]
Sol gel	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub>	cœur-écorce	[91]
	ZnS@SiO <sub>2</sub>		[92]
	TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>		[93]
	PbSe@SiO <sub>2</sub>		[94]
	Au@SiO <sub>2</sub>		[95]
	PS@SiO <sub>2</sub>		[96,97]
	LiCoO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>		[98]

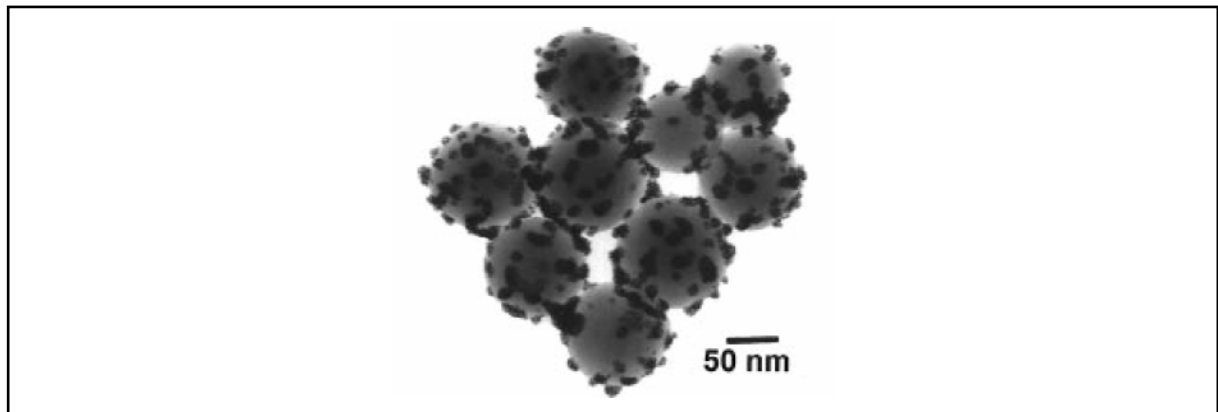
#### 1.2.4. Ingénierie de surface par dépôt de nanoparticules

L'ensemble des exemples cités précédemment a permis de montrer la diversité de matériaux qu'il est possible de synthétiser. Dans la dernière partie de ce paragraphe, nous nous intéressons aux méthodes permettant de réaliser des structures originales en déposant des nanoparticules à la surface d'autres matériaux.

Deux méthodes sont utilisées :

- Fabriquer séparément des nanomatériaux puis les assembler,
- Fabriquer des nanomatériaux directement à la surface d'autres particules.

La première voie est la moins utilisée car elle nécessite plusieurs étapes de synthèse pour la fabrication séparée des nanoparticules. Des sphères de silice ont ainsi été fonctionnalisées par un agent de couplage (AminoPropyl TriMethoxy Silane : APTMS), puis mises en contact avec une solution contenant des nanoparticules d'or. Le résultat obtenu (Figure I-14) consiste en des agglomérats de nanoparticules d'or qui sont déposés à la surface des billes de silice [107].

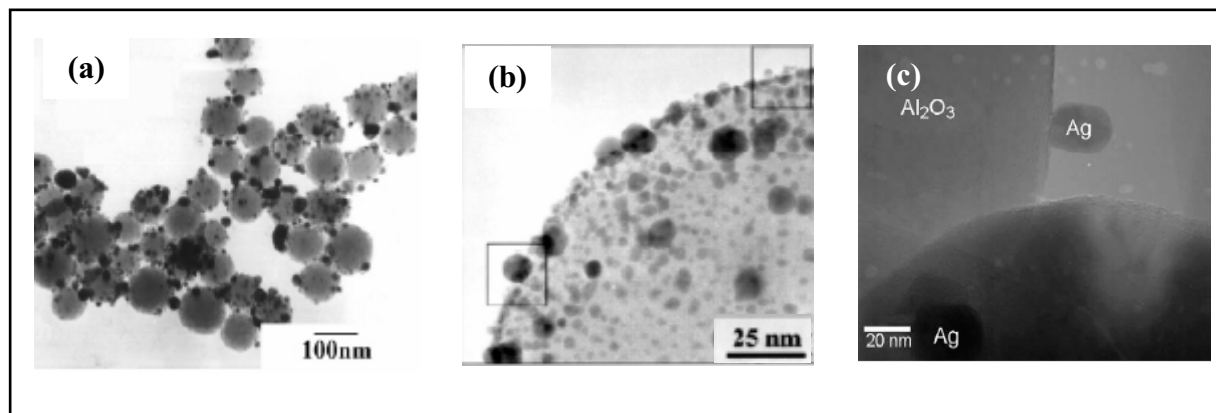


**Figure I-14 :** Exemple de « nanoclusters » d'or déposés à la surface de sphères de silice [107].

La deuxième voie permet d'éviter ces problèmes d'agglomération des nanoparticules, puisqu'elles sont stabilisées par une surface pendant leur croissance. Comme nous avons pu l'aborder dans les paragraphes précédents, les méthodes de réduction en milieu « humide »

sont les plus pratiques pour contrôler efficacement la cinétique de réduction d'un précurseur et donc la croissance de nanoparticules. Ces procédés sont très utilisés pour faire croître des nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées à la surface de matériaux préalablement fonctionnalisés.

De nombreux exemples peuvent être trouvés sur la fonctionnalisation de sphères de silice et la germination hétérogène de nanoparticules sur ces dernières. Le principe repose toujours sur la réduction d'un précurseur métallique par un agent réducteur. Par exemple, des sphères de silice ont pu être décorées avec cette méthode par des nanoparticules d'argent [108], d'or [109] ou d'alliage nickel-cuivre [110], en utilisant des hydroboranes ou de l'hydrazine comme agent réducteur ou en effectuant directement une réduction grâce aux fonctions de surface. D'autres types de particules d'oxydes peuvent être également décorées de cette manière. Des particules d'alumine imprégnées en surface en phase liquide par un précurseur d'argent sont exposées dans un deuxième temps à une atmosphère d'hydrogène à haute température (350°C), ce qui entraîne la formation de nanoparticules d'argent [111]. La Figure I-15 illustre les morphologies obtenues.

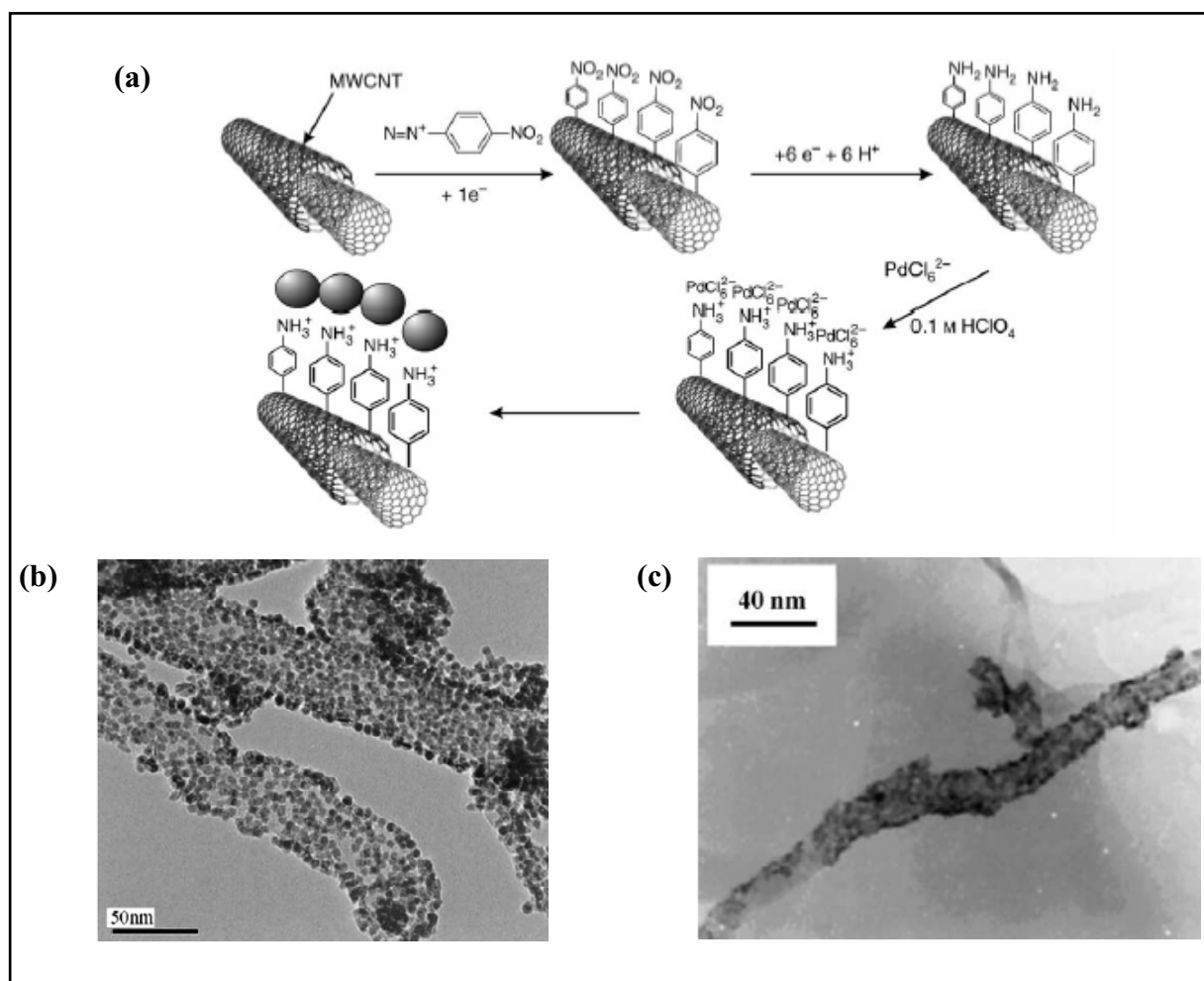


**Figure I-15 :** *Nanoparticules supportées synthétisées par croissance directe à la surface d'un substrat. (a) Nanoparticules d'argent sur des billes de silice [108], (b) nanoparticules d'or sur des billes de silice [109], (c) nanoparticules d'argent synthétisées à la surface de particules d'alumine [111].*

Parmi les nombreux matériaux sur lesquelles peuvent être déposés des nanoparticules, les matériaux carbonés (nanotubes de carbone (NTC), fullerènes, etc...) sont actuellement ceux

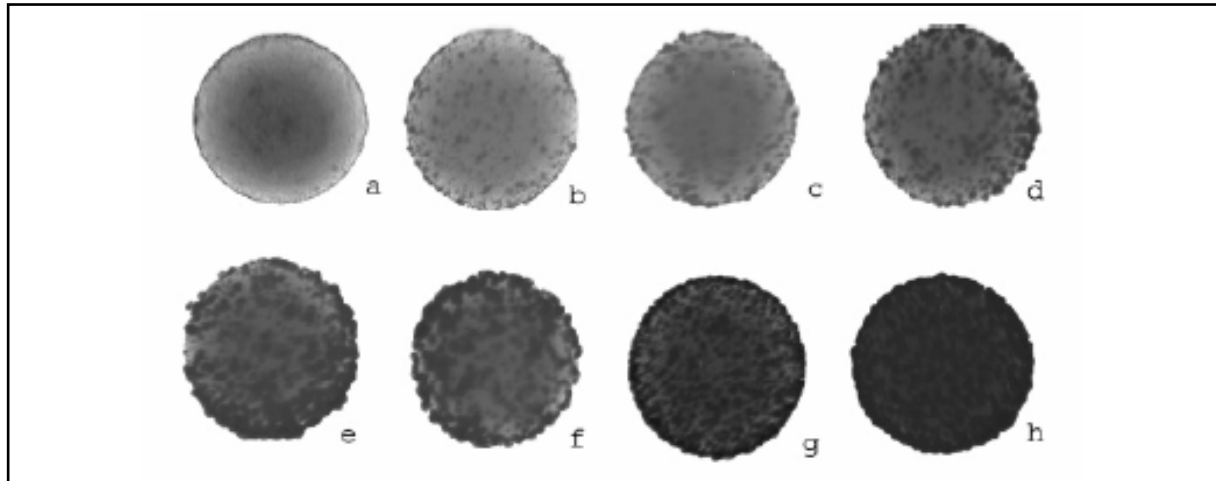
pour lesquels les recherches sont les plus nombreuses, notamment pour les applications catalytiques, ou pour le stockage de l'hydrogène [112]. Ils possèdent en effet une bonne résistance aux milieux acido-basiques, souvent nécessaires à la réduction des précurseurs métalliques, et permettent de récupérer les métaux précieux déposés par simple combustion. De nombreux métaux (palladium [113], or [114], nickel [115], cobalt [116]) et oxydes ( $\text{CeO}_2$  [117],  $\text{TiO}_2$  [118]) ont ainsi été déposés sous forme de nanoparticules à la surface des NTC.

La méthode est proche de celle utilisée pour la décoration des autres matériaux, puisqu'elle consiste à fonctionnaliser la surface des NTC avant de faire croître les nanoparticules. La Figure I-16 illustre le procédé pour la réalisation de nanoparticules de palladium supportées sur des NTC.



**Figure I-16 :** (a) Principe de la décoration de NTC par des nanoparticules de palladium, (b) nanoparticules d'or sur NTC [114], (c) nanoparticules d'oxyde de cérium sur NTC [117].

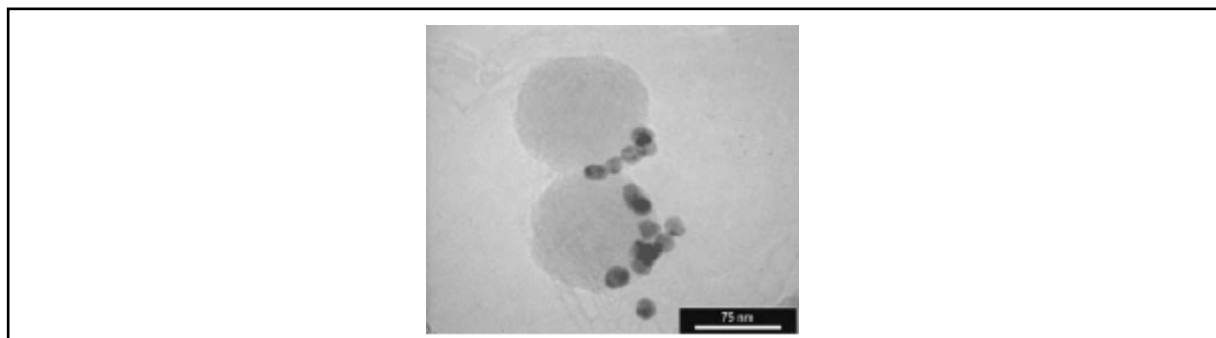
Les matériaux organiques comme les polymères peuvent être également décorés en utilisant ce procédé. Il s'agit toujours de fonctionnaliser la surface des particules en premier lieu. La déposition de nanoparticules d'or a ainsi pu être réalisée sur des sphères de polystyrène (Figure I-17) [119].



**Figure I-17 :** *Sphères de polystyrène décorées par des nanoparticules d'or obtenues en réduisant des quantités de plus en plus importantes de  $\text{HAuCl}_4$  par  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  à la surface du polystyrène [119].*

En résumé, il apparaît que la germination hétérogène de particules inorganiques à la surface d'une particule de coeur est prometteuse. Elle présente en effet les avantages d'être un processus en une étape, capable de produire de grandes quantités de particules et ce, à l'échelle nanométrique.

En combinant les techniques d'assemblage, on peut encore accroître le degré de complexité des nanomatériaux formés, en réalisant par exemple des nanomatériaux dissymétriques, par modification sélective de la surface (particules Janus : Figure I-18) [120].



**Figure I-18 :** *Cliché MET de particules Janus dissymétriques constituées d'un cœur de silice partiellement recouvert de nanoparticules d'or [120].*



### **1.3. Conclusion**

Les efforts de recherche réalisés pendant la dernière décennie ont mené à une multitude de nouvelles stratégies développées afin de réaliser des colloïdes aux formes et aux fonctionnalités contrôlées. Les applications utilisant des matériaux multifonctionnels sont toujours plus nombreuses, et requièrent des matériaux de mieux en mieux définis en terme de taille, de forme et de chimie de surface. La possibilité de coupler les propriétés de deux matériaux par assemblage, dont au moins un est à l'échelle nanométrique, implique également un contrôle précis de la morphologie et de la taille des objets déposés.

Les méthodes conventionnelles par voie sèche et humide permettent de réaliser des particules nanométriques et de modifier la surface des matériaux. Comme exposé dans ce paragraphe, la modification de surface des matériaux par les méthodes conventionnelles permet la réalisation de nouveaux matériaux. Toutefois, des limitations interviennent avec l'utilisation de ces techniques conventionnelles :

- Elles sont souvent restrictives quant à la nature des matériaux pouvant être synthétisés (soit oxydes, soit métaux, soit polymères, ...),
- Les procédés par voie sèche nécessitent souvent de hautes températures de synthèse qui limitent les applications d'ingénierie de surface pour de nombreux matériaux,
- Les procédés par voie humide utilisent des solvants parfois toxiques, des agents réducteurs, des stabilisants, qu'il faut d'éliminer en fin de procédé, ce qui implique des post-traitements.

En définitive, ces méthodes sont peu versatiles et s'utilisent dans certains cas bien spécifiques.

Dans ce contexte, l'application de la voie d'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques se présente comme une alternative originale et performante aux méthodes conventionnelles. Les fluides supercritiques s'avèrent être d'excellents milieux réactionnels, pour synthétiser et déposer des nanomatériaux de composition, de taille et de morphologie contrôlées, tout en s'affranchissant pour tout ou partie des limitations rencontrées avec les procédés classiques.

## 2. Nanostructure et ingénierie de surfaces en milieux fluides supercritiques

Cette partie est consacrée à l'élaboration des matériaux et aux modifications de surface pouvant être réalisées en utilisant les fluides supercritiques comme milieux réactionnels. L'objectif est de présenter les apports des fluides supercritiques en terme de contrôle de la composition, de la taille et de la morphologie des dépôts par rapport aux méthodes conventionnelles.

Dans un premier temps, les principales caractéristiques et propriétés spécifiques des fluides supercritiques sont succinctement présentées, puis nous exposons la chimie qui est couramment mise en œuvre pour faire de l'ingénierie de surface des matériaux à l'échelle nanométrique.

### 2.1. Généralités sur les fluides supercritiques

Ce paragraphe a pour objectif de familiariser le lecteur avec les fluides supercritiques, en présentant leurs principales caractéristiques. Toutefois, plus de détails sont donnés en Annexe 1.

Les corps purs possèdent trois états de la matière (solide, liquide et gaz) qui peuvent être décrit par l'équation  $f(p, T, V) = 0$  qui relie les variables pression, température et volume molaire. La Figure I-19 représente la projection de l'enveloppe tracée par cette équation à volume constant dans le plan  $(p, T)$ .

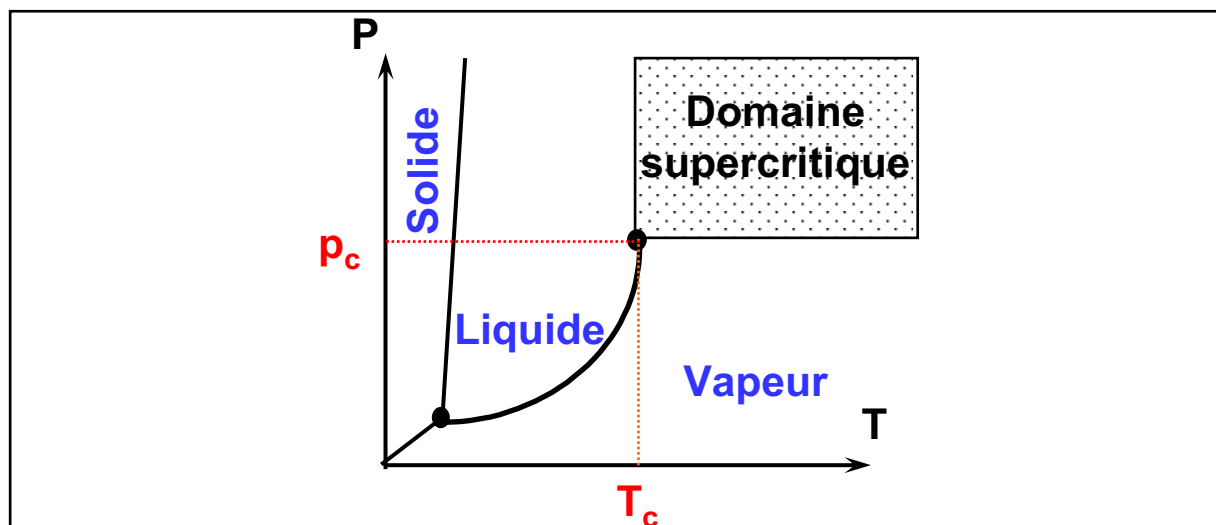


Figure I-19 : Diagramme de phase d'un corps pur dans l'espace  $(p, T)$ .

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non condensable, dont les variables pression et température sont supérieures à celles du point critique ( $p_c$ ,  $T_c$ ). Un tel fluide possède des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz.

De manière plus générale, les grandeurs physico-chimiques des fluides supercritiques (densité, viscosité, coefficients de diffusion,...) sont continûment modulables par de simples variations de pression et/ou de température. Ces propriétés peuvent donc être ajustées de manière continue depuis les propriétés du liquide jusqu'à celles du gaz, en contournant le point critique. Ceci constitue les propriétés spécifiques des fluides supercritiques.

Le CO<sub>2</sub> supercritique est le fluide le plus largement utilisé dans les applications courantes car il possède des coordonnées critiques facilement atteignables ( $T_c = 31,4^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 7,38 \text{ MPa}$ ). Par ailleurs il est peu cher, non toxique et chimiquement stable.

Il est possible de tirer profit des propriétés spécifiques des fluides supercritiques pour synthétiser des nanomatériaux en maîtrisant la chimie et les processus de germination / croissance, à la base du contrôle des caractéristiques des objets élaborés.

Les premiers travaux faisant état de l'utilisation des fluides supercritiques pour la formation de particules remonte à 1879 par Hannay et Hogarth [121] qui détectèrent la formation de « neige » en réalisant l'expansion d'une solution de polymère par du scCO<sub>2</sub>. Depuis, il y a eu un intérêt croissant et de nombreux procédés ont été développés pour synthétiser ou mettre en forme des matériaux. Dans la plupart des cas, l'objectif est d'obtenir des particules de tailles micrométriques ou nanométriques avec une bonne maîtrise de la morphologie et de la distribution en taille, ce qui n'est pas toujours réalisé avec l'utilisation des approches classiques.

Par ailleurs, comme pour les méthodes conventionnelles, la voie d'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques peut également être appliquée à l'ingénierie de surface de matériaux par dépôt d'inorganique ou d'organique ou encore en structurant leur surface.

Nous détaillons dans la suite l'utilisation des fluides supercritiques comme une alternative originale et performante pour permettre l'élaboration de nouveaux matériaux nanostructurés via la synthèse et la déposition de matériaux organiques et inorganiques.

D'une manière générale, la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques est réalisée selon deux approches différentes :

- Une première approche qui met en œuvre des **réactions chimiques** pour l'**élaboration des matériaux**. Le fluide supercritique joue alors le rôle de milieu réactionnel et le contrôle des caractéristiques du matériau élaboré repose sur l'étude de la réactivité chimique et des processus de germination croissance en milieux fluides supercritiques. Cette approche permet d'obtenir de nombreux matériaux (métaux, oxydes, nitrures, composites) dans une gamme de taille allant du micromètre vers le nanomètre avec des morphologies variées.
- Une deuxième approche qui permet la mise en forme des matériaux (taille, morphologie) sans modifier leurs caractéristiques chimiques, via une **transformation physique**. Ce type de procédés est généralement utilisé pour la génération de poudres ou la déposition de films organiques (enrobage, encapsulation, etc.)

Ces deux approches, ainsi que leur applications respectives, sont détaillées ci-après.

## ***2.2. Réactivité chimique et germination / croissance en milieux fluides supercritiques***

Cette première approche est largement étudiée pour l'élaboration de matériaux inorganiques avec des compositions, des tailles et morphologies diverses [122, 123]. Le principe consiste à solubiliser un précurseur dans un milieu supercritique puis à réaliser une réaction chimique qui engendre des processus de germination / croissance au sein du milieu réactionnel. Plusieurs types de réactions chimiques peuvent être réalisées :

- Les réactions hydrothermales dans l'eau sous- et supercritique reposent sur un mécanisme en deux étapes : l'hydrolyse puis la déshydratation d'un précurseur métallique [124]. La mise en œuvre de cette réaction conduit principalement à la formation d'oxydes.
- Les réactions de type sol-gel en milieux fluides supercritiques (CO<sub>2</sub> par exemple) combinent une étape d'hydrolyse puis de condensation [125]. Ces réactions permettent essentiellement l'élaboration d'oxydes.
- Les réactions de thermolyse sont définies par la décomposition thermique d'un précurseur métallique. Selon le milieu réactionnel environnant, il est possible de former des métaux, des oxydes ou des nitrures [126, 127].
- Les réactions d'oxydoréduction de sels métalliques ou de précurseurs métalliques solubilisés dans un fluide supercritique et réduits par ajout d'un réducteur au mélange réactionnel (généralement l'hydrogène) conduisent à l'élaboration de métaux.
- Les réactions de polymérisation en milieu CO<sub>2</sub> supercritique sont basées sur les procédés habituellement utilisés en chimie des polymères en adaptant les monomères, les initiateurs et les tensioactifs à la synthèse dans ce type de milieu réactionnel [128].

L'utilisation des fluides supercritiques permet un contrôle de ces réactions chimiques en ajustant les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel. De plus, il est possible de jouer sur la sursaturation et les phénomènes de germination / croissance. Ainsi, la maîtrise de la cinétique de la réaction chimique mise en œuvre ainsi que des propriétés thermodynamiques du fluide (sursaturation) conduisent à un contrôle des caractéristiques des nanomatériaux élaborés.

Depuis le début des années 90, de nombreuses études ont été réalisées afin d'étudier les potentialités des fluides supercritiques pour la synthèse de nanomatériaux inorganiques et plus récemment (années 2000) pour la modification de surface des matériaux.

Cette période a également permis le développement des connaissances théoriques et l'amélioration de la compréhension des processus qui interviennent lors de la synthèse en milieux fluides supercritiques

Par ailleurs, cet effort de recherche a permis d'augmenter significativement les données disponibles dans la littérature dans le domaine de l'élaboration des nanomatériaux. A titre d'exemple, le Tableau I-4 regroupe un certain nombre de nanomatériaux qui peuvent être synthétisés en milieux fluides supercritiques suivant les différentes réactions chimiques que nous avons abordé précédemment.

A partir de ces cinq réactions chimiques, les milieux fluides supercritique permettent :

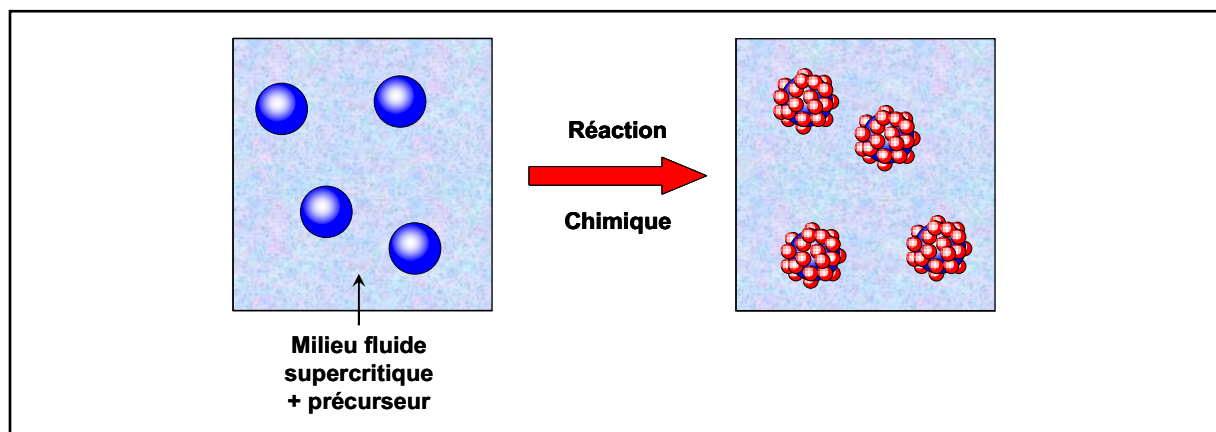
- Le contrôle de la cinétique des réactions chimiques,
- La création de sursaturations élevées qui entraînent une germination rapide dans le milieu et donc une distribution en taille étroite pour les nanomatériaux élaborés,
- Le contrôle des processus de croissance,
- Le contrôle de la taille des nanomatériaux sans utiliser de tensioactifs,
- L'obtention de poudres sèches et non polluées.

**Tableau I-4 :** Exemples de nanomatériaux pouvant être synthétisés en milieux fluides supercritiques à partir des différentes réactions chimiques.

Réaction Chimique	Exemples de composés	Références
<b>Hydrothermale</b>	LiCoO <sub>2</sub>	[129]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[130-132]
	TiO <sub>2</sub>	[130]
	ZnO	
	Ce <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	[133]
NTC	[134,135]	
<b>Sol Gel</b>	TiO <sub>2</sub>	[136]
	SiO <sub>2</sub>	[137,138]
	ZrO <sub>2</sub>	
<b>Thermolyse</b>	TiO <sub>2</sub>	[139]
	MgAlO <sub>4</sub>	[140]
	BaTiO <sub>3</sub>	
	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	[141]
	Cu	[142]
	Cu <sub>2</sub> O	[143]
	Si	[144]
	Ge	[145]
Cu <sub>3</sub> N, Ni <sub>3</sub> N, Fe <sub>4</sub> N, Cr <sub>2</sub> N, Co <sub>2</sub> N	[146]	
<b>Réduction</b>	C	[147-151]
	Ag	[147,151]
	Pd	[148,152]
	Cu	[153]
	CdS	[154]
	ZnS	[150]
	Ir	[150]
	Pt	[155,156]
	NTC	[161]
<b>Polymérisation [157-160]</b>	PS	[162]
	PVP	[163,164]
	PMMA	[165]
	PolyGlycidyl Méthacrylate (PGMA)	[166]
	PolyhydroxyEthyl Methacrylate (PHEMA)	[166]

### 2.2.1. Modification de surface en milieux fluides supercritiques

Comme dans le cas des voies classiques de synthèse, l'élaboration de nanomatériaux par transformation chimique en milieux fluides supercritiques est applicable à l'ingénierie de surface des matériaux par déposition de films (métalliques, composites ou organiques) ou de nanoparticules (nanoparticules supportées) sur des substrats de morphologies et de tailles diverses. Le principe est décrit sur la Figure I-20. Il consiste à solubiliser un précurseur dans un milieu supercritique qui contient les particules à enrober en suspension ou qui est au contact d'un substrat. La transformation chimique du précurseur entraîne la déposition de l'enrobant (métal, oxydes, nitrures, composite, etc.) à la surface du matériau à modifier.



**Figure I-20 :** Principe de la modification de surface utilisant une transformation chimique en milieux fluides supercritiques.

Nous décrivons dans cette partie des exemples de modifications de surface réalisés par transformation chimique d'un précurseur en milieux fluides supercritiques.

#### 2.2.1.1. Modification de surface par déposition de films inorganiques sur des substrats

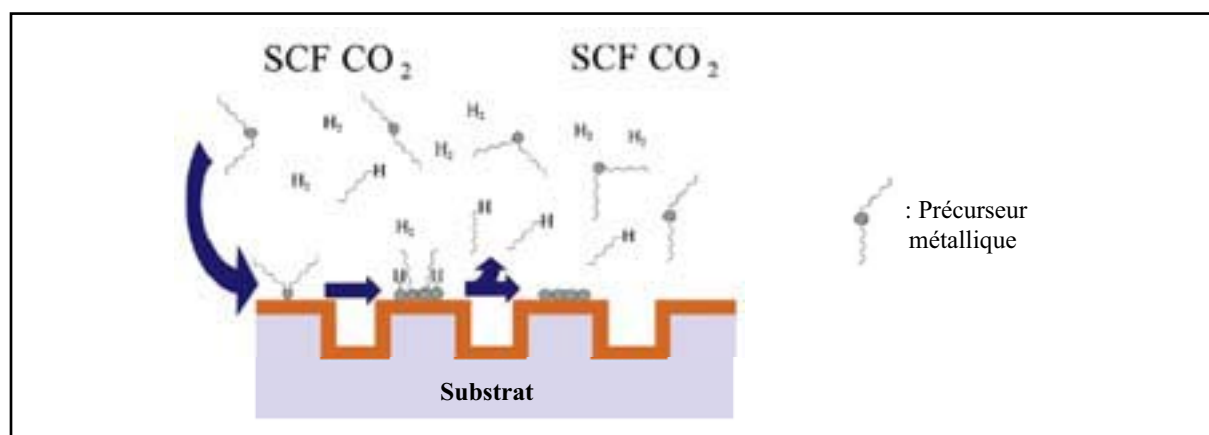
La déposition de films de faible épaisseur sur des substrats est classiquement réalisée par les méthodes conventionnelles comme la CVD ou la PVD, mais nécessite des températures importantes et une forte pression de vapeur en précurseur. Ce dernier est amené sur le substrat chauffé par un flux de gaz vecteur et se décompose pour donner des atomes métalliques à la surface du substrat.



L'intérêt des fluides supercritiques, dont la densité peut être ajustée à des valeurs proches de celles des liquides avec une diffusivité importante, est d'augmenter la quantité de précurseur transportée par le fluide qui remplace le gaz vecteur. De ce fait, le taux de déposition est plus important qu'avec les méthodes classiques.

La déposition de films sur des substrats en milieux fluides supercritiques est principalement réalisée par décomposition thermique d'un précurseur métallique. Le substrat est mis en contact avec un mélange supercritique contenant le précurseur dissout. Le chauffage du substrat engendre la décomposition thermique du précurseur sur la surface, entraînant la formation d'un film.

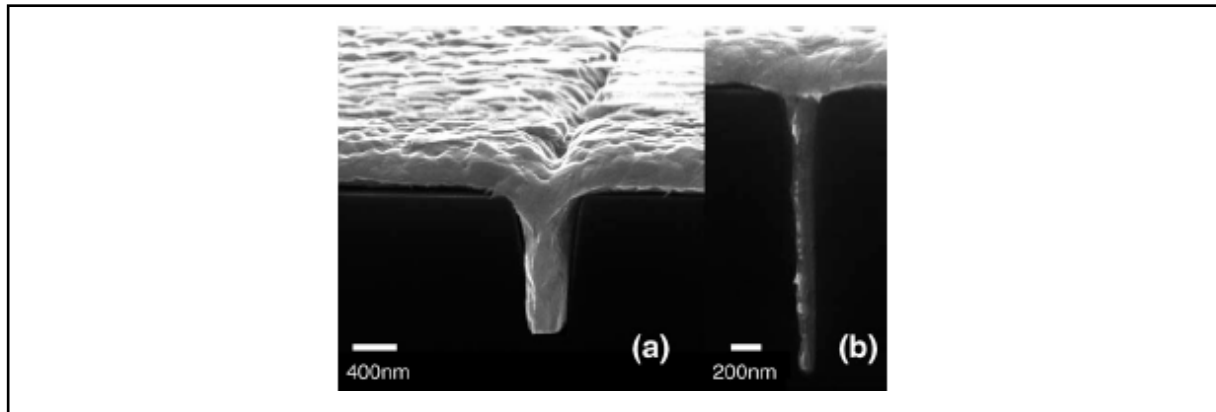
Avec ce procédé, des films d'or [167], de nickel, de cobalt [168], de palladium [169], de platine [170] ou de cuivre ont été déposés sur des substrats de silicium. L'ajout d'hydrogène dans le mélange réactionnel permet d'assister la réaction de thermolyse du précurseur par une réaction de réduction initiée par  $H_2$  [171], ce qui permet d'accélérer la cinétique de déposition et d'obtenir une meilleure pureté du film déposé. Le mécanisme de dépôt, présenté sur la Figure I-21, a par ailleurs été étudié.



**Figure I-21:** Mécanisme du dépôt d'un film de cuivre à partir de la réduction d'un précurseur organométallique dans le  $scCO_2$ , assisté par  $H_2$  [172]. Le précurseur de cuivre s'adsorbe dans un premier temps à la surface du substrat où il est réduit par  $H_2$  pour donner les atomes métalliques.

Les films peuvent être déposés à une vitesse variant de 5 à 35  $nm.min^{-1}$  et sont obtenus pour des températures variant entre 70 et 270°C suivant les métaux à déposer ; l'énergie d'activation apparente de la réaction de dépôt est plus faible que pour les dépositions réalisées en CVD (51,9  $kJ.mol^{-1}$  contre 80  $kJ.mol^{-1}$ ).

Les films de cuivre ont un intérêt particulier pour la fabrication de circuits imprimés et c'est pourquoi de nombreuses études sont réalisées sur leur déposition à partir des fluides supercritiques [173, 174]. Les propriétés des fluides supercritiques permettent de déposer les films à des températures relativement basses par rapport aux méthodes conventionnelles (180°C), et de remplir des sillons (Figure I-22) sur des substrats de compositions chimiques différentes (TiN, Si, SiO<sub>2</sub>, TaN, etc.).

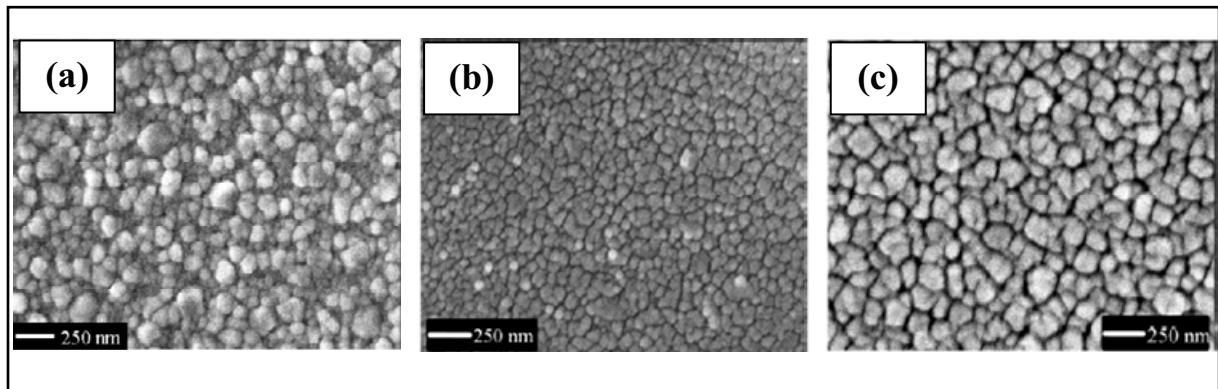


**Figure I-22:** *Déposition de films de cuivre dans les sillons d'un substrat de TiN par Déposition Chimique en Fluides Supercritique (SFCD : Supercritical Fluid Chemical Deposition) à 180°C, 15 MPa [175]. Des sillons d'une largeur de 250 nm sont comblés par du cuivre qui forme un film à la surface.*

De nouvelles méthodes sont développées autour de ce procédé pour augmenter la cinétique de déposition en introduisant des alcools dans le milieu supercritique [176]. Ceci a pour effet d'augmenter la densité du milieu, et donc de pouvoir transporter plus de matière (la solubilité d'un soluté est directement liée à la densité du milieu supercritique). Par ailleurs, les alcools sont susceptibles d'assister la réduction du précurseur en s'oxydant en cétones ou en aldéhydes.

D'autres méthodes sont développées pour abaisser la température de dépôt en catalysant la réaction de réduction du précurseur [177]. En adjoignant un faible pourcentage massique de précurseur de palladium, des films de cuivre ont été synthétisés à 70°C avec une pollution résiduelle en palladium relativement faible (<0,2% atomique).

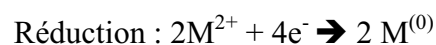
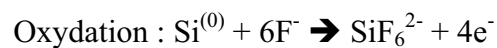
De manière générale, les films obtenus par ces méthodes de synthèse sont nanostructurés, c'est à dire composés de nanoparticules agrégées avec une taille comprise entre 20 et 200 nm (Figure I-23).



**Figure I-23:** Cliché de microscopie électronique à balayage réalisé sur des films métalliques déposés par réduction d'un précurseur métallique en milieu  $CO_2 + H_2$  supercritique. (a) Cuivre (250°C, 20 MPa), (b) cobalt (300°C, 26MPa), (c) nickel (180°C, 22MPa).

Les films déposés par ce type de procédé sont principalement des films métalliques. Toutefois, d'autres types de matériaux peuvent être déposés de la même manière comme des oxydes ( $Al_2O_3$  [178],  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$  [179]) ou des semi-conducteurs (InP [180]).

Enfin, un procédé original (SFID : Supercritical Fluid Immersion Deposition) a été développé pour déposer sélectivement des films métalliques (Cu, Pd) à la surface de substrats en silicium [181]. Le principe repose sur l'oxydation du substrat en silicium par l'acide fluorhydrique (HF) pour former des complexes surfaciques ( $SiF_6^{2-}$ ) dont la formation entraîne la libération de quatre électrons. La surface ainsi activée est mise en contact avec un fluide supercritique contenant un précurseur métallique ( $ML_2$ ). Ce dernier vient se réduire à la surface du silicium activé pour former le film métallique selon l'équation :



L'intérêt est de pouvoir réaliser la déposition à basse température (25°C) en favorisant le transport du précurseur métallique jusqu'au substrat de silicium via l'utilisation des fluides supercritiques. Toutefois, cette approche est limitée à des substrats en silicium.

### **2.2.1.2. Modification de surface par déposition de films inorganiques sur des particules**

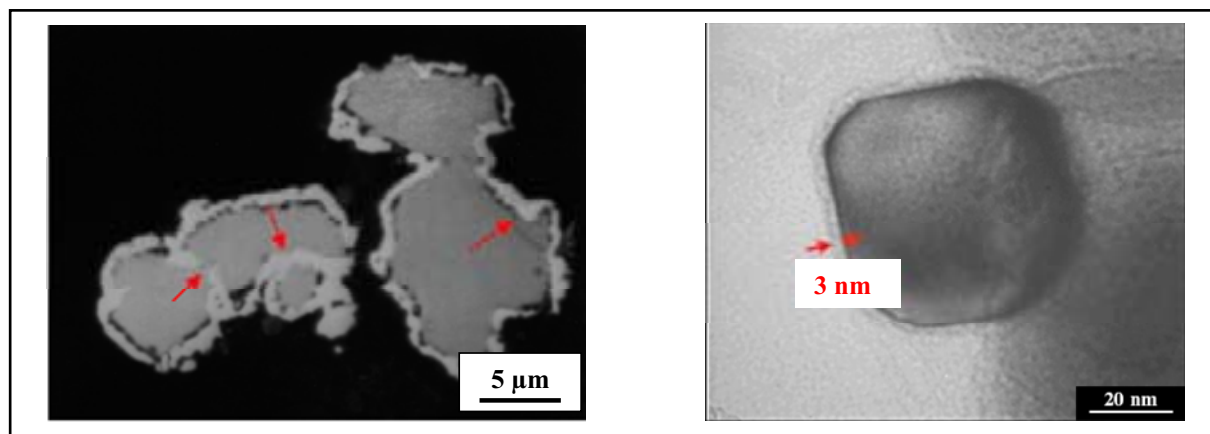
L'idée de pouvoir déposer des films à la surface de substrats ayant des morphologies variées peut être appliquée à l'élaboration de particules d'architecture cœur-écorce.

Ainsi, en réalisant des synthèses en plusieurs étapes en eau supercritique, des particules d'oxyde de fer enrobées par du nickel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ni}$ ) ont été synthétisées de manière continue par voie hydrothermale entre 300 et 380°C [182]. De la même manière des particules d'architecture cœur-écorce de différents oxydes peuvent être élaborées : nanoparticules de ZnO enrobées par  $\text{TiO}_2$  ( $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$  / 400°C, 35 MPa) [183].

La synthèse par réduction en microémulsion peut également être mise en œuvre pour obtenir des nanoparticules composites et/ou d'architecture cœur-écorce. Deux émulsions d'eau dans le  $\text{scCO}_2$  contenant pour l'une un mélange de nitrate de zinc et de nitrate de cadmium et pour l'autre un réducteur ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) sont mélangées et agitées ce qui entraîne la réduction des précurseurs et la formation de nanoparticules de  $\text{ZnS}@\text{CdS}$  d'environ 5 nm [184].

En utilisant la thermolyse d'un précurseur de cuivre dans un milieu  $\text{CO}_2$  / éthanol supercritique contenant les particules de coeur, des particules d'architecture cœur-écorce nickel / cuivre ( $\text{Ni}@\text{Cu}$ ) et samarium cobalt / cuivre ( $\text{SmCo}_5@\text{Cu}$ ) ont été synthétisées pour des températures allant de 180 à 200°C à 15MPa [185, 186]. L'épaisseur de l'écorce est d'environ 1  $\mu\text{m}$  (Figure A-I-24).

Le même type de procédé a été utilisé pour enrober des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  par une coque d'alumine en décomposant l'hexafluoroacétylacétonate d'aluminium dans un mélange  $\text{CO}_2$  / éthanol supercritique à 170°C et 20 MPa [187]. L'épaisseur déposée est d'environ 3 nm (Figure I-24).



**Figure I-24** : *A gauche : vue en coupe de cristaux de samarium cobalt (5-10 $\mu$ m) recouverts d'une couche de cuivre [185], à droite : nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> (50nm) enrobées par une couche d'alumine de 3 nm en milieu CO<sub>2</sub> / éthanol (80/20 molaire) supercritique.*

Ce type de matériaux peut être également obtenu en réduisant conjointement des précurseurs métalliques. Ainsi, des nanoparticules d'argent enrobées par du palladium (Ag@Pd) ont été synthétisées à basse température (40°C, 15MPa) en réduisant des précurseurs d'argent et de palladium par BH<sub>3</sub>:NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en milieu CO<sub>2</sub> supercritique [147].

L'obtention de matériaux dont le cœur et l'écorce sont de la même nature mais avec des organisations structurales différentes est également possible en milieu CO<sub>2</sub> supercritique. Des sphères de carbone amorphes recouvertes de graphite ont été synthétisées en utilisant le CO<sub>2</sub> comme source de carbone et en réduisant ce dernier en présence de lithium métallique à T = 650°C et P = 100MPa. Par ailleurs, en faisant varier les conditions expérimentales, des nanotubes de carbone ont également pu être obtenus par cette méthode [188].

### 2.2.1.3. Nanoparticules supportées

Comme nous l'avons montré précédemment, la synthèse de nanoparticules supportées présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications comme la catalyse.

Les fluides supercritiques sont une alternative intéressante pour la déposition de nanoparticules métalliques sur des substrats de forme et de taille diverses, dans la mesure où les limitations rencontrées par les méthodes conventionnelles, comme l'utilisation d'agents de couplage pour fonctionnaliser les surfaces à modifier, peuvent être contournées.

On peut distinguer deux types de nanoparticules supportées :

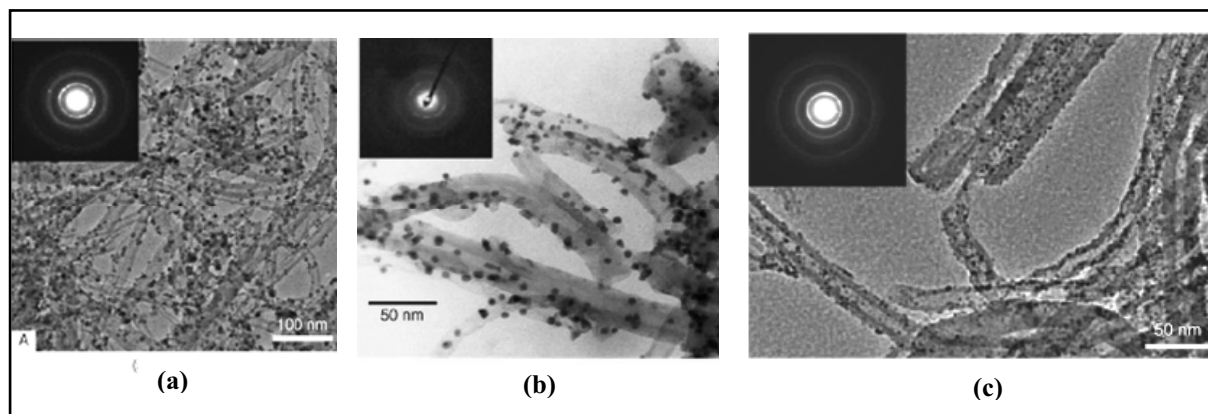
- Les nanoparticules insérées dans un édifice (substrats mésoporeux, matrices polymères), qui nécessitent une première étape d'imprégnation du support avec un précurseur, puis une étape de réduction.
- Les nanoparticules déposées à la surface de particules de morphologie et de taille diverses, obtenues par réduction ou thermolyse d'un précurseur en milieux fluides supercritiques,

Nous ne traiterons que les exemples relatifs à ce deuxième point

La déposition de nanoparticules sur des supports repose sur la mise en suspension dans le milieu réactionnel des objets à décorer. La réduction contrôlée d'un précurseur placé dans le milieu conduit à l'obtention de nanoparticules métalliques déposées à la surface des matériaux.

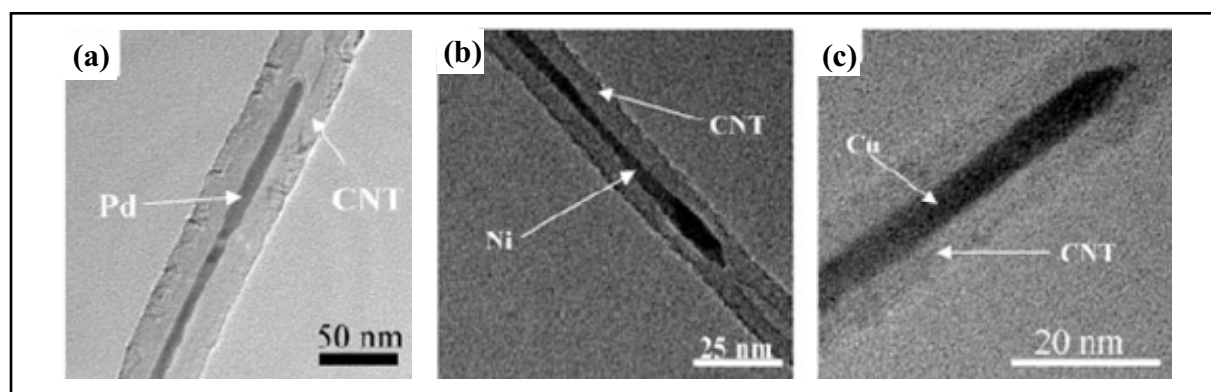
Ce procédé a été utilisé pour décorer des nanofils de silice (diamètre = 150 nm) par des nanoparticules de cuivre et de palladium (2-50 nm) [189]. Les nanofils, préalablement synthétisés, ont été placés dans un milieu  $scCO_2$  contenant un précurseur métallique dissout (hexafluoroacétylacétonate de cuivre ou de palladium), qui est ensuite réduit par  $H_2$  à  $80^\circ C$ , 15 MPa pour obtenir les nanoparticules de palladium et à  $250^\circ C$ , 15 MPa pour les nanoparticules de cuivre. Le palladium est plus facile à obtenir car il autocatalyse sa réaction de réduction.

Les autres supports principalement utilisés pour ce type de décoration sont les nanotubes de carbone. De nombreux travaux peuvent être trouvés dans la littérature sur la décoration de ce type de substrat par des nanoparticules de métaux nobles comme le palladium [190, 191], le rhodium [192], le platine ou le ruthénium [193]. Les précurseurs sont réduits dans un mélange supercritique  $CO_2 + H_2$  pour des températures allant de  $80$  à  $200^\circ C$  et des pressions variant entre 10 et 20 MPa. Les tailles des nanoparticules déposées sont comprises entre 2 et 10 nm (Figure I-25).



**Figure I-25 :** *Nanotubes de carbone décorés par des nanoparticules de métaux nobles. (a) ruthénium, (b) palladium, (c) rhodium [192].*

Enfin, il est possible d'utiliser les propriétés spécifiques des fluides supercritiques (transport de matière et faible viscosité) pour déposer les métaux à l'intérieur des NTC. En faisant varier les conditions de concentration en précurseur, température, pression ou quantité de réducteur ( $H_2$ ), les NTC peuvent être soit décorés par des nanoparticules métalliques en surface, soit remplis avec ces mêmes métaux. Ceci conduit à l'obtention de nanofils métalliques synthétisés à l'intérieur des NTC [194]. Ce procédé a été appliqué avec plusieurs métaux (cuivre, nickel ou palladium) (Figure I-26).



**Figure I-26 :** *Clichés de microscopie électronique à transmission de nanofils métalliques insérés dans des nanotubes de carbone. (a) palladium, (b) nickel, (c) cuivre [194].*

### 2.2.2. Conclusion

Les méthodes d'élaboration et de modification de surface de matériaux en milieux fluides supercritiques se positionnent donc comme des alternatives intéressantes par rapport aux méthodes « classiques ».

En premier lieu, ces méthodes permettent d'obtenir une gamme de matériaux plus large que les méthodes conventionnelles, en améliorant le contrôle de la distribution en taille des objets synthétisés, notamment grâce aux propriétés spécifiques des fluides supercritiques, permettant des cinétiques de germination élevées favorables à la formation de germes équivalents au sein du milieu réactionnel.

Par ailleurs, ces méthodes ne nécessitent pas l'emploi de stabilisants pour la synthèse, contrairement aux procédés classiques en voie humide, et les matériaux peuvent être récupérés sous forme de poudres sèches. Ceci élimine les étapes fastidieuses de post-traitements des produits élaborés. De la même manière, il n'est pas nécessaire de fonctionnaliser préalablement les surfaces à modifier. Enfin, l'utilisation des fluides supercritiques comme milieux réactionnels permet de se positionner dans une politique de développement durable.

Un des objectifs de ce travail de thèse est de réaliser la décoration de la surface des matériaux par des nanoparticules (nanoparticules supportées) en milieux fluides supercritiques. Comme nous l'avons décrit précédemment, les différentes réactions chimiques utilisées pour l'élaboration en milieux fluides supercritiques permettent la déposition de nombreux matériaux. Toutefois, quatre points importants restent à étudier pour contrôler parfaitement la nano ingénierie de surface en milieux fluides supercritiques :

- La taille des nanoparticules déposées,
- La morphologie des objets déposés,
- Le taux de couverture en nanoparticules,
- La détermination d'un mécanisme de dépôt (germination / croissance homogène ou hétérogène ?)

Enfin, l'obtention de certains nanomatériaux inorganiques requière encore des températures relativement élevées pour la décoration des matériaux ( $180^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$ ). Ceci peut être un frein à la modification de surface de matériaux sensibles pour des applications biomédicales pas exemple.



### **2.3. Mise en forme et enrobage de matériaux par transformations physiques en milieux fluides supercritiques**

Les procédés basés sur une transformation physique permettent principalement la mise en forme des matériaux. Leur champ d'application est majoritairement orienté vers les matériaux organiques, afin de microniser des principes actifs ou d'en réaliser l'enrobage en formant des matériaux d'architecture cœur-écorce.

En effet, l'enrobage ou l'encapsulation de principes actifs présente un grand intérêt pour les industries de la pharmacie, de la cosmétique ou de l'agroalimentaire. Des propriétés physiques, chimiques ou biologiques spécifiques peuvent être obtenues pour des particules enrobées dans un film. Ainsi, la fluidité, le taux de dissolution, la dispersion, la réactivité chimique, l'efficacité biologique ou encore le caractère hydrophile des particules peuvent être adaptés pour une grande variété d'applications.

Les techniques conventionnelles utilisées pour l'encapsulation comme l'évaporation d'émulsion, la séparation de phases ou la pulvérisation requièrent de grandes quantités de solvants organiques, de tensioactifs et d'autres additifs qui conduisent à l'émission de composés organiques volatiles et à d'autres déchets. Les autres inconvénients de ces techniques sont une faible efficacité d'encapsulation et des post-traitements, généralement indispensables, comme le séchage à contre courant ou le tamisage. En outre, les résidus toxiques contenus dans les produits finis, ainsi que les conditions de pH et de température requises pour ces enrobages, sont des facteurs critiques afin de conserver intacte la structure du cœur pour des molécules thermosensibles utilisées dans certaines applications comme la pharmacie.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs procédés utilisant les fluides supercritiques, et principalement le scCO<sub>2</sub>, se sont développés. Ils permettent de s'affranchir de la plupart des inconvénients cités précédemment et présentent des avantages spécifiques importants [195]. Ces procédés sont généralement classés en trois familles, selon la manière dont est utilisé le fluide supercritique :

- Comme **solvant** : le RESS (Expansion Rapide d'une Solution Supercritique),
- Comme **antisolvant** : Le SAS (AntiSolvant Supercritique) et ses procédés dérivés,
- Comme **soluté** : le PGSS (Particules à partir d'une Solution Saturée en Gaz).

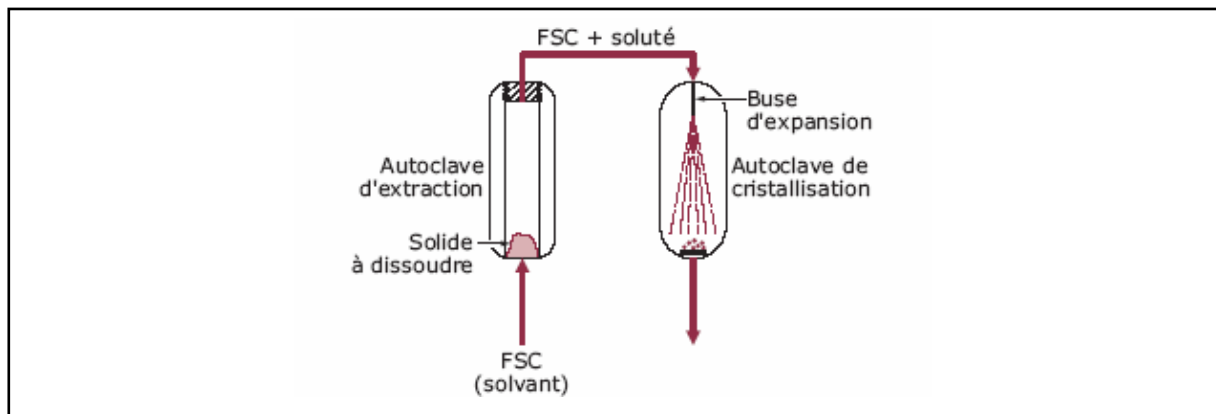
Ces procédés permettent :

- La mise en forme de matériaux dont l'obtention de poudres ultra fines, avec une distribution en taille étroite,
- L'enrobage de particules ou encore la déposition de films organiques,
- Le contrôle du polymorphisme, pour l'élaboration de matériaux complexes possédant plusieurs formes polymorphiques.

### 2.3.1. Principes des procédés utilisant une transformation physique

#### 2.3.1.1. Le R.E.S.S (Rapid Expansion of a Supercritical Solution)

Le procédé R.E.S.S, qui consiste en une dissolution – recristallisation, est couramment utilisé afin d'obtenir des poudres micro- ou nanométriques [196]. Le solide à mettre en forme est tout d'abord dissout dans le milieu supercritique, puis recristallisé grâce à une brusque détente vers une chambre à basse pression (Figure I-27). La forte chute de pression, accompagnée d'une chute de température, provoque la sursaturation et la précipitation des cristaux. On peut alors former de très petites particules, des fibres ou des films (si le jet est dirigé vers une surface).



**Figure I-27** : Schéma de principe du procédé RESS.

La morphologie des matériaux obtenus dépend des paramètres du procédé R.E.S.S [197] :

- Une augmentation de la température avant l'étape de détente entraîne une augmentation de la taille des particules formées,
- Une augmentation de la variation de pression entraîne une diminution de la taille des particules,

- Les dimensions du récipient d'expansion et la géométrie de la buse jouent un rôle important sur la morphologie des produits obtenus [198].

Bien que les premières recherches utilisant ce procédé concernaient l'obtention de petites particules, les publications les plus récentes traitent de l'obtention de microcapsules qui enrobent une substance active, en mélangeant les composés au cours du procédé.

Néanmoins, le procédé RESS présente un inconvénient majeur puisque de nombreuses molécules n'ont qu'une faible solubilité dans les fluides supercritiques. Pour pallier cela, la solution la plus couramment utilisée est d'adjoindre un cosolvant en faible proportion (1-5%) au milieu supercritique. Ceci permet d'augmenter significativement la solubilité de certains composés.

Une variante intéressante du procédé R.E.S.S consiste à réaliser la pulvérisation rapide d'une solution supercritique dans un liquide. Ce procédé nommé RESOLV permet notamment de coupler les avantages du R.E.S.S à des méthodes chimiques pour obtenir des matériaux inorganiques. En utilisant le RESOLV dans une solution contenant un réducteur, on peut microniser un précurseur qui est ensuite réduit dans la solution pour former des nanoparticules inorganiques.

### **2.3.1.2. Les procédés antisolvants**

Quand le soluté est peu soluble voire insoluble dans le milieu supercritique, celui-ci peut jouer le rôle d'antisolvant. Ce type de procédés est particulièrement adapté pour des molécules connues pour leur très faible solubilité dans les milieux supercritiques (sucres, protéines, polymères). Outre le composé à étudier et le fluide supercritique, un troisième composé intervient : le solvant. Ce dernier doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Etre un bon solvant du composé,
- Avoir une bonne compatibilité avec l'antisolvant (idéalement ils doivent être complètement miscibles)
- Persister le moins possible dans le solide cristallisé en fin de procédé.

Lors de la mise en contact de la solution (solvant + soluté) avec l'antisolvant supercritique, celui-ci se dissout dans la phase, diminuant sa densité et son pouvoir de solvation. Simultanément, le solvant s'évapore dans la phase supercritique, augmentant la concentration

du soluté. Ce processus entraîne la sursaturation du soluté qui conduit à sa précipitation. Dans la pratique, deux modes opératoires sont rencontrés : un mode discontinu (mode fermé) et un mode semi-continu.

Il existe quatre principaux types de procédés anti-solvants :

- **S.A.S** (Supercritical AntiSolvent),
  - **P.C.A** (Précipitation with Compressed Antisolvant),
  - **A.S.E.S** (Aerosol Solvent Extraction System),
  - **S.E.D.S** (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids),
- } Mode discontinu  
} Modes semi-continus

### Le procédé S.A.S (Supercritical Antisolvent)

Le fluide supercritique est injecté dans un récipient sous pression contenant la solution (Figure I-28). La cellule de précipitation (1) est tout d'abord partiellement remplie avec la solution, tandis que le fluide supercritique (2) est pompé à la pression désirée puis introduit dans le réacteur. Le débit d'injection du fluide supercritique est dans ce cas un paramètre crucial car ce dernier provoque une expansion volumique de la solution conduisant à la sursaturation et à la formation des germes. Une fois les particules formées, le solvant en excès est éliminé par un balayage continu sous un flux de fluide supercritique via une vanne de purge (3).

Dans ce mode de réalisation, la pression croît continûment lors de l'injection du fluide supercritique, induisant une sursaturation progressive et non contrôlée et donc une distribution en taille élargie.

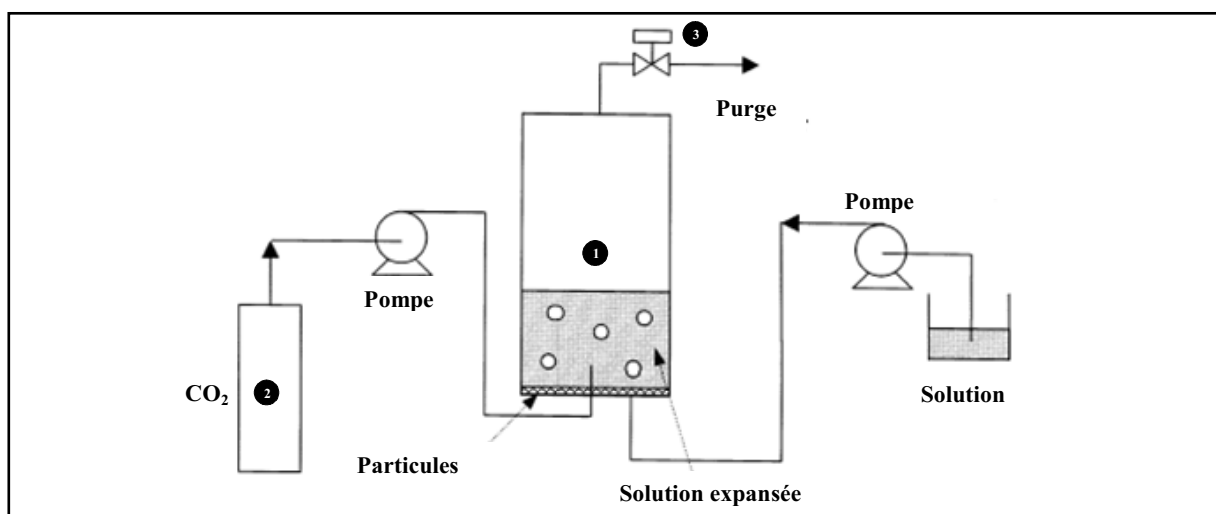


Figure I-28 : Schéma de principe du procédé S.A.S.

### Le procédé P.C.A (Precipitation with Compressed Antisolvent)

Dans ce procédé, c'est cette fois-ci la solution contenant la substance dissoute qui est dispersée dans un autoclave ou l'antisolvant a été préalablement pressurisé (Figure I-29). Cette pulvérisation entraîne la formation de gouttelettes de solution de taille homogène dans lesquelles l'antisolvant se dissout très rapidement. La sursaturation est donc immédiate, contrairement au SAS et permet l'obtention de particules homogènes en taille.

Ce procédé permet généralement d'obtenir des particules de plus petite taille que celles obtenues avec le procédé SAS. En effet, en diminuant la taille des gouttelettes de solution pulvérisées au sein du fluide supercritique à l'aide d'une buse, on peut diminuer la taille des particules formées. Ainsi, seul le soluté contenu dans la gouttelette va précipiter et former une particule. De ce fait, plus la gouttelette est petite, plus les particules seront petites.

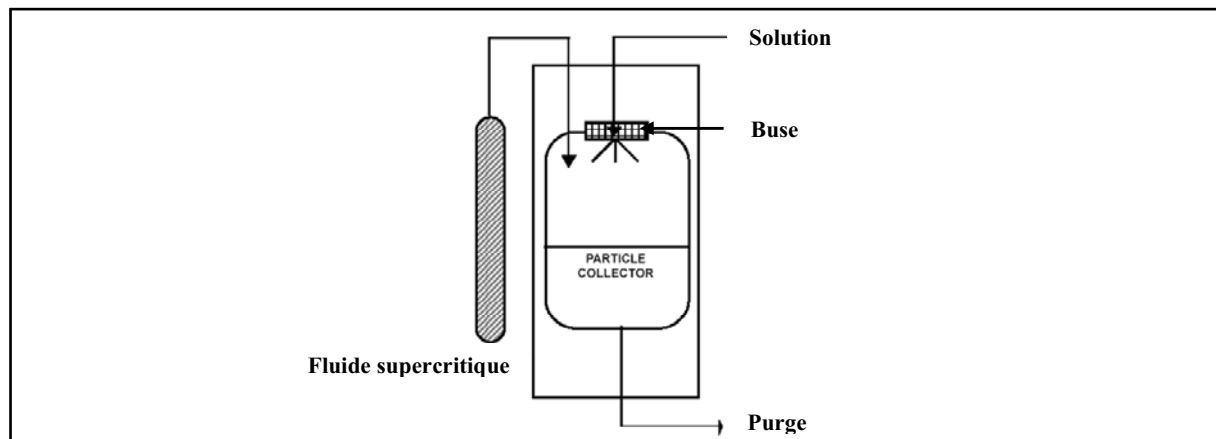


Figure I-29 : Schéma de principe du procédé P.C.A.

### Le procédé A.S.E.S (Aerosol Solvent Extraction System)

Ce procédé est l'optimisation du procédé P.C.A en vue d'applications industrielles. Le procédé reste strictement le même avec le chargement du réacteur avec l'antisolvant (1) puis l'injection au travers d'une buse (2) de la solution (solvant + soluté) dans l'antisolvant. Toutefois, le mélange antisolvant / solvant est cette fois-ci récupéré à la sortie de la cellule de précipitation et passe dans une cellule basse pression (3) permettant la séparation des phases (Figure I-30). Le fluide supercritique ainsi que le solvant peuvent donc être « recyclés » et l'antisolvant circule cette fois-ci en continu au travers du montage. Une fois qu'une quantité suffisante de particules a été collectée, l'injection de la solution liquide est stoppée et un flux d'antisolvant passe au travers de la cellule pour éliminer les résidus de solvant. Enfin, après dépressurisation, les particules sont récupérées dans l'enceinte de précipitation

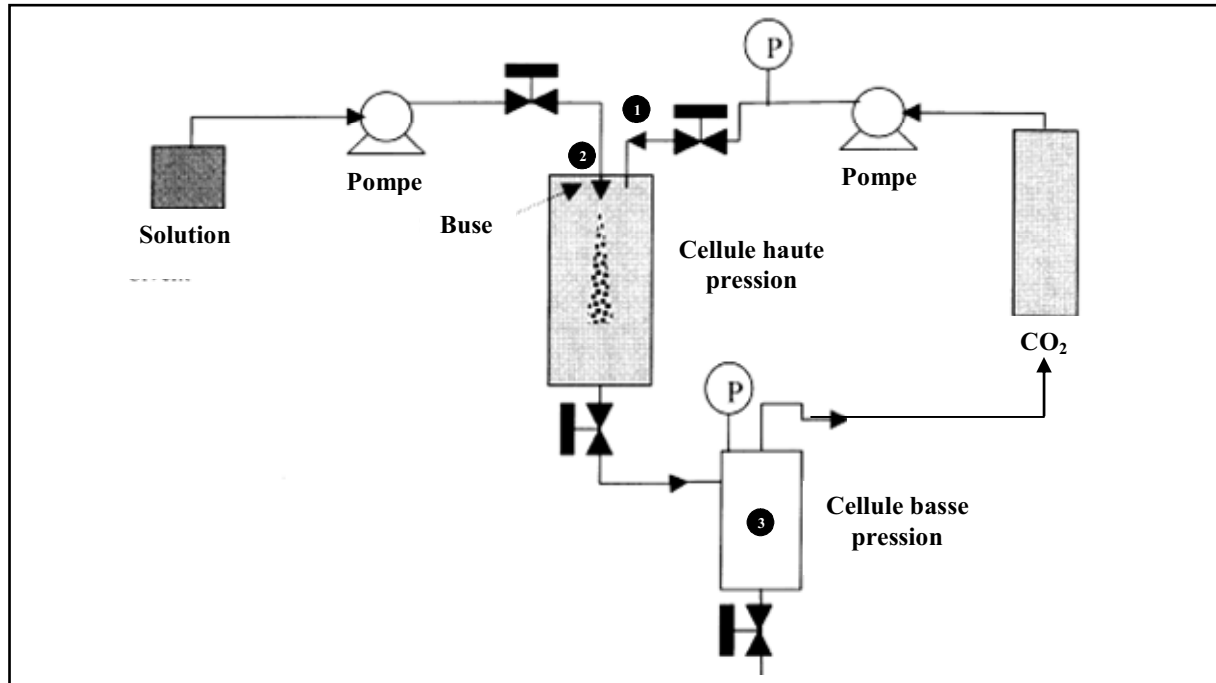
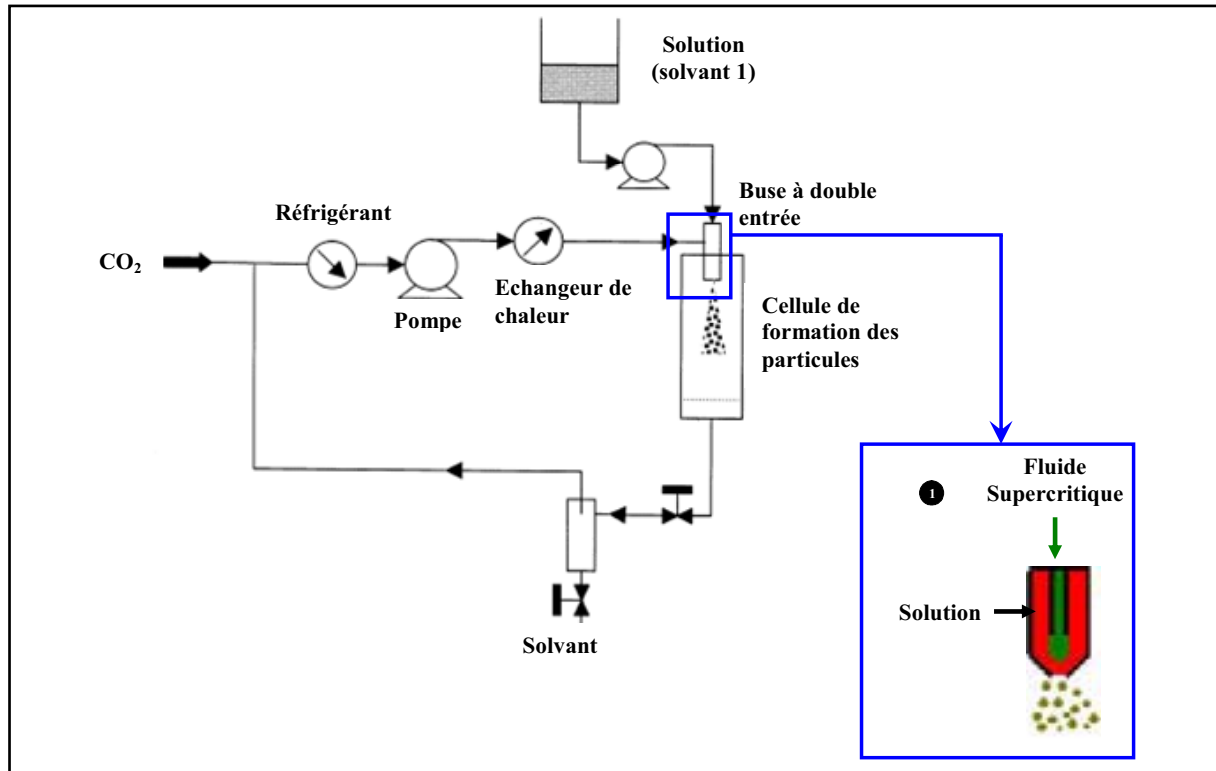


Figure I-30 : Equipement du procédé A.S.E.S.

### Le procédé S.E.D.S (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids)

Ce quatrième procédé fût développé afin d'obtenir des gouttelettes de plus petites tailles et d'améliorer le mélange entre la solution et le fluide supercritique pour accroître le taux de transfert. En effet, dans ce procédé (Figure I-31), le fluide supercritique est utilisé à la fois pour ces propriétés chimiques, mais également en tant que produit améliorant la pulvérisation via un effet mécanique. Une buse coaxiale à double entrée (1) permet d'introduire ensemble le fluide supercritique et la solution dans une cellule où se forment les particules et dans laquelle on peut contrôler la pression et la température. La grande vitesse d'entrée du fluide supercritique permet de disperser la solution en fines gouttelettes. En outre, on peut contrôler les conditions de manière à ce que le fluide supercritique puisse extraire le solvant de la solution au moment où ils se rencontrent. Les particules formées sont récupérées dans un filtre en fond de cellule, tandis que le mélange fluide supercritique / solvant est séparé dans une cellule basse pression, ce qui permet de les réutiliser séparément.

Un perfectionnement de ce procédé a conduit à intégrer un système d'ondes sonores au niveau de la buse pour obtenir des gouttelettes de taille encore plus réduite.



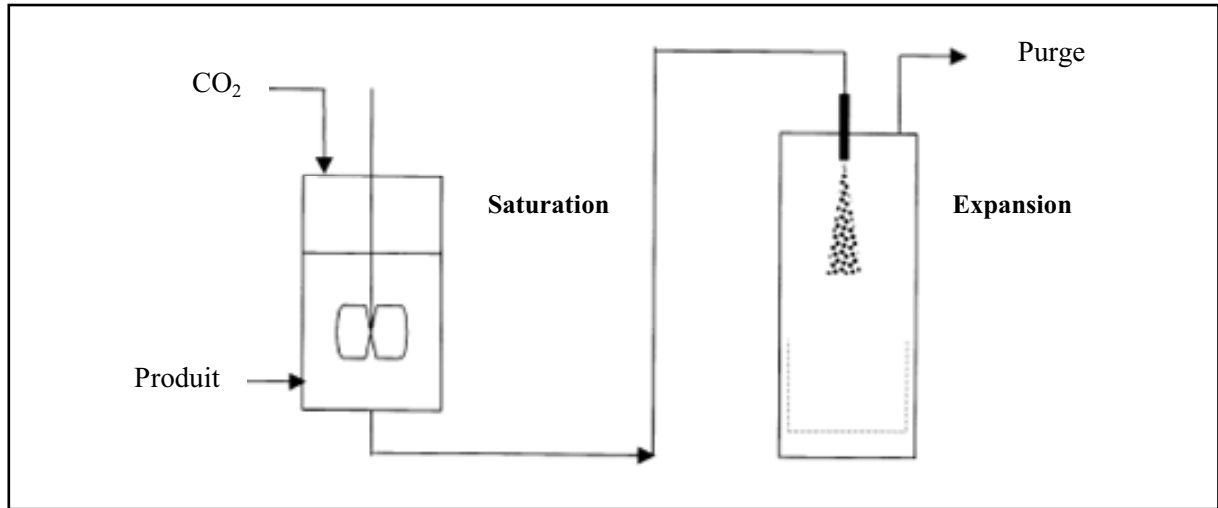
**Figure I-31 :** Principe du procédé S.E.D.S.

De manière générale, les procédés antisolvants permettent de synthétiser des particules micro- et nanométriques pour des composés qui sont difficilement solubles dans les fluides supercritiques ou qui sont sensibles au cisaillement comme les protéines ou les peptides. D'autre part, l'addition d'un autre soluté à la solution initiale permet d'engendrer des particules d'architecture cœur-écorce de manière à protéger une substance active par exemple.

### 2.3.1.3. Le P.G.S.S (Particles from Gas Saturated Solutions)

La solubilité des gaz dans les liquides et les solides est beaucoup plus importante que celles des liquides et des solides dans les gaz. C'est à partir de ce constat qu'a été développé le procédé P.G.S.S, dans lequel le fluide supercritique joue cette fois-ci le rôle de soluté (Figure I-32). Le procédé consiste à solubiliser une quantité importante de fluide supercritique dans une substance fondue ou dissoute dans un solvant, entraînant la formation d'une solution saturée en gaz. Cette dernière est alors expansée au travers d'une buse dans une chambre de pulvérisation, ce qui forme des particules solides ou des gouttelettes.

L'effet conjugué du refroidissement du mélange ainsi que l'expansion de volume du gaz fait précipiter la substance. Les particules sont alors collectées dans le réacteur après dépressurisation et le fluide supercritique peut être réutilisé.



**Figure I-32** : Schéma de principe du procédé P.G.S.S.

Ce procédé permet la mise en forme de nombreux composés qui ne sont pas solubles dans les fluides supercritiques, en particulier les polymères. En effet, il est possible de solubiliser jusqu'à 40% en masse d'un fluide supercritique comme le scCO<sub>2</sub> dans les polymères. Par ailleurs, ce dernier gonfle les polymères, et abaisse leur température de fusion et de transition vitreuse, ce qui diminue la viscosité du mélange et facilite le transport de ces solutions [199]. Enfin, ce procédé peut être adapté à la synthèse de microparticules composites en plaçant des particules en suspension dans la solution saturée, avant l'expansion.

D'autres procédés existent, mais ils s'inspirent le plus souvent de ceux décrit précédemment. On retrouve ainsi dans la littérature des procédés dérivés du R.E.S.S ou du G.A.S.



### **2.3.2. Elaboration de nanomatériaux**

Les procédés utilisant les transformations physiques sont majoritairement dédiés à la mise en forme de matériaux organiques et à leur micronisation. De nombreux domaines sont concernés par ces techniques qui permettent de diminuer la taille de matériaux sensibles comme les produits pharmaceutiques, les biopolymères ou les explosifs.

Plusieurs publications peuvent être trouvées dans la littérature regroupant l'ensemble des molécules qui peuvent être mises en forme en utilisant les procédés à transformations physiques [200-203]. Nous n'exposons donc ici que quelques exemples significatifs.

#### **Mise en forme de polymères**

L'utilisation des fluides supercritiques pour la production de micro- et de nanoparticules de polymère permet d'amener des solutions alternatives aux différents problèmes rencontrés avec les techniques traditionnelles de synthèse. Par exemple, les caractéristiques mécaniques des polymères ne permettent pas d'obtenir des distributions en taille étroites avec des procédés de réduction de taille comme le broyage. D'autre part, l'affinité des polymères avec les solvants organiques rend difficile l'extraction totale de ces derniers en fin de synthèse, pour les procédés basés sur l'évaporation du solvant. Ceci est d'autant plus vrai dans les applications pharmaceutiques où les réglementations sont extrêmement strictes en terme de quantité résiduelle de solvant dans les produits.

Le procédé R.E.S.S a été le premier procédé « supercritique » à être mis en œuvre pour l'obtention de particules polymères. Dès la fin des années 80, des études sont menées sur la synthèse de microparticules de polypropylène, de polyméthacrylate de méthyl [204] ou de polystyrène [205] dans des fluides supercritiques comme le pentane ou le propane. A partir des années 90, ce procédé s'est étendu aux polymères biocompatibles, pour des applications pharmaceutiques comme les polymères dérivés de l'acide lactique (PLA : Poly Lactic Acid) [206], les polysaccharides [207] ou la polycaprolactone (PCL) [208]. Les particules formées présentent des tailles comprises entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  et sont synthétisées en utilisant le  $\text{scCO}_2$  comme fluide supercritique, à des températures variant de 60 à 80°C pour 15 à 25 MPa.

L'amélioration du procédé R.E.S.S en terme de diminution de la taille des particules formées est le procédé RESOLV. Il consiste à expander le milieu supercritique dans une solution liquide, qui inhibe la croissance des particules et permet de limiter leur taille. En utilisant ce procédé, des nanoparticules de polymères fluorés d'environ 40 nm ont pu être formées [209].

La faible solubilité des polymères dans les fluides supercritiques a amené les chercheurs à utiliser les procédés antisolvants comme le S.A.S ou le P.G.S.S. Ces procédés permettent d'élargir la gamme de polymères que l'on peut microniser. En utilisant des solvants dans lesquels les polymères sont solubles comme le DMSO ou le dichlorométhane, couplés à l'utilisation du scCO<sub>2</sub> comme antisolvant, des microparticules de polymères hydrocarbonés et/ou biocompatibles peuvent être formées (PLA [210], Polyéthylène Glycol [211]). En contrôlant la taille de la buse d'injection de la solution dans le fluide supercritique, on peut alors contrôler la taille des nanoparticules formées, avec une faible distribution.

Le procédé le plus adapté à la synthèse de particules de polymères reste toutefois le PGSS avec la formation de particules microparticules de polyéthylène glycol [212], de polyéthylène [213], de polyesters [214] ou de polycaprolactone [215].

Les nanoparticules de polymère pur ne sont pas en elles-mêmes des matériaux intéressants, l'idée est plutôt de protéger des molécules actives avec ces polymères, en fabricant des nanoparticules d'architecture cœur-écorce. Ceci sera abordé dans le paragraphe suivant.

### **Micronisation de composés organiques**

Les procédés utilisant les fluides supercritiques sont majoritairement étudiés pour la micronisation de molécules actives, en particulier pour l'industrie pharmaceutique. L'efficacité des composés est en effet accrue lorsque la taille des particules diminue. De nombreuses molécules ont ainsi été micronisées en utilisant le R.E.S.S, comme l'aspirine [216], le cholestérol [217], la griséofulvine [218] qui est une molécule antifongique ou l'ibuprofène [219].

Toutefois, le procédé R.E.S.S n'est pas adapté à toutes les molécules dans la mesure où elles doivent être solubles dans un milieu supercritique et ne doivent pas être dénaturées par la brusque décompression réalisée. C'est pourquoi les procédés antisolvants sont également très utilisés dans la mise en forme de molécules organiques. On notera la synthèse de particules d'insuline (5 – 300 nm) ou de  $\beta$ -carotène (2 – 10  $\mu$ m) avec le procédé S.A.S. [220, 221], ou d'antibiotiques comme l'amoxicilline (200 – 800 nm) ou la céphalosporine (200 – 500 nm) avec le procédé A.S.E.S [222, 223]. Le rôle du solvant initial joue particulièrement sur la morphologie et la taille des particules obtenues ainsi que sur leur mode de cristallisation, depuis l'aspect sphérique amorphe, jusqu'à la formation de fibres cristallines.

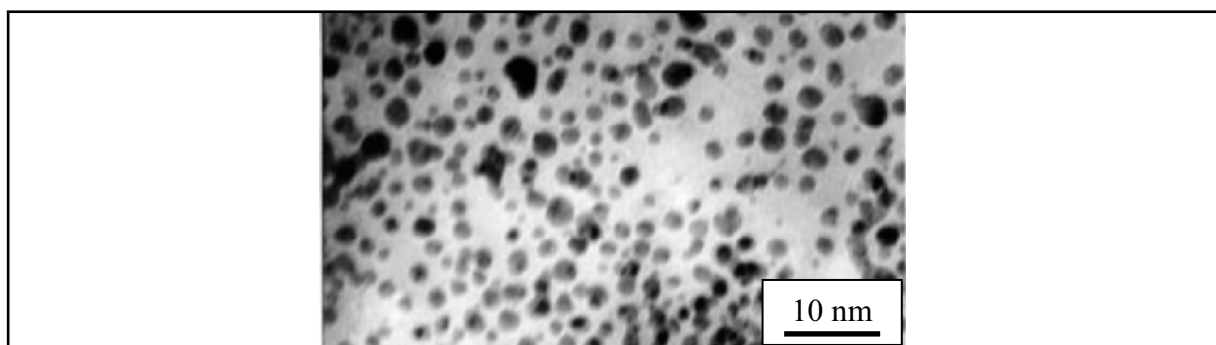
Enfin, les procédés antisolvants sont très étudiés pour la mise en forme des molécules énergétiques, dont les propriétés détoniques dépendent de la taille des cristaux. En outre, la

micronisation de telles molécules n'est pas envisageable par des procédés classiques comme le broyage, du fait de leur sensibilité importante. Des microparticules de  $\beta$ -HMX (2 – 5  $\mu\text{m}$ ) [224] ont ainsi pu être synthétisées par le procédé S.A.S.

### Synthèse de nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules de précurseurs métalliques sont très souvent synthétisées par les procédés antisolvants dans le but d'être réduites par la suite pour former des nanoparticules métalliques, d'oxydes ou de composites. On trouve des exemples de particules d'acétate d'yttrium ( $< 1\mu\text{m}$ ) ou d'acétate de samarium (100 – 300 nm) [225], synthétisées par le procédé A.S.E.S, de chlorure de nickel ou de nitrate de cobalt ou d'argent (300 nm) [226] par le procédé S.E.D.S ou enfin de chlorure de baryum (7 – 9  $\mu\text{m}$ ) par le procédé S.A.S [227].

La synthèse de nanoparticules métalliques par des procédés utilisant les transformations physiques nécessite le couplage avec des méthodes chimiques, afin de réaliser par exemple la réduction d'un précurseur qui aurait été micronisé dans un premier temps. C'est pourquoi la majorité des recherches s'appuie sur le procédé RESOLV en pulvérisant par R.E.S.S une solution de précurseur dans un liquide contenant un réducteur. On couple ainsi les avantages du R.E.S.S avec ceux des transformations chimiques. Ceci permet la synthèse de nanoparticules de nickel (Figure I-33), de cobalt et de fer à partir de sels métalliques réduits par  $\text{NaBH}_4$ . La taille des particules est comprise entre 4 et 15 nm suivant les métaux [228]. Ce procédé a été amélioré en pulvérisant une émulsion d'eau dans le  $\text{scCO}_2$  dans une solution réductrice pour obtenir des nanoparticules d'argent (5-10 nm) [229].



**Figure I-33** : Nanoparticules de nickel synthétisées avec le procédé RESOLV [228].

D'autres types de nanomatériaux peuvent être obtenus selon le même principe comme des semi-conducteurs (nanoparticules de  $\text{PbS}$ , 1 – 3 nm, [230]).

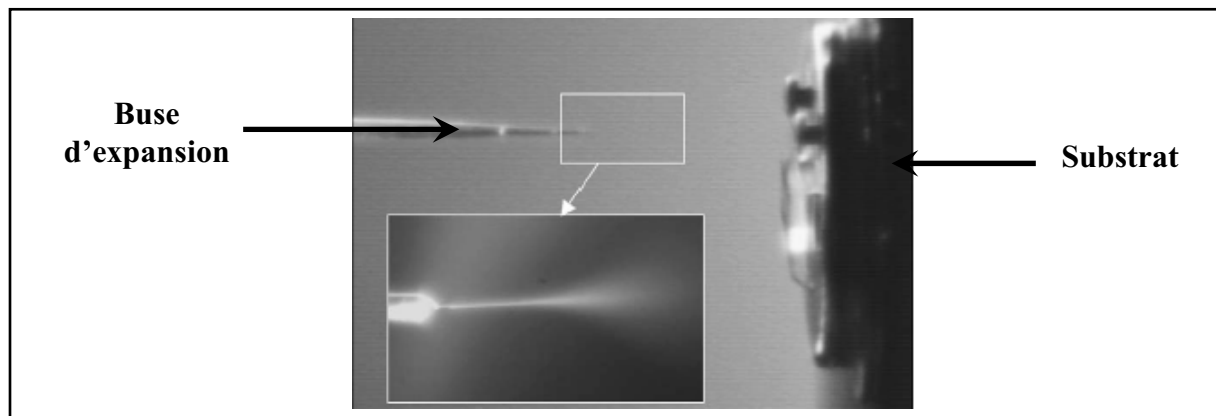
### 2.3.3. Modifications de surfaces par transformation physique en milieux fluides supercritiques

Les méthodes détaillées ci-dessus pour obtenir des micro- ou nanoparticules en utilisant les procédés à transformations physiques peuvent être appliquées à la modification de surface, soit en permettant la déposition de films (principalement par le procédé RESS), soit en synthétisant des matériaux d'architecture cœur-écorce par des procédés en deux étapes (synthèse puis enrobage de particules) ou en une seule étape (co-précipitation de deux composés).

#### 2.3.3.1. Déposition de films

##### Films organiques

Le procédé R.E.S.S. permet la déposition de films organiques en pulvérisant une solution supercritique en direction d'un substrat. Ces films sont en fait composés de nanoparticules de polymères qui sont formées lors de la décompression et qui se déposent à la surface du substrat (Figure I-34). Ce procédé permet d'obtenir des épaisseurs faibles et contrôlables pour réaliser des applications en microélectronique. Plusieurs types de polymères peuvent être ainsi déposés en faisant varier les corps purs utilisés comme fluides supercritiques [231, 232].



**Figure I-34** : Principe de la déposition de films polymères par le procédé R.E.S.S. [231].

Pour les polymères solubles dans les milieux supercritiques, des films peuvent être précipités directement depuis un fluide supercritique sur des substrats. Cette précipitation est réalisable par de simples variations de pression ou de température au sein du fluide supercritique auquel le substrat est exposé, en faisant varier la densité du milieu et donc la solubilité du polymère. Ce procédé, inspiré du R.E.S.S., a été utilisé pour déposer des films de polymères solubles dans le  $\text{scCO}_2$  comme le Téflon. Le polymère et le substrat sont placés dans la même cellule

remplie de  $\text{scCO}_2$ . Le polymère étant soluble dans ce milieu, il se dissout. Une violente décompression du milieu entraîne une saturation de la solution et conduit à la précipitation du polymère. L'analyse par microscopie à force atomique (AFM) de la couche de polymère déposée montre que celle-ci est très fine (2 – 5 nm) et présente une grande homogénéité en épaisseur [233].

### **Films inorganiques**

La croissance de films inorganiques comme les métaux peut être réalisée en pulvérisant par le procédé R.E.S.S des précurseurs métalliques sur un substrat préalablement chauffé. On couple alors le procédé R.E.S.S à un procédé de thermolyse pour obtenir des nanoparticules métalliques. Ce procédé s'inspire largement des méthodes classiques comme la CVD, en utilisant cette fois-ci le fluide supercritique pour le transport du précurseur. Ainsi, des films minces d'aluminium ou de chrome peuvent être déposés à partir de solutions supercritiques de  $\text{CO}_2$  et d'hexafluoroacétylacétonates métalliques pour une température du substrat de  $600^\circ\text{C}$  [234]. Toutefois, les températures d'obtention de ces films sont supérieures à celles utilisées dans les procédés chimiques.

#### **2.3.3.2. Enrobage de particules par un film organique**

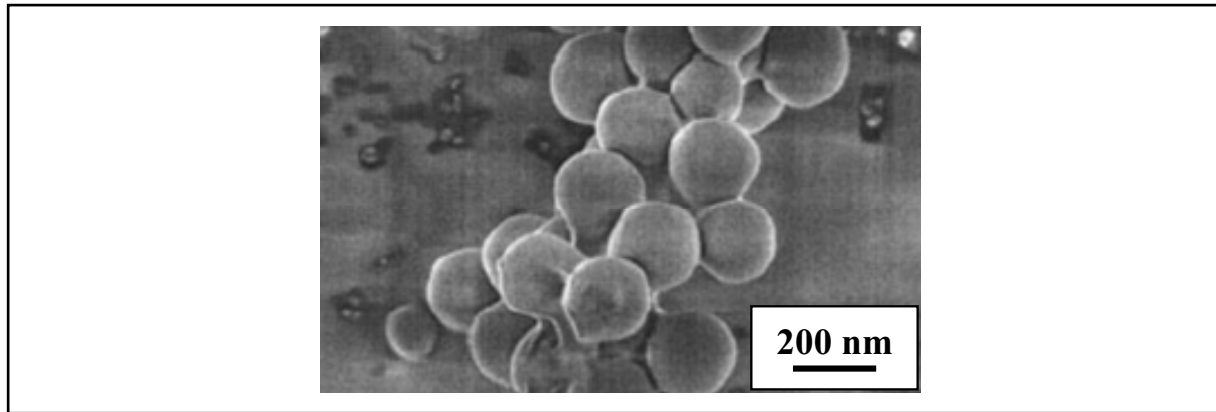
Les procédés mettant en œuvre une transformation physique sont essentiellement utilisés pour former une écorce organique (généralement des polymères) autour de particules. Ces dernières peuvent être inorganiques ou organiques.

#### **Organique sur inorganique**

Le principe le plus simple pour enrober des particules inorganiques solides par des polymères consiste à solubiliser le polymère dans un milieu supercritique dans lequel les particules à enrober sont dispersées. En modifiant la solubilité du polymère dans le milieu, on peut le faire précipiter en jouant sur les facteurs pression et température, ce qui entraîne la précipitation du polymère sur toutes les surfaces disponibles, en particulier la surface des particules présentes dans le milieu [235]. Ce type de procédé présente l'avantage d'être facilement mis en œuvre, néanmoins, il nécessite que le polymère soit soluble dans le fluide supercritique utilisé.

Les procédés antisolvants sont principalement utilisés pour l'enrobage de particules préalablement synthétisées, car il n'est pas nécessaire de pulvériser la solution colloïdale au

travers d'une buse d'injection. Le procédé S.A.S a notamment été utilisé pour l'enrobage de particules de silice par le PLGA (poly(lactide-co-glycolide)) qui est un polymère biocompatible et biodégradable, généralement utilisé pour la libération contrôlée de médicaments dans l'organisme [236] ou par l'Eudragit qui est un copolymère acrylate / méthacrylate (Figure I-35) [237].



**Figure I-35 :** *Nanoparticules de silice enrobées par le PLGA selon le procédé S.A.S [236].*

L'intérêt de ce procédé d'enrobage est qu'il est indépendant de l'état de surface chimique ou physique des particules à enrober. Ainsi, il est adaptable à n'importe quel type de particules. On trouve d'ailleurs des exemples d'enrobage de nanoparticules de magnétite (30 – 50 nm) par les mêmes polymères (PGLA et Eudragit) pour des applications médicales [238].

Toutefois les polymères ne sont pas les seuls composés organiques qui peuvent être déposés par un procédé physique. L'autre manière d'obtenir des particules composites inorganique@organique est le procédé RESOLV. Comme nous l'avons expliqué précédemment, il consiste à réaliser le procédé R.E.S.S dans une solution liquide. Suivant les molécules que l'on place dans cette solution, on peut réduire un précurseur, mais également fonctionnaliser une surface.

Le procédé RESOLV a été utilisé pour former des nanoparticules de semi-conducteur (CdS) enrobées par du PVP (Poly-N-Vinyl-2- Pyrrolidone) en pulvérisant une solution supercritique d'ammoniac contenant du nitrate de cadmium dans une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , en présence de PVP. Les particules obtenues, dont la taille moyenne est de 3 nm, sont incluses dans une matrice polymère de PVP [239]. Le même principe a été appliqué pour l'élaboration de nanoparticules d' $\text{Ag}_2\text{S}$  fonctionnalisées par du PVP ou par une protéine (BSA : Bovine Serum Albumine) [240]. Des nanoparticules d'argent fonctionnalisées peuvent également être obtenues en modifiant le réducteur ( $\text{NaBH}_4$  ou hydrazine) [241]. Dans chaque cas, les nanoparticules ont une taille inférieure à 10 nm.

### **Organique sur organique**

La synthèse de particules composites constituées d'un cœur organique et d'une couche organique est majoritairement réalisée pour l'encapsulation de protéines ou de médicaments dans un polymère biocompatible. Il s'agit de protéger le cœur, qui est constitué d'une substance active, par un enrobage de polymère.

On peut dès lors partir directement de nanoparticules organiques puis les enrober, ou bien co-précipiter la substance active avec l'enrobant.

Dans le premier cas, il s'agit de trouver un milieu supercritique qui soit solvant de l'enrobant et non solvant du cœur. Les particules de cœur sont mises en suspension dans un milieu où l'enrobant est dissout, puis en faisant varier la densité, on le précipite à la surface des particules. Ceci a été réalisé pour obtenir des nanoparticules de protéines (BSA : Bovine Serum Albumine) enrobées par des lipides à 37°C et 20 MPa [242]. Il a été montré que la conformation de la protéine n'était pas altérée par ce traitement.

Un dérivé du procédé R.E.S.S a également été étudié pour l'encapsulation de médicaments dans des polymères : le R.E.S.S-N. Ce procédé a été développé afin de compenser le principal désavantage du procédé R.E.S.S, à savoir la nécessité pour le polymère à déposer d'être soluble dans le fluide supercritique. Plusieurs médicaments ont ainsi pu être mis en forme (aspirine, flavone, p-acétamidophénol) et enrobés par différents polymères (Polyéthylène Glycol, PMMA, cellulose) [243, 244]. Les températures utilisées sont comprises entre 35 et 60°C pour des pressions allant de 10 à 25 MPa

L'autre grande famille de procédés utilisés pour réaliser ce type de structures est celle des procédés antisolvants.

De nombreux exemples peuvent être trouvés dans la littérature comme la formation de microcapsules d'insuline enrobées par du PLA (poly lactic acid) ou du PEG (poly éthylène glycol) par le procédé A.S.E.S en pulvérisant une solution contenant l'insuline et le polymère dans un milieu scCO<sub>2</sub>, au travers d'une buse à injection co-axiale. La taille des particules obtenues varient entre 0,3 et 2 µm [245, 246].

En utilisant le même procédé, des nanoparticules cœur-écorce d'acide para-hydroxybenzoïque enrobées par le même polymère (PLA) ont été obtenues (3 µm) [247].

Enfin, en utilisant le procédé P.C.A, des composés médicamenteux (Gentamycin, Naloxone ou Naltrexone) ont été micronisés et enrobés par des polymères biocompatibles. La taille moyenne des nanoparticules formées est de 400 nm [248].

### **2.3.4. Conclusion**

Les procédés développés en utilisant les fluides supercritiques pour mettre en forme ou enrober des matériaux par de l'organique ont connu un succès grandissant au cours de la dernière décennie et sont actuellement indispensables pour certaines applications (pyrotechnie, biomédicale, etc.).

Leurs potentialités de développement sont nombreuses car ces méthodes sont extrêmement modulables, ce qui leur permet d'être applicables à de nombreux matériaux, contrairement aux procédés classiques de déposition des polymères.

Par ailleurs, aucune réaction chimique n'est nécessaire, et de ce fait, les molécules pouvant polluer le produit final (monomère résiduel, amorceur, tensioactif, etc.) ne sont pas utilisées. Ceci élimine des étapes de post-traitements et l'utilisation de solvants liquides.

Par contre, il existe encore peu d'études réalisées sur le contrôle précis des dépôts (quantités, épaisseur, etc.) et sur l'influence des paramètres du procédé utilisé quant aux caractéristiques finales du matériau.



## Conclusion

Le contrôle des propriétés des nanomatériaux multifonctionnels passe par l'ingénierie de surface des matériaux à l'échelle nanométrique. Dans ce contexte, il s'agit de maîtriser l'organisation de dépôts de matériaux ayant des compositions, des tailles et des morphologies contrôlées avec un taux de couverture modulable des surfaces. On peut alors envisager de contrôler à façon les propriétés des matériaux synthétisés en couplant les propriétés des nanoparticules, des enrobages ou des films minces et celles du matériau cœur.

L'objet de ce chapitre était de faire un état de l'art des différentes techniques permettant de modifier en surface des matériaux par dépôt de nanoparticules ou de films inorganiques ou organiques. Plusieurs méthodes classiques ont été décrites avec leurs limitations actuelles, qui sont :

- La non versatilité des procédés quant à la nature des matériaux pouvant être synthétisés (soit oxydes, soit métaux, soit polymères, ...),
- Les hautes températures de synthèse généralement nécessaires pour les procédés par voie sèche, qui limitent les applications d'ingénierie de surface pour de nombreux matériaux,
- L'utilisation de solvants parfois toxiques, d'agents réducteurs ou de stabilisants pour les procédés par voie humide, qu'il faut d'éliminer en fin de procédé, ce qui implique des post-traitements.

Dans ce contexte, les propriétés spécifiques des fluides supercritiques permettent de développer des méthodes originales et alternatives aux approches conventionnelles, pouvant pallier certaines limitations rencontrées avec ces méthodes.

D'une manière générale, la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques est réalisée selon deux approches différentes :

- Une première approche met en œuvre des **réactions chimiques** pour l'**élaboration des matériaux** et permet de contrôler la réactivité chimique et les processus de germination croissance en milieux fluides supercritiques. Cette première approche permet d'obtenir une gamme de matériaux plus large que les méthodes

conventionnelles, en améliorant le contrôle de la distribution en taille des objets synthétisés. Toutefois, des points importants restent à améliorer pour contrôler parfaitement la nano ingénierie de surface en milieux fluides supercritiques comme la température d'élaboration, qui reste encore élevée pour l'obtention de certains matériaux, le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules déposées, du taux de couverture en nanoparticules et la détermination d'un mécanisme de dépôt

- Une deuxième approche qui permet la mise en forme des matériaux via une **transformation physique**. Le contrôle des caractéristiques du matériau élaboré repose sur le génie des procédés. Cette voie de modification de surface est principalement appliquée pour la déposition de films polymères à la surface des matériaux. Les potentialités de développements sont nombreuses car les méthodes utilisées sont extrêmement modulables, ce qui leur permet d'être applicables à de nombreux matériaux, contrairement aux procédés classiques de déposition de polymères. Par contre, il existe encore peu d'études réalisées sur le contrôle précis des dépôts (quantités, épaisseur, etc.) et sur l'influence des paramètres du procédé utilisé quant aux caractéristiques finales du matériau.

Par rapport aux résultats de la recherche bibliographique, deux objectifs scientifiques ont été fixés pour ce travail de thèse portant sur l'ingénierie de surface de matériaux en milieux fluides supercritiques :

- L'étude de la structuration de surface de matériaux par des nanoparticules métalliques (chimie en milieux fluides supercritiques), via la maîtrise de la cinétique de la réduction d'un précurseur métalliques par l'hydrogène en milieux CO<sub>2</sub>/alcool supercritique. L'objectif est l'abaissement de la température d'élaboration du dépôt ( $100^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ ) et le contrôle de ses caractéristiques (taille et morphologie des nanoparticules, taux de couverture du matériau),
- L'étude de l'enrobage de matériaux par des polymères en utilisant des procédés antisolvants, avec pour objectif principal de maîtriser les épaisseurs du dépôt.

## Références

- 1 Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin-Mailly, P. Langlois, J. Bonnentien, M. Hÿtch, Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper, *Science*, **2003**, 300, 310 – 311.
- 2 S. Prusty, H. Mavi, A. Shukla, Optical nonlinearity in silicon nanoparticles: Effect of size and probing intensity, *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 113313-1 – 113313-4.
- 3 J. Bansmann, V. Senz, R. Pethling, R. Röhlberger, K. Meiwes-Broer, Size effect in the temperature-dependent magnetization of iron clusters, *Mater. Sci. and Eng. C*, **2002**, 19, 305 – 310.
- 4 J. Chatterjee, M. Bettge, Y. Haik, C. Chen, Synthesis and characterization of polymer encapsulated Cu-Ni magnetic nanoparticles for hyperthermia application, *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, **2005**, 293(1), 303 – 309.
- 5 A. Skirtach, C. Dejngnat, D. Braun, A. Sussha, A. Rogach, W. Parak, H. Möhwald, G. Sukhorukov, The role of metal nanoparticle in remote release of encapsulated materials, *Nano Lett.*, **2005**, 5(7), 1371 – 1377.
- 6 T. Trindade, Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, Properties and perspectives, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3843 – 3858.
- 7 Y. dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, Oriented pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymer: A new route toward polarization-dependent colors filters, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 223.
- 8 D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, Nanoparticles as recyclable catalysts : The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7852 – 7872.
- 9 J. Bobet, C. Aymonier, D. Mesguish, F. Cansell, K. Asano, E. Akiba, Particle decoration in supercritical fluid to improve the hydrogen sorption cyclability of magnesium, *J. Alloys and Compounds*, **2006**, in press.
- 10 E. Katz, I. Willner, Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, Properties and Applications, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6042 – 6108.
- 11 P. Ajayan, L. Schadler, P. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Ed. Wiley-VCH, **2003**.
- 12 J. Fendler, Nanoparticle and nanostructured films, preparation, characterization and applications, Ed. Wiley-VCH, **1997**.
- 13 P. Gomez-Romero, C. Sanchez, Functional Hybrid Materials, Ed. Wiley-VCH, **2004**.
- 14 A. Maisels, E. Kruis, H. Fissan, B. Rellinghaus, H. Zähres, Synthesis of tailored composite nanoparticles in the gas phase, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 4431 – 4433.
- 15 K. Wegner, B. Walker, S. Tsantilis, E. Pratsinis, Design of metal nanoparticle synthesis by vapour flow condensation, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 1753 – 1762.
- 16 Y. Champion, J. Bigot, Characterization of nanocrystalline copper powders prepared by melting in a cryogenic liquid, *Mater. Sci. end Eng. A*, **1996**, 217-218, 58 – 63.
- 17 C. Duhamel, Y. Champion, M. Tencé, M. Walls, Synthesis of controlled-chemistry ultrafine Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> ferromagnetic powders, *J. Alloys and Compounds*, **2005**, 393, 204 – 210.
- 18 W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulse laser ablation, *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, 154-155, 345 – 352.
- 19 Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, M. Maeda, Particle dynamics during nanoparticle synthesis by laser ablation in a background gas, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 1640 – 1643.
- 20 A. Harano, K. Shimada, T. Okubo, M. Sadakata, Crytal phase of TiO<sub>2</sub> ultrafine particles prepared by laser ablation of solid rods, *J. Nanopart. Res.*, **2002**, 4, 215 – 219.
- 21 S. Shinde, S. Kulkarni, A. Banpurkar, R. Nawathey-dixit, S. Date, S. Ogale, Magnetic properties of nanosized powders of magnetic oxides synthesized by pulsed laser ablation, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88, 1566 – 1575.
- 22 S. Amoroso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, L. Lanotte, Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum, *App. Surf. Sci.*, **2005**, 247, 71 – 75.
- 23 B. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, R. Vaisnoras, L. Liz-Marzan, Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 766 – 773.
- 24 J. Hulteen, R. Duyne, Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **1995**, 13(3), 1553 – 1558.
- 25 M. Magnusson, K. Deppert, J. Malm, Single-crystalline tungsten nanoparticules produced by thermal decomposition of tungsten hexacarbonyl, *J. Mater. Res.*, **2000**, 15(7), 1564 – 1569.

- 26 Y. Suh, H. Jang, H. Chang, W. Kim, H. Kim, Size-controlled synthesis of Fe–Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, *Powd. Tech.*, **2006**, 161(3), 196 – 201.
- 27 A. Nasibulin, O. Richard, E. Kauppinen, D. Brown, J. Jokiniemi, I. Altman, Nanoparticles synthesis by copper(II) acetylacetonate vapour decomposition in the presence of oxygen, *Aero. Sci. Tech.*, **2002**, 36, 899 – 911.
- 28 R. Schmechel, M. Kennedy, H. Von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. Fisher, L. Xiaomao, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, Luminescence properties of nanocrystalline  $Y_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  in different host materials, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89(3), 1679 – 1686.
- 29 R. Senter, Y. Chen, J. Coffey, L. Tessler, Synthesis of silicon nanocrystals with erbium-rich surface layers, *Nano lett.*, **2001**, 1(7), 383 – 386.
- 30 E. Bortella, S. Botti, M. Cesile, S. Martelli, A. Nesterenko, P. Zappelli,  $MoS_2$  nanoparticles produced by laser induced synthesis from gaseous precursors, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, 20, 187 – 191.
- 31 G. Ledoux, D. Amans, J. Gong, F. Huisken, F. Cichos, J. Martin, Nanostructured films composed of silicon nanocrystals, *Mater. Sci. and Eng. C*, **2002**, 19, 215 – 218.
- 32 G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: confirmation of quantum confinement, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80(25), 4834 – 4836.
- 33 Y. Kamlag, A. Goossens, I. Colbeck, J. Schoonman, Laser CVD of cubic SiC nanocrystals, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, 184, 118 – 122.
- 34 J. Heberlein, O. Postel, S. Girshick, P. McMurry, W. Gerberich, D. Iordanoglou, F. DiFonzo, D. Neumann, A. Gidwani, M. Fan, N. Tymiak, Thermal plasma deposition of nanophase hard coatings, *Surf. Coat. Tech.*, **2001**, 142-144, 265 – 271.
- 35 C. Janzen, P. Roth, Formation and characteristics of  $Fe_2O_3$  nanoparticles in doped low pressure  $H_2/O_2/Ar$  flames, *Comb. Flame*, **2001**, 125, 1150 – 1161.
- 36 K. Wegner, W. Stark, S. Pratsinis, Flame nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity, *Mater. Lett.*, **2002**, 55, 318 – 321.
- 37 J. Moore, C. Lukehart Hexagonally shaped Bi–Te nanocrystals and Bi or Bi–Te/ceramic nanocomposites of high metal loading from mixed-metal oxide precursors, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12(2), 288 – 290.
- 38 D. Evanoff, G. Chumanov, Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 1. "Silver-Only" Aqueous Suspensions via Hydrogen Reduction, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(37), 13948 – 13956.
- 39 K. Meguro, Y. Nakamura, Y. Hayashi, M. Torizuka, K. Esumi, The preparation of colloidal precious metal nanoparticles using copolymers of vinyl alcohol-N-vinylpyrrolidone, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1988**, 61, 347 – 350.
- 40 X. Su, H. Zheng, Z. Yang, Y. Zhu, A. Pan, Preparation of nanosized particles of FeNi and FeCo alloy in solution, *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38(22), 4581 – 4585.
- 41 Y. Shon, E. Cutler, Aqueous Synthesis of alkanethiolate-protected Ag nanoparticles using bunte Salts, *Langmuir*, **2004**, 20(16), 6626 – 6630.
- 42 A. Bourlinos, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, D. Petridis, Hydrophilic Co–Pt alloy nanoparticles: Synthesis, characterization, and perspectives, *J. Mater. Res.*, **2004**, 19(4), 1227 – 1233.
- 43 S. Hurst, E. Payne, L. Qin, C. Mirkin, Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2672 – 2692.
- 44 T. Reetz, A. Quaiser, A new method for the preparation of nanostructured metal nanoclusters, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2240 – 2241.
- 45 T. Reetz, W. Helbig, Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7401 – 7402.
- 46 T. Reetz, W. Helbig, A. Quaiser, Electrochemical preparation of nanostructured bimetallic clusters, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2227 – 2228.
- 47 X. Zhang, L. Zhang, W. Chen, G. Meng, M. Zhang, M. Zhao, F. Philipp, Electrochemical fabrication of highly ordered semiconductor and metallic nanowires arrays, *Chem. Mater.*, **2001**, 13(8), 2511 – 2515.
- 48 X. Peng, J. Zhang, X. Wang, Y. Wang, L. Zhao, G. Meng, L. Zhang, Synthesis of highly ordered CdSe nanowires arrays embedded in anodic alumina membrane by electrodeposition in ammonia alkaline solution, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 343(5-6), 470 – 474.
- 49 Y. Yang, H. Chen, Y. Mei, J. Chen, X. Wu, X. Bao, Anodic alumina template on Au/Si substrate and preparation of CdS nanowires, *Sol. Stat. comm.*, **2002**, 123(6-7), 279 – 282.
- 50 J. Maringnier, J. Belloni, M. Delcourt, J. Chevalier, Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction, *Nature*, **1985**, 317, 344 – 345.

- 51 N. Toshima, T. Takahashi, Colloidal noble metal catalysts protected by surfactant micelles. Regioselectivity in the hydrogenation of unsaturated fatty acids in organized media, *Chem. Lett.*, **1988**, 573 – 576.
- 52 Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. Yamamoto, R. Oshima, Y. Nagata, Sonochemical preparation of bimetallic nanoparticles of gold/palladium in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7033 – 7037.
- 53 X. Wang, W. Liu, J. Hao, X. Fu, B. Xu, A simple large-scale synthesis of well-defined silver sulfide Semiconductor Nanoparticles with Adjustable Sizes, *Chem. Lett.*, **2005**, 34(12), 1664 – 1665.
- 54 M. Nakamoto, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, Synthesis and size regulation of gold nanoparticles by controlled thermolysis of ammonium gold(I) thiolate in the absence or presence of amines, *Inor. Chem. Acta*, **2005**, 358(14), 4229 – 4235.
- 55 F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, M. Re, L. Mirengi, L. Tapfer, Structural characterization of CdS nanoparticles grown in polystyrene matrix by thermolytic synthesis, *Mater. Lett.*, **2005**, 59(24-25), 3181 – 3185.
- 56 A. Bandyopadhyay, M. Sarkar, A. Bhowmick, Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties, *J. Mater. Sci.*, **2005**, 40(19), 5233 – 5241.
- 57 H. Yang, K. Zhang, R. Shi, X. Li, X. Dong, Y. Yu, Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Alloys and Comp.*, **2006**, 413 (1-2), 302 – 306.
- 58 I. Cosentino, E. Muccillo, R. Muccillo, F. Vichi, Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Single-Phase ZrTiO<sub>4</sub> Nanoparticles, *J. Sol-gel Sci. techn.*, **2006**, 37(1), 31 – 37.
- 59 C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M. Garcia-Celma, Nano-Emulsions, *Curr. Op. In Coll. and Int. Sci.*, **2005**, 10, 102 – 110.
- 60 X. Xu, L. Gan, Recent advances in the synthesis of nanoparticles of polymer latex with high polymer-to-surfactant ratios by microemulsion polymerisation, *Curr. Op. In Coll. and Int. Sci.*, **2005**, 10, 239 – 244.
- 61 B. Tieke, Polymerisation of styrene in microemulsion with catanionic surfactant mixtures, *Coll. Polym. Sci.*, **2005**, 283, 421 – 430.
- 62 Q. Zhang, X. Bao, M. Lin, D. Hourston, Preparation of nanometer-sized Poly(methacrylic acid) particles in water-in-oil microemulsions, *J. App. Polym. Sci.*, **2006**, 100, 2497 – 2503.
- 63 G. He, Q. Pan, G. Rempel, Synthesis of Poly(methylmethacrylate) nanosize particles by differential microemulsion polymerisation, *Macromol. Rapid Comm.*, **2003**, 24(9), 585 – 589.
- 64 G. Schmidt, M. Malwitz, Properties of polymer-nanoparticle composites, *Curr. Op. in Coll. And Int. Sci.*, **2003**, 8, 103 – 108.
- 65 E. Bourgeat-Lami, Organic-Inorganic nanostructured colloids, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2002**, 2, 1 – 24.
- 66 X. Cheng, M. Chen, S. Zhou, L. Wu, Preparation of SiO<sub>2</sub>/PMMA composite particles via conventional emulsion polymerization, *J. Polym. Sci. A*, **2005**, 44, 3807 - 3816.
- 67 V. Castelvetro, C. De Vita, Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions, *Adv. in Coll. and Int. Sci.*, **2004**, 108-109, 167 – 185.
- 68 S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, Hybrid dissymmetrical colloidal particles, *Chem. Mater.*, **2005**, 17(13), 3338 – 3344.
- 69 E. Bourgeat-Lami, J. Lang, Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerisation in polar media, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 197, 293 – 308.
- 70 K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, B. Yang, Monodisperse silica-polymer core-shell microspheres via surface grafting and emulsion polymerisation, *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, 288, 380 – 385.
- 71 S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2354 - 2359.
- 72 F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald, Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2317 - 2328.
- 73 F. Caruso, H. Möhwald, Preparation and Characterization of Ordered Nanoparticle and Polymer Composite Multilayers on Colloids, *Langmuir*, **1999**, 15, 8276 - 8281.
- 74 R. Caruso, A. Susa, F. Caruso, Multilayered titania, silica and laponite nanoparticle coatings on polystyrene colloidal templates and resulting inorganic hollow spheres, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 400 – 409.
- 75 F. Caruso, M. Spasova, V. Salgueiriño-Maceira, L. Liz-Marzán, Multilayered assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1090 - 1094.

- 76 M. Fleming, T. Mandal, D. Walt, Nanospheres-microspheres assembly: Method for core-shell materials preparation, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2210 - 2216.
- 77 V. Bakovets, V. Mitkin, N. Gelfond, Mechanism of Ni film CVD with a Ni(ktfaa)<sub>2</sub> precursor on a copper substrate, *Chem. Vap. Dep.*, **2005**, 11(2) 112 - 117.
- 78 S. Jung, B. Kim, S. Kim, N. Imaishi, Y. Cho, Characterization of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst film deposited by CVD and its photocatalytic activity, *Chem. Vap. Dep.*, **2005**, 11(3), 137 - 141.
- 79 F. Kong, X. Zhang, W. Xiong, F. Liu, W. Zhang, Y. Sun, J. Tu, X. Chen, Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method, *Surf. And Coat. Techn.*, **2002**, 155, 33 - 36.
- 80 Y. Chi, E. Lay, T. Chou, Y. Song, A. Carty, Deposition of Silver Thin Films Using the Pyrazolate Complex [Ag(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>HN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], *Chem. Vap. Dep.*, **2005**, 11(4), 206 - 212.
- 81 D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello, CVD of nanosized ZnS and CdS thin films from single-source precursors, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, G428 - G435.
- 82 S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, Germanium nanowires and core-shell nanostructures by chemical vapour deposition of [Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2449 - 2456.
- 83 H. Lin, Y. Chen, J. Yang, Y. Liu, K. Yin, J. Kai, F. Chen, L. Chen, Y. Chen, C. Chen, Synthesis and characterization of core-shell GaP@GaN and GaN@GaP nanowires, *Nano Lett.*, **2003**, 3(4), 537 - 541.
- 84 J. Elam, D. Routkevitch, P. Mardilovich, S. George, conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3507 - 3517.
- 85 B. Min, J. Lee, J. Hwang, K. Keem, M. Kang, K. Cho, M. Sung, S. Kim, M. Lee, S. Park, J. Moon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating of ZnO nanorods by atomic layer deposition, *J. Cryst. Growth.*, **2003**, 252, 565 - 569.
- 86 D. Mitchell, G. Triani, D. Attard, K. Finnie, P. Evans, C. Barbé, J. Bartlett, Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films and nanoaluminates, *Smart Mater. and Struct.*, **2006**, 15, S57 - S64.
- 87 L. Hakim, J. Blackson, S. George, A. Weimer, Nanocoating individual silica nanoparticles by atomic layer deposition in a fluidised bed reactor, *Chem. Vap. Dep.*, **2005**, 11, 420 - 425.
- 88 U. Helmersson, M. Latteman, J. Bohlmark, A. Ehiasarian, J. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin Solid Films*, **2006**, 513, 1-24.
- 89 Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Li, N. Wang, J. Zhu, Coating of carbon nanotubes with tungsten by physical vapor deposition, *Sol. Stat. Comm.*, **2000**, 115, 51 - 55.
- 90 T. Ohno, Morphology of composite nanoparticles of immiscible binary systems prepared by gas-evaporation technique and subsequent vapour condensation, *J. Nanopart. Res.*, **2002**, 4, 255 - 260.
- 91 M. Ohmori, E. Matijević, Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles: 8. Silica on Iron, *J. Coll. and Int. Sci.*, **1993**, 160, 288 - 293.
- 92 K. Velikov, A. Van Blaaderen, Synthesis and characterization of monodisperse core-shell colloidal spheres of zinc sulfide and Silica, *Langmuir*, **2001**, 17, 4779 - 4786.
- 93 X. Fu, S. Qutubuddin, Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using a nonionic water-in-oil microemulsion, *Coll. and Surf.*, **2001**, 179, 65 - 70.
- 94 M. Darbandi, W. Lu, J. Fang, T. Nann, silica encapsulation of hydrophobically ligated PbSe nanocrystals, *Langmuir*, **2006**, 22, 4371- 4375.
- 95 L. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles, *Langmuir*, **1996**, 12, 4329 - 4335.
- 96 I. Tissot, C. Novat, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, Hybrid Latex Particles Coated with Silica, *Macromolecules*, **2001**, 34, 5737 - 5739.
- 97 I. Tissot, J. Reymond, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, SiOH-Functionalized Polystyrene Latexes. A Step toward the Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1325 - 1331.
- 98 G. Fey, C. Lu, J. Huang, T. Prem Kumar, Y. Chang, Nanoparticulate coatings for enhanced cyclability of LiCoO<sub>2</sub> cathodes, *J. Pow. Sources*, **2005**, 146, 65 - 70.
- 99 W. Liu, W. Zhong, H. Jiang, N. Tang, X. Wu, Y. Du, Highly stable alumina-coated iron nanocomposites synthesized by wet chemistry method, *Surf. And Coat. Techn.*, **2006**, 200, 5170 - 5174.
- 100 S. Oldenburg, S. Westcott, R. Averitt, N. Halas, Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using metal nanoshells substrates, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111(10), 4729 - 4735/
- 101 C. Radloff, N. Halas, Enhanced thermal stability of silica-encapsulated metal nanoshells, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79(5), 674 - 676.
- 102 P. Kamat, Photophysical, Photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7729 - 7744.
- 103 L. Lu, H. Wang, Y. Zhou, S. Xi, H. Zhang, J. Hu, B. Zhao, Seed-mediated growth of large, monodisperse core-shell gold-silver nanoparticles with Ag-like optical properties, *Chem. Comm.*, **2002**, 144 - 145.

- 104 I. Lee, S. Han, J. Choi, K. Kim, Nanoparticle-directed crystallisation of calcium carbonate, *Adv. Mater.*, **2001**, 13(21), 1617 – 1620.
- 105 G. Oldfield, T. Ung, P. Mulvaney, Au@SnO<sub>2</sub> core-shell nanocapacitors, *Adv. Mater.*, **2000**, 12(20), 1519 – 1522.
- 106 C. Wilson, R. Grubbs, S. George, Nucleation and growth during Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition on polymers, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5625 – 5634.
- 107 S. Westcott, S. Oldenburg, T. Lee, N. Halas, Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticles surfaces, *Langmuir*, 1998, 14, 5396 – 5401.
- 108 Z. Jiang, C. Liu, L. Sun, Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1730 – 1735.
- 109 H. Hofmeister, P. Miclea, W. Möke, Metal nanoparticle coating of oxide nanospheres for core-shell structures, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2002**, 19, 359 – 365.
- 110 A. Boudjahem, M. Pietrowski, S. Monteverdi, N. Mercy, M. Bettahar, Structural and surface properties of Ni-Cu nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>, *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 2025 – 2030.
- 111 A. Esteban-Cubillo, C. Diaz, A. Fernandez, L. Diaz, C. Pecharroman, R. Torrecillas, J. Moya, Silver nanoparticles supported on  $\alpha$ -,  $\eta$ - and  $\delta$ -alumina, *J. Euro. Cer. Soc.*, **2006**, 26, 1 – 7.
- 112 G. Wildgoose, C. Banks, R. Compton, Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and applications, *Small*, **2006**, 2, 182 – 193.
- 113 D. Guo, H. Li, Electrochemical synthesis of Pd nanoparticles on functional MWNT surfaces, *Electrochem. Comm.*, **2004**, 6, 999 – 1003.
- 114 X. Ma, X. Li, N. Lun, S. Wen, Synthesis of gold nano-catalysts supported on carbon nanotubes by using electroless plating technique, *Mater. Chem. and Phys.*, **2006**, 97, 351 – 356.
- 115 J. Cheng, X. Zhang, Y. Ye, Synthesis of nickel nanoparticles and carbon encapsulated nickel nanoparticles supported on carbon nanotubes, *J. Sol. Stat. Chem.*, **2006**, 179, 91 – 95.
- 116 G. Bezemze, U. Falke, A. Jos Van Dillen, K. de Jong, Cobalt on carbon nanofiber catalysts: auspicious system for study of manganese promotion in Fisher-Tropsch catalysis, *Chem. Comm.*, **2005**, 731 – 733.
- 117 X. Peng, Z. Luan, J. Ding, Z. Di, Y. Li, B. Tian, Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water, *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 399 – 403.
- 118 X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu, Labeling the Defects of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Titanium Dioxide Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2453 – 2458.
- 119 W. Shi, Y. Sahoo, M. Swithart, P. Prasad, Gold nanoshell on polystyrene cores for control of surface plasmon resonance, *Langmuir*, **2005**, 21, 1610 – 1617.
- 120 A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3745 – 3760.
- 121 J. Hannay, J. Hogart, On the solubility of solids in gases, *Proceeding of the Royal society of London*, **1879**, 29, 324-326.
- 122 C. Aymonier, A. Loppinet-serani, H. Reveron, Y. Garrabos, F. Cansell, Review on supercritical fluids in inorganic materials science, *J. Supercritical fluids*, **2006**, in Press.
- 123 E. Reverchon, R. Adami, Nanomaterials and supercritical fluids, *J. Supercritical Fluids*, **2006**, 37, 1 – 22.
- 124 W. Dawson, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders, *J. Am. ceramic soc.*, **1988**, 67, 1673-1678.
- 125 M. Moner-Girona, A. Roig, M. Benito, E. Molins, Aerogel thin film synthesis by a supercritical fluid-assisted sol-gel route in a single processing unit, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13(9), 2066 – 2068.
- 126 V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO<sub>2</sub> / ethanol mixtures, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 958– 965.
- 127 S. Desmoulins-Krawiek, Elaboration de particules nanostructurées de nitrures et d'oxynitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Etude et modélisation des mécanismes de croissance des particules, *Th. Doct. Physico Chimie de la Matière Condensée, Université Bordeaux 1*, **2004**.
- 128 J. DeSimone, E. Maury, Y. Menciloglu, J. McClain, T. Romack, J. Combes, Dispersion polymerizations in supercritical carbon dioxide, *Science*, **1994**, 265, 356 – 359.
- 129 T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Ind. Eng., Chem. Res.*, **2000**, 39, 4901 – 4907.
- 130 T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions, *J. Am. Ceramic Soc.*, **1992**, 75, 1019 – 1023.
- 131 A. Cabanas, M. Poliakoff, The continuous hydrothermal synthesis of nano-particulate ferrites in near critical and supercritical water, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1408 – 1416.
- 132 D. Matson, J. Linehan, R. Bean, Ultrafine iron oxide powders generated using a flow-through hydrothermal process, *Mater. Lett.*, **1992**, 14, 222 – 226.

- 133 A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakoff, Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  solid solutions, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 561–568.
- 134 Y. Gogotsi, J. Libera, Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes, *J. Mater. Res.*, **2000**, 15(12), 2591 – 2594.
- 135 J. Moreno, M. Yoshimura, Hydrothermal processing of high quality multiwall nanotubes from amorphous carbon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 741 – 742.
- 136 C. Guizard et al., Chemical reaction of metal-organic precursors in supercritical  $CO_2$ : Applications to ceramics oxides preparation, *8th meeting on supercritical fluids: Chemical reactivity and materials processing in supercritical fluids*, **2002**, Bordeaux.
- 137 Z. Wu, Y. Zhao, D. Liu, The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 127 – 132.
- 138 R. Sui, A. Rizkalla, P. Charpentier, Direct synthesis of zirconia aerogel nanoarchitecture in supercritical  $CO_2$ , *Langmuir*, **2006**, 22, 4390 – 4396.
- 139 C. Pommier, K. Chorr, J. Bocquet, The use of supercritical fluids as reaction medium for ceramic powders synthesis, *Silic. Ind.*, **1994**, 3-4, 141 – 143.
- 140 H. Reveron, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, C. Elissade, M. Maglione, F. Cansell, Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids, *Nanotechnology*, **2005**, 16(8), 1137.
- 141 H. Reveron, C. Elissade, C. Aymonier, O. Bidault, M. Maglione, F. Cansell, Supercritical fluid route for synthesizing crystalline barium strontium titanate nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2005**, 5(10), 1741.
- 142 V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Submicronic particles synthesis by a supercritical way, *High Pressure Res.*, **2000**, 12, 958 – 965.
- 143 L. Pell, A. Schricker, F. Mikulec, B. Korgel, Synthesis of amorphous silicon colloids by trisilane thermolysis in high temperature supercritical solvents, *Langmuir*, **2004**, 20, 6546 – 6548.
- 144 X. Lu, B. Korgel, K. Johnston, Synthesis of germanium nanocrystals in high temperature supercritical  $CO_2$ , *Nanotechnology*, **2005**, 16, S389 – S394.
- 145 S. Desmoulin-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, F. Weill, S. Gorse, J. Etourneau, F. Cansell, Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: Nitrides, metals and oxides, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 228.
- 146 Z. Lou, C. Chen, D. Zhao, S. Luo, Z. Li, Large-scale synthesis of carbon spheres by reduction of supercritical  $CO_2$  with metallic calcium, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 421, 584 – 588.
- 147 A. Kameo, T. Yoshimura, K. Esumi, Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbone dioxide, *Colloids surf. A*, **2003**, 215, 181 – 189.
- 148 P. Shah, J. Holmes, R. Doty, K. Johnston, B. Borgel, Steric stabilization of nanocrystals in supercritical  $scCO_2$  using fluorinated ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4245.
- 149 H. Ohde, F. Hunt, C. Wai, Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical-carbone dioxide microemulsion, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4130 – 4135.
- 150 P. Shah, S. Husain, K. Johnston, B. Borgel, Nanocrystals arrested precipitation in supercritical carbon dioxide, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9433.
- 151 M. McLeod, W. Gale, C. Roberts, Metallic nanoparticules production utilizing a supercritical carbon dioxide flow process, *Langmuir*, **2004**, 20, 7078 – 7082.
- 152 C. Kitchens, C. Roberts, Copper nanoparticles synthesis in compressed liquid and supercritical fluid reverse micelle systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 6070 – 6081.
- 153 J. Holmes, P. Bhargava, B. Korgel, K. Johnston, Synthesis of cadmium sulfide particles in water-in- $CO_2$  microemulsions, *Langmuir*, **1999**, 15, 6613 – 6615.
- 154 H. Ohde, M. Ohde, F. Bailey, H. Kim, C. Wai, Water-in- $CO_2$  microemulsions as nanoreactors for synthesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical  $CO_2$ , *Nano Lett.*, **2002**, 2, 721 – 724.
- 155 M. Motiei, Y. Hacohen, J. Moreno, A. Gedanken, Preparing carbon nanotubes and nested fullerenes from supercritical  $CO_2$  by a chemical reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8624 – 8625.
- 156 D. Lee, F. Mikulec, B. Korgel, Carbon nanotubes synthesis in supercritical toluene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4951 – 4957.
- 157 G. Li, Z. Yates, K. Johnston, In-situ investigation on the mechanism of dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4008 – 4014.
- 158 P. Christian, M. Giles, R. Griffiths, D. Irvine, R. Major, S. Howdle, Free radical polymerisation of Methyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide using a pseudo-graft stabilizer: Effect of monomer, initiator and stabilizer concentrations, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9222 – 9227.



- 159 D. Canelas, D. Betts, J. DeSimone, Dispersion polymerisation of styrene in supercritical carbon dioxide: Importance of effective surfactants, *Macromolecules*, **1996**, 29, 2818 – 2821.
- 160 M. Yates, G. Li, J. Shim, S. Maniar, K. Johnston, Ambidextrous surfactants for water-dispersible polymer powders from polymerization in supercritical CO<sub>2</sub>, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1018 – 1026.
- 161 H. Shiho, J. DeSimone, Dispersion polymerisation of styrene in supercritical carbon dioxide utilizing random copolymers containing a fluorinated acrylate for preparing micron-size polystyrene particles, *J. Polymer Sci.*, **2000**, 38, 1146 – 1153.
- 162 T. Carson, J. Lizotte, J. DeSimone, Dispersion polymerisation of 1-vinyl-2-pyrrolidone in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, **2000**, 33(6), 1917 – 1920.
- 163 C. Lepilleur, E. Beckman, Dispersion polymerisation of Methyl Methacrylate in supercritical CO<sub>2</sub>, *Macromolecules*, **1997**, 30, 745 – 756.
- 164 P. Christian, S. Howdle, Dispersion polymerisation of Methyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide with a monofunctional pseudo-graft stabilizer, *Macromolecules*, **2000**, 33, 237 – 239.
- 165 H. Shiho, J. DeSimone, Dispersion polymerisation of Glycidyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1198 – 1203.
- 166 H. Shiho, J. DeSimone, Dispersion polymerisation of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in supercritical carbon dioxides, *J. Polymer Sci.*, **2000**, 38, 3783 - 3790.
- 167 A. Cabanas, D. Long, J. Watkins, Deposition of gold films and nanostructures from supercritical carbon dioxide, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2028 - 2033.
- 168 E. Hunde, J. Watkins, Reactive deposition of cobalt and nickel films from their metallocenes in supercritical carbon dioxide solution, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 498 – 503.
- 169 J. Blackburn, D. Long, J. Watkins, Reactive deposition of conformal palladium films from supercritical carbon dioxide solution, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2625 – 2631.
- 170 J. Watkins, J. Blackburn, T. MacCarthy, Chemical fluid deposition: Reactive deposition of platinum metal from carbon dioxide solution, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 213 – 215.
- 171 Y. Zong, X. Shan, J. Watkins, Sacrificial adhesion promotion layers for copper metallization of device structures, *Langmuir*, **2004**, 20, 9210 – 9216.
- 172 Y. Zong, J. Watkins, Deposition of copper by H<sub>2</sub>-assisted reduction of Cu(tm<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in supercritical carbon dioxide: Kinetics and reaction mechanism, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 560 – 565.
- 173 E. Kondoh, H. Kato, characteristics of copper deposition in a supercritical CO<sub>2</sub> fluid, *Microelec. Eng.*, **2002**, 64, 495 – 499.
- 174 E. Kondoh, M. Hishikawa, K. Shigama, Nanoscale deposition in supercritical fluids: Cu metallization process and barrier metal deposition possibility, *Proceeding of the 9th congress of the Materials Research society*, **2004**.
- 175 E. Kondoh, K. Shigama, Deposition of Cu films from supercritical carbon dioxide using hexafluoroacetylacetonate, *Thin solid films*, **2005**, 491, 228 – 234.
- 176 A. Cabanas, X. Shan, J. Watkins, Alcohol-assisted deposition of copper films from supercritical carbon dioxide, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2910 – 2916.
- 177 H. Ohde, S. Kramer, S. Moore, C. Wai, Low-temperature deposition of conformal copper films in supercritical CO<sub>2</sub> by catalytic hydrogen reduction of copper hexafluoroacetylacetonate, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4028 – 4031.
- 178 D. Barua, T. Gougousi, E. Young, G. Parsons, Supercritical-carbon dioxide-assisted cyclic deposition of metal oxide and metal thin films, *App. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 0902904.
- 179 B. Hansen, B. Hybertson, R. Barkley, R. Sievers, Supercritical fluid transport-chemical deposition of films, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 749 – 752.
- 180 V. Popov, V. Bagratashvili, E. Antonov, D. Lemenovski, Supercritical fluid chemical deposition of thin InP films. A new approach and precursors, *Thin Solid Films*, **1996**, 279, 66 – 69.
- 181 X. Ye, C. Wai, Y. Lin, J. Young, M. Engelhard, Supercritical fluid immersion deposition: A new process for selective deposition of metal films on silicon substrates, *Surf. and Coatings Tech.*, **2005**, 190, 25 – 31.
- 182 K. Sue, N. Kakinuma, T. Adschiri, K. Arai, Continuous production of nickel fine particles by hydrogen reduction in near-critical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 2073 – 2078.
- 183 R. Viswanathan, G. Lilly, W. Gale, R. Gupta, Formation of zinc oxide – titanium dioxide composite nanoparticles in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 5535 – 5540.
- 184 J. Zhang, M. Xiao, Z. Liu, B. Han, T. Jiang, J. He, G. Yang, Preparation of ZnS/CdS composite nanoparticles by coprecipitation from reverse micelles using CO<sub>2</sub> as antisolvent, *J. Coll. and Int. Sci.*, **2004**, 273, 160 – 164.
- 185 V. Pessey, R. Garrigua, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Core-shell materials elaboration in supercritical mixture CO<sub>2</sub>/Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4714 – 4719.

- 186 V. Pessey, D. Mateos, F. Weill, F. Cansell, J. Etourneau, B. Chevalier, SmCo<sub>3</sub>/Cu particles elaboration using a supercritical fluid process, *J. Alloys and Compounds*, **2001**, 323 – 324, 412 – 416.
- 187 C. Aymonier, C. Elissade, H. Reveron, F. Weill, M. Maglione, F. Cansell, Supercritical fluid technology of nanoparticle coating for new ceramic materials, *J. Nanosci. And Nanotech.*, **2005**, 5(6), 980 – 983.
- 188 Z. Lou, Q. Chen, Y. Zhang, Preparation of carbon spheres consisting of amorphous carbon cores and graphene shells, *Carbon*, **2004**, 42, 219 – 238.
- 189 X. Ye, H. Zhang, L. Wang, C. Wai, Modification of SiO<sub>2</sub> nanowires with metallic nanocrystals from supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2004**, 4(1-2), 82 – 85.
- 190 X. Ye, Y. Lin, C. Wai, Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbone nanotubes in supercritical carbon dioxide, *Chem. Comm.*, **2003**, 5, 642 – 643.
- 191 Y. Lin, X. Cui, X. Ye, Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium-modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid, *Electrochem. Comm.*, **2005**, 7, 267 – 274.
- 192 X. Ye, Y. Lin, C. Wang, M. Engelhard, Y. Wang, C. Wai, Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 908 – 913.
- 193 Y. Lin, X. Cui, C. Yen, C. Wai, PtRu/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid : a novel electrocatalyst for direct methanol fuel cells, *Langmuir*, **2005**, 21, 11474 – 11479.
- 194 X. Ye, Y. Lin, C. Wang, C. Wai, Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, **2003**, 15 (4), 316 – 319.
- 195 J. Fages, H. Lochard, E. Rodier, J. Letourneau, M. Sauceau, La génération de solide divisés par fluides supercritique, *The canadian Journal of Chem. Eng.*, **2003**, 81, 161 – 174.
- 196 M. Türk, Formation of small organic particles by RESS : experimental and theoretical investigations, *J. Supercritical Fluids*, **1999**, 15, 79 – 89.
- 197 R. Mohamed, P. Debenetti, R. Prud'homme, Effects on process conditions on crystals obtained from supercritical mixture, *AIChE*, **1999**, 35(2), 325 – 328.
- 198 A. Moussa, H. Ksibi, C. Tenaud, M. Baccar, Parametric study on the nozzle geometry to control the supercritical fluid expansion, *Int. Journal of Therm. Sci.*, **2005**, 44, 774 – 786.
- 199 R. Wissinger, M. Paulaitis, Swelling and sorption in polymer-CO<sub>2</sub> mixtures at elevated pressures, *J. Polymer Sci.: Part. B, Polymer phys.*, **1987**, 25, 2497 – 2510.
- 200 J. Jung, M. Perrut, Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, *J. Supercritical Fluids*, **2001**, 20, 179 – 219.
- 201 E. Reverchon, R. Adami, Nanomaterials and supercritical fluids, *J. Supercritical Fluids*, **2006**, 37, 1 – 22.
- 202 A. Shariati, C. Peters, Recent developments in particle design using supercritical fluids, *Curr. Opinion in Solid State Mater. Sci.*, **2003**, 7, 371 – 383.
- 203 E. Reverchon, Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles, *J. supercritical Fluids*, **1999**, 15, 1 – 21.
- 204 D. Matson, J. Fulton, R. Petersen, R. Smith, Rapid expansion of supercritical fluid solution: solute formation of powders, thin films and fibbers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 2298 – 2308.
- 205 R. Petersen, D. Matson, R. Smith, Production of powders and films from supercritical solutions, *J. Mater. Sci.*, **1987**, 22, 1919 – 1928.
- 206 J. Tom, P. Debenedetti, Formation of bioerodible polymeric microspheres and microparticles by rapid expansion of supercritical solutions, *Biotechn. Prog.*, **1991**, 7, 403 – 411.
- 207 L. Benedetti, A. Bertucco, P. Pallado, Production of micronic particles of biocompatible polymer using supercritical carbon dioxide, *Biotechn. Bioeng.*, **1997**, 53, 232 – 237.
- 208 A. Lele, A. Shine, Morphology of polymers precipitated from a supercritical solvent, *AIChE*, **1992**, 38, 742 – 752.
- 209 M. Meziani, P. Pathak, R. Hurezeanu, M. Thies, R. Enick, Y. Sun, Supercritical-Fluid processing technique for nanoscale polymer particles, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 704 – 707.
- 210 N. Elvassore, T. Parton, A. Bertucco, V. DiNoto, Kinetics of particle formation in the gas antisolvent precipitation process, *AIChE*, **2003**, 49, 859.
- 211 J. Owens, K. Anseth, T. Randolph, Mechanism of microparticle formation in the compressed antisolvent precipitation an photopolymerization (CAPP) process, *Langmuir*, **2003**, 19, 3926 – 3934.
- 212 P. Kappler, W. Leiner, M. Petermann, E. Weidner, Size and morphology of particles generated by spraying polymer-melts with carbon dioxide, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 28 – 30 April **2003**, Versailles, 3, 1891 – 1896.
- 213 Z. Knez, high pressure micronisation of polymers, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 28 – 30 April **2003**, Versailles, 3, 1865 – 1870.

- 214 S. Nalawade, L. Janssen, Production of polymer particles using supercritical carbon dioxide as a processing solvent in an extruder, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 28 – 30 April **2003**, Versailles, 3, 1559 – 1563.
- 215 S. Howdle, M. Watson, M. Whitaker, V. Popov, M. Davies, F. Mandel, J. Wang, K. Shakesheff, Supercritical fluid mixing: preparation of thermally sensitive polymer composites containing bioactive materials, *Chem. Comm.*, **2001**, 109 – 110.
- 216 C. Domingo, E. Berends, G. Van Rosmalen, Precipitation of ultrafine organic crystals from the rapid expansion of supercritical solution over a capillary and a frit nozzle, *J. Supercritical Fluids*, **1997**, 10, 39 – 55.
- 217 H. Kröber, U. Teipel, H. Krause, The formation of small organic particles using supercritical fluids, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 8 – 12 April **2000**, Atlanta.
- 218 R. Thakur, R. Gupta, Rapid expansion of supercritical solution with solid cosolvent (RESS-SC) process : Formation of Griseofulvin nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 7380 – 7387.
- 219 M. Charoenchaitrakool, F. Dehghani, N. Foster, Micronization by RESS to enhance the dissolution rate of poorly water soluble pharmaceuticals, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 8 – 12 April **2000**, Atlanta.
- 220 R. Thiering, F. Dehghani, A. dillow, N. Foster, Synthesis, Micronization of model proteins using compressed carbon dioxide, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 8 – 12 April **2000**, Atlanta.
- 221 M. Cacerro, S. Ferrero, S. Vicente, GAS crystallisation of  $\beta$ -carotene from ethyl acetate solutions using CO<sub>2</sub> as antisolvent, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 8 – 12 April **2000**, Atlanta.
- 222 E. Reverchon, G. Delle porta, Production of antibiotic micro- and nano-particles by supercritical antisolvent precipitation, *Powder Tech.*, **1999**, 106, 23 – 29.
- 223 E. Reverchon, I. De Marco, Supercritical antisolvent precipitation of cephalosporins, *Powder Tech.*, **2006**, 164, 139 – 146.
- 224 J. Cai, X. Liao, Z. Zhou, Microparticle formation and crystallization rate of HMX using supercritical carbon dioxide anti-solvent recrystallization, *Proceedings of the 4<sup>th</sup> international symposium on supercritical fluids*, 11 – 14 May **1997**, Japan, 23 – 26.
- 225 E. Reverchon, G. Delle Porta, A. Di Trollo, Morphological analysis of nanoparticles generated by S.A.S., *Proceeding of the 4<sup>th</sup> Italian conference on supercritical fluids and their application*, 7 – 10 September **1997**, Capri, 335 – 342.
- 226 M. Hanna, P. York, Patent, WO 95/01221, 1994.
- 227 S. Yeo, J. Choi, T. Lee, Crystal formation of BaCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl using supercritical fluid antisolvent, *J. Supercritical Fluids*, **2000**, 16, 235 – 246.
- 228 Y. Sun, H. Rollins, R. Guduru, Preparations of nickel, cobalt and iron nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solutions (RESS) and chemical reduction, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 7 – 9.
- 229 Y. Sun, P. Atornjitjawat, M. Meziani, Preparation of silver nanoparticles via rapid expansion of water in carbon dioxide microemulsion into reductant solution, *Langmuir*, **2001**, 17, 5707 – 5710.
- 230 Y. Sun, R. Guduru, F. Lin, T. Whiteside, Preparation of nanoscale semiconductors through the rapid expansion of supercritical solution (RESS) into liquid solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4663 – 4669.
- 231 N. Levit, D. Pestov, G. Tepper, High surface area polymer coatings for SAW-based chemical sensor applications, *Sensors and Actuators B*, **2002**, 82, 241 – 249.
- 232 J. Shim, M. Yates, K. Johnston, Polymer coatings by rapid expansion of suspensions in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 3655 – 3662.
- 233 M. Gallyamov, R. Vinokur, L. Nikitin, High-quality ultrathin polymers films obtained by deposition from supercritical carbon dioxide as imaged by atomic force microscopy, *Langmuir*, **2002**, 18, 6928 – 6934.
- 234 B. Hansen, B. Hybertson, R. Barkley, R. Sievers, Supercritical fluid transport-chemical deposition of films, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 749 – 752.
- 235 E. Glebov, L. Yuan, L. Krishtopa, O. Usov, Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 4058 – 4068.
- 236 Y. Wang, R. Pfeffer, R. Dave, R. Enick, Polymer encapsulation of fine particles by a supercritical antisolvent process, *AIChE*, **2005**, 51(2), 440 – 455.
- 237 Y. Wang, R. Dave, R. Pfeffer, Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical antisolvent process, *J. Supercritical Fluids*, **2004**, 28, 85 – 89.

- 238 P. Chattopadhyay, R. Gupta, Supercritical CO<sub>2</sub> based production of magnetically responsive micro- and nanoparticles for drug targeting, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 6049 – 6058.
- 239 Y. Sun, H. Rollins, Preparation of polymer-protected semiconductor nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solution, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 288, 585 – 588.
- 240 M. Meziani, Y. Sun, Protein-conjugated nanoparticles from rapid expansion of supercritical solution into aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8015 – 8018.
- 241 M. Meziani, H. Rollins, L. Allard, Y. Sun, Protein-protected nanoparticles from rapid expansion of supercritical solution into aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11178 – 11182.
- 242 I. Ribeiro Dos Santos, J. Richard, B. Pech, C. Thies, J. Benoit, Microencapsulation of protein particles within lipids using a novel supercritical fluid process, *Int. J. of Pharma.*, **2002**, 242, 69 – 78.
- 243 K. Matsuyama, K. Mishima, K. Hayashi, H. Ishikawa, Formation of microcapsules of medicines by the rapid expansion of supercritical solution with a nonsolvent, *J. Appl. Polymer Science*, **2003**, 89, 742 – 752.
- 244 K. Matsuyama, K. Mishima, H. Umemoto, S. Yamaguchi, Environmentally benign formation of polymeric microspheres by rapid expansion of supercritical carbon dioxide solution with a nonsolvent, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 4149 – 4155.
- 245 N. Elvassore, A. Bertucco, P. Caliceti, Production of protein-loaded polymeric microcapsules by compressed CO<sub>2</sub> in mixed solvent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 795 – 800.
- 246 N. Elvassore, A. Bertucco, P. Caliceti, Production of insulin-loaded poly(ethylene glycol)/poly(L-lactide) (PEG/PLA) nanoparticles by GAS antisolvent techniques, *J. Pharma. Sci.*, **2001**, 90(10), 1628 – 1636.
- 247 L. Tu, F. Dehghani, N. Foster, Micronisation and microencapsulation of pharmaceuticals using a carbon dioxide antisolvent, *Powder Techn.*, **2002**, 126, 134 – 149.
- 248 R. Falk, T. Randolph, J. Meyer, R. Kelly, M. Manning, Controlled release of ionic compounds from poly (L – lactide) microspheres produced by precipitation with a compressed antisolvent, *J. Controlled Release*, **1997**, 44, 77 – 85.



## Chapitre II :

## Partie expérimentale



<b>Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>1. Nano ingénierie de surface par des nanoparticules métalliques .....</b>	<b>77</b>
<i>1.1. Montage expérimental et protocole.....</i>	<i>77</i>
1.1.1. Montage expérimental.....	77
1.1.2. Protocole expérimental.....	79
<i>1.3. Réactifs.....</i>	<i>82</i>
<i>1.4. Détermination des coordonnées critiques des mélanges CO<sub>2</sub> / alcools.....</i>	<i>83</i>
<b>2. Enrobage de particules par des polymères .....</b>	<b>85</b>
<i>2.1. Montages expérimentaux.....</i>	<i>85</i>
2.1.1. Procédé SAS (Supercritical AntiSolvent) .....	85
2.1.2. Procédé PCA (Precipitation from a Compressed Antisolvent) .....	86
<i>2.2. Principe général.....</i>	<i>88</i>
<b>3. Techniques de caractérisation et support modèle .....</b>	<b>92</b>
<b>Références .....</b>	<b>93</b>





## Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est la modification de surface de matériaux en milieux fluides supercritiques avec de l'inorganique ou de l'organique par des procédés mettant en œuvre des transformations chimiques et physiques respectivement. Ce second chapitre est dédié à la présentation des procédés qui ont été développés à cet effet.

Dans une première partie, nous présentons le montage qui a été développé pour structurer la surface des matériaux par des nanoparticules métalliques, puis dans une seconde partie, nous détaillons les procédés développés au laboratoire pour permettre le dépôt d'une couche de polymère à la surface des matériaux. Pour chaque méthode, le principe, les montages expérimentaux et les réactifs mis en œuvre sont décrits. Ensuite, les techniques utilisées pour caractériser les dépôts sont présentées.

## 1. Nano ingénierie de surface par des nanoparticules métalliques

Afin de réaliser la modification de surface de matériaux par des nanoparticules métalliques, nous avons utilisé la technique de Déposition Chimique en Fluides Supercritiques (SFCD : Supercritical Fluid Chemical Deposition) qui a été décrite dans le chapitre I.

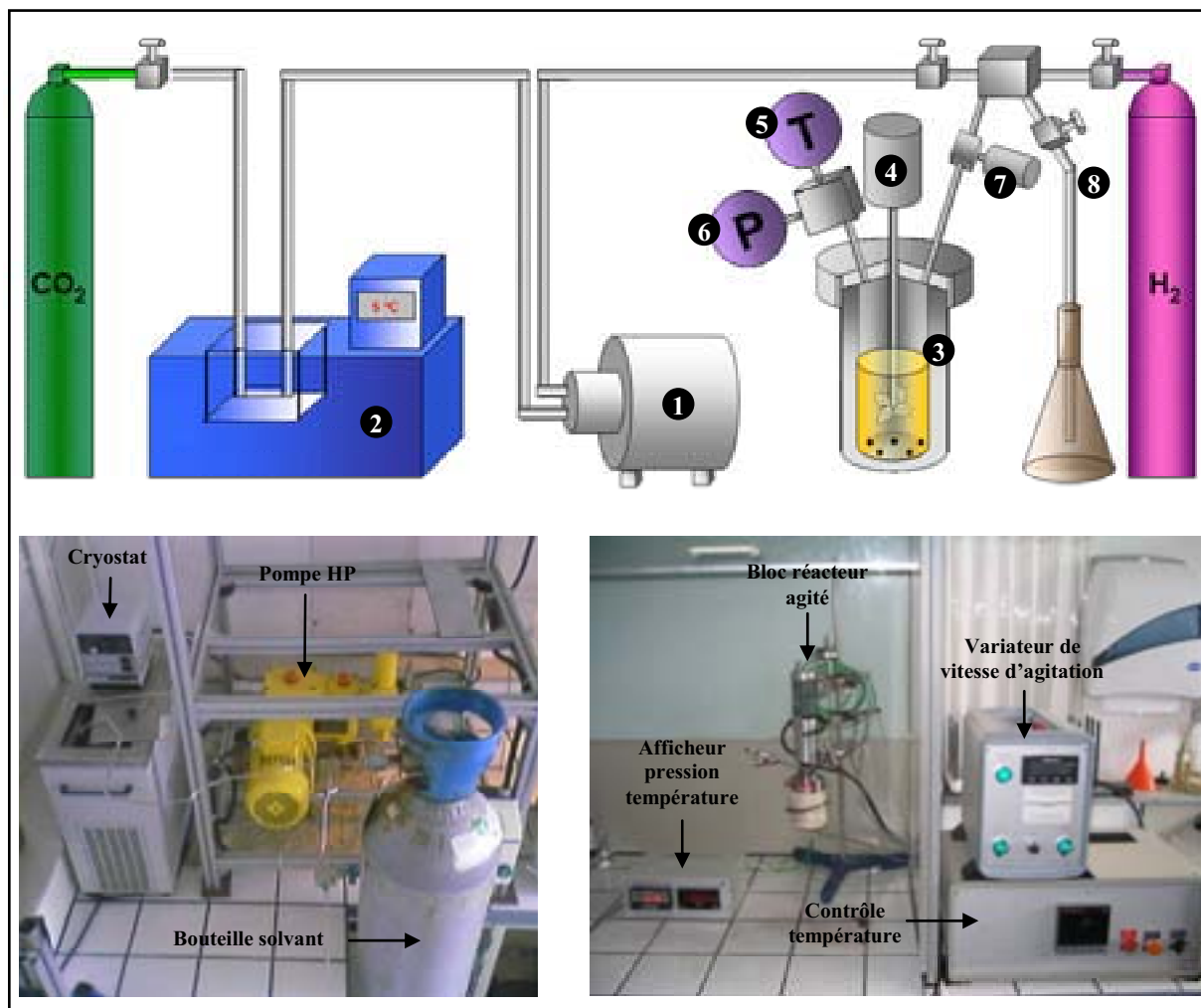
### 1.1. Montage expérimental et protocole

#### 1.1.1. Montage expérimental

Le montage utilisé pour l'enrobage de particules en milieux fluides supercritique est présenté sur la Figure II-1.

La source de solvant est constituée d'un bouteille de type tube plongeur (Air Liquide, 50 bars) qui alimente le montage via une pompe à membrane haute pression (Dosapro Milton Roy, 0-1 L/heure) ❶ . Pour éviter les problèmes de cavitation au niveau des têtes de pompe, le solvant est refroidi préalablement à 5°C dans un cryostat (Bioblock 18201) ❷ . Le montage en lui-même se compose d'un réacteur haute pression / haute température muni d'un agitateur (acier inox 316, volume interne : 50 cm<sup>3</sup>, conditions maximales d'utilisation : 250°C, 30 MPa,

agitation : 0–2000 tours/min) ❸ et ❹ (Figure II-2, 1 et 2). La température peut être régulée grâce à un enroulement chauffant (Thermocoax, résistance filaire, longueur : 2 mètres, diamètre : 15 mm, résistance : 11  $\Omega$ ) qui entoure le réacteur, couplé à un régulateur de température (Eurotherm). Un thermocouple (Thermocoax, type K) ❺, ainsi qu'un capteur de pression (FGP Sensors, 0-70 MPa) ❻ permettent de connaître les conditions au sein du réacteur. Enfin, un disque de rupture est placé en haut du montage afin de sécuriser l'installation en cas de surpression ❼ (pression de rupture : 27-30 MPa).

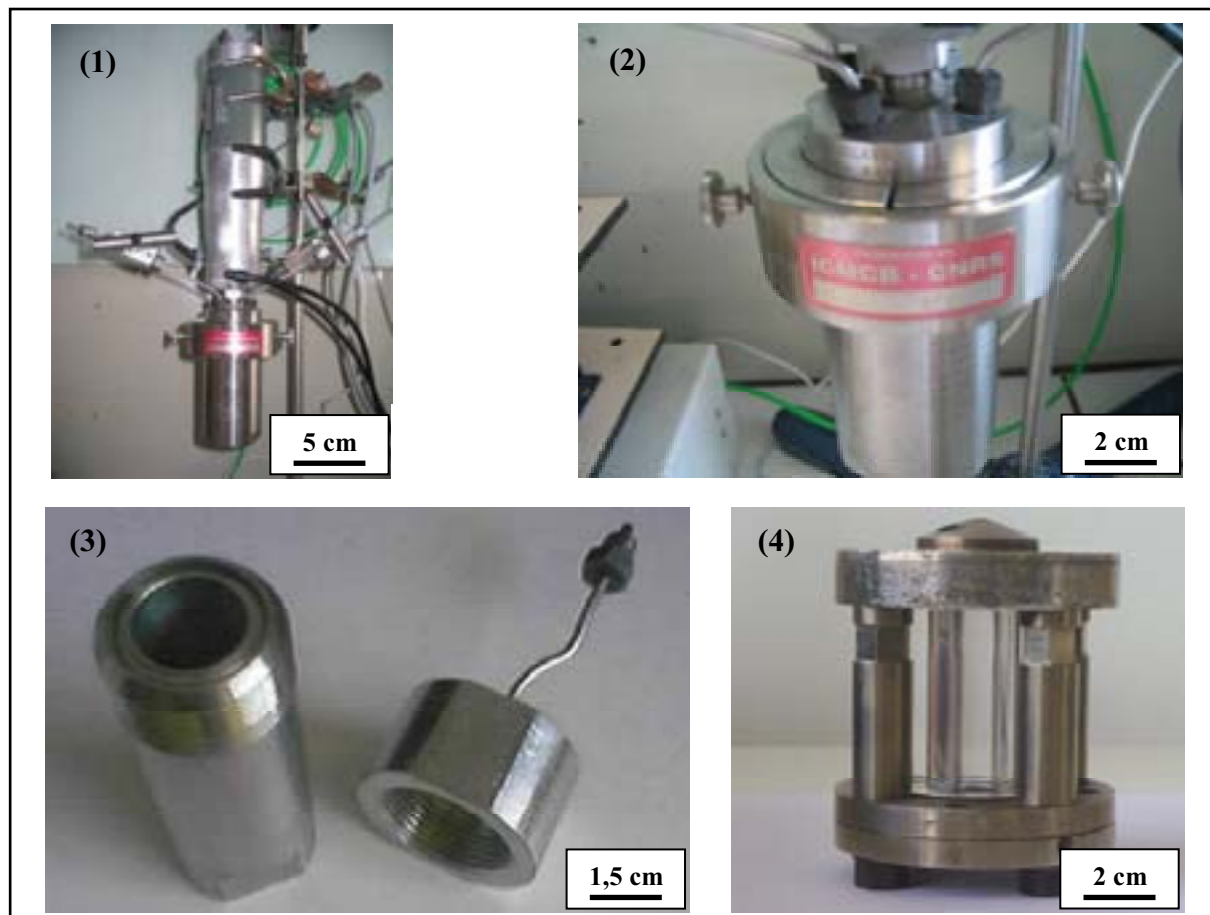


**Figure II-1:** Montage d'enrobage par des nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques développé à l'ICMCB.

Deux autres types de réacteurs ont été utilisés pour les besoins de l'étude :

- Un réacteur en acier inoxydable de volume interne 27,5 cm<sup>3</sup> pour réaliser des expériences complémentaires ne nécessitant pas d'agitation (Figure II-2, 3).

- Une cellule composée d'un tube en saphir, travaillant jusqu'à 150°C et 15MPa avec un volume interne de 8,8 cm<sup>3</sup> et offrant la possibilité d'observer visuellement l'évolution du mélange réactionnel en cours d'expérience (Figure II-2, 4).



**Figure II-2 :** Photographie des différents types de réacteurs utilisés. (1,2) Réacteur inox agité 50 cm<sup>3</sup>, (3) réacteur inox 27,5 cm<sup>3</sup>, (4) cellule saphir 8,8 cm<sup>3</sup>.

### 1.1.2. Protocole expérimental

Le procédé de synthèse de matériaux inorganiques en milieux fluides supercritiques est basée sur la transformation chimique d'un précurseur. Les précurseurs utilisés sont des complexes métalliques composés d'un ion métallique central entouré de ligands organiques. Dans cette étude, la transformation chimique est une réaction de **réduction** du précurseur métallique pour former des nanoparticules métalliques, en présence du matériau modèle à décorer en surface. Le procédé se décompose en plusieurs étapes décrites sur la Figure II-3 :

- La première étape consiste à solubiliser une quantité connue de précurseur métallique dans un cosolvant liquide (alcool dans cette étude), puis à y adjoindre les particules à enrober. Le mélange est placé dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes afin d'améliorer la dispersion des particules. Le rôle du cosolvant est double : il permet d'une part d'améliorer la solubilité des précurseurs organométalliques dans le  $\text{scCO}_2$ , et d'autre part d'aider à la réduction du précurseur. Cette solution colloïdale est ensuite placée dans la cellule haute pression / haute température, qui est pressurisée avec le solvant principal (dans notre étude, le  $\text{CO}_2$ ). Un réducteur ( $\text{H}_2$ ) est alors ajouté en excès au mélange (1).
  
- Dans un deuxième temps, le réacteur est chauffé jusqu'à atteindre des conditions de température et de pression supérieures aux coordonnées critiques du mélange réactionnel, afin d'être en milieu homogène (2). En effet, puisque nous travaillons en mode fermé à volume constant, une élévation de température engendre une augmentation de la pression. Une fois que les conditions de pression et de température requises sont atteintes, on stabilise le système pendant un temps défini, pour permettre la réduction du précurseur par le dihydrogène.
  
- La présence du réducteur au sein du milieu réactionnel, associée à une élévation de température, permet de décorer la surface du matériau par des nanoparticules métalliques (3).
  
- Enfin, la dernière étape consiste à récupérer les particules enrobées. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être mises en œuvre :
  - Si l'on souhaite récupérer les matériaux enrobés dans le cosolvant, il suffit de refroidir le réacteur. En dessous d'une certaine température, le mélange cesse d'être supercritique et redevient biphasique avec l'hydrogène (gazeux) et un mélange  $\text{CO}_2$  / cosolvant (liquide). En décompressant le réacteur, l'hydrogène et le  $\text{CO}_2$  sont éliminés et les particules enrobées sont récupérées dans le cosolvant liquide (4a).
  
  - On peut également récupérer les matériaux enrobés sous forme d'une poudre sèche (4b). Il s'agit alors de réaliser un nettoyage au  $\text{CO}_2$  dans les conditions de pression et de

température dans lesquelles a été réalisée l'expérience, afin d'entraîner le cosolvant. La durée du séchage dépend de la quantité de cosolvant présente dans le réacteur.

Les résidus organiques résultants de la décomposition du précurseur métallique sont évacués lors de la décompression.

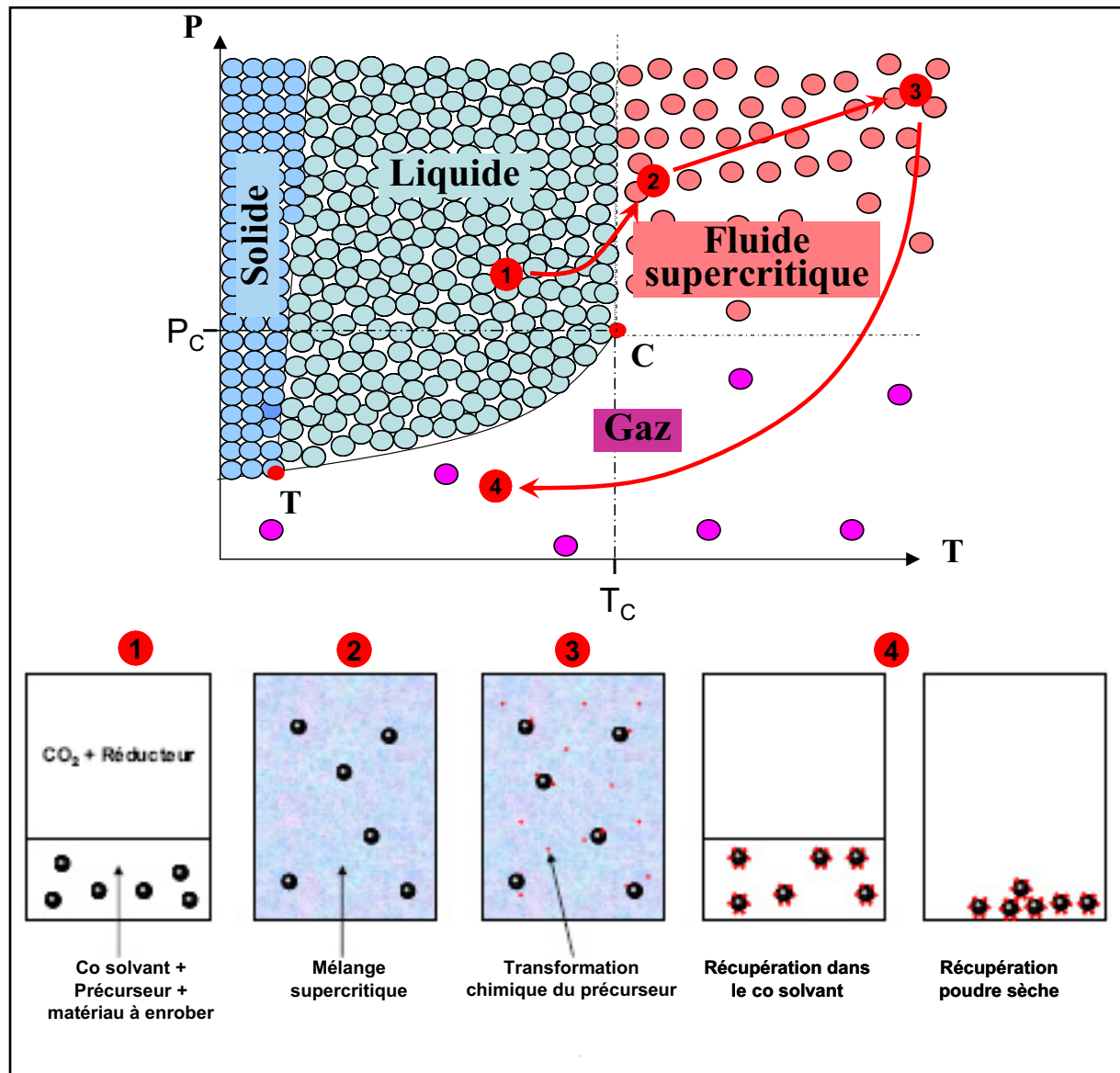
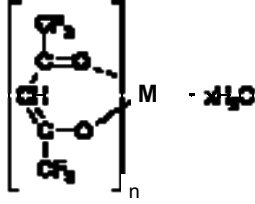


Figure II-3 : Représentation schématique du procédé de modification de surface.

### 1.3. Réactifs

Les réactifs utilisés au cours de ce procédé de modification de surface sont décrits dans le Tableau II-1.

**Tableau II-1 : Réactifs utilisés pour le procédé de nanostructuration de surface par des nanoparticules métalliques.**

Milieu réactionnel			Précurseur
Solvant	Co-solvant	Réducteur	
CO <sub>2</sub> (90% molaire)	Alcool (méthanol, éthanol, isopropanol) (5% molaire)	H <sub>2</sub> (5% molaire)	Hexafluoroacétylacétonates métalliques
- Utilisé dans la plupart des procédés en milieux fluides supercritiques, - Faible coût, - Innocuité, - Coordonnées critiques facilement atteignables (T <sub>c</sub> = 31,4°C, p <sub>c</sub> = 7,38 MPa).	- Augmente la solubilité du précurseur métallique au sein du mélange réactionnel, - Assiste la réaction de réduction du précurseur métallique.	- Miscible avec le CO <sub>2</sub> , - Pas de pollution du matériau synthétisé [1].	- Bonne solubilité dans le CO <sub>2</sub> supercritique [2, 3, 4], - Utilisés pour la déposition de films métalliques en CVD, - Formule générale : 

Cette étude sur l'ingénierie de surface des matériaux a été réalisée sur un support modèle. Ce support doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Il doit permettre une caractérisation facile de l'enrobage en ayant une morphologie régulière et homogène.
- Il doit être stable dans les conditions de température et de pression étudiées.

Dans ce contexte, nous avons réalisé des essais : (i) de modification de surface par des nanoparticules métalliques et (ii) d'enrobage par des polymères, sur des billes de silice (Alfa Aesar, 500 +/- 50 nm).

Le milieu réactionnel étant constitué des trois composés, il est nécessaire de connaître les coordonnées critiques du mélange qui ne sont plus égales à celles du corps pur CO<sub>2</sub>.

#### **1.4. Détermination des coordonnées critiques des mélanges CO<sub>2</sub> / alcools**

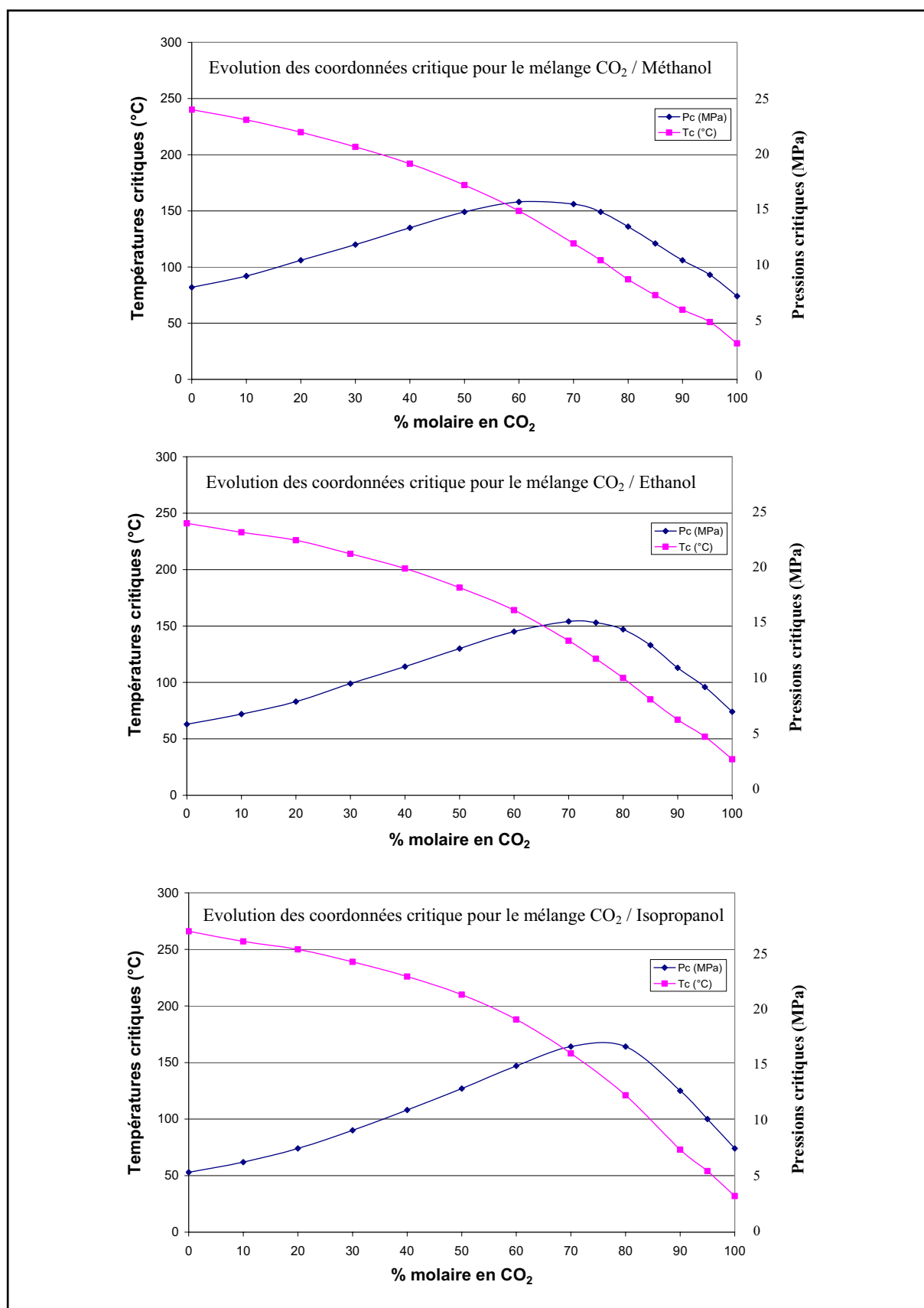
Une donnée importante dans la réalisation du procédé d'enrobage est de s'assurer que le milieu réactionnel soit bien supercritique dans les conditions de température et de pression qui sont appliquées. En effet, les coordonnées critiques d'un mélange de composés varient selon les proportions respectives des constituants.

Les milieux réactionnels qui ont été utilisés se composent de CO<sub>2</sub> (90% molaire), d'alcools (5% molaire) et de dihydrogène (5% molaire). Nous avons fait l'hypothèse d'un mélange binaire CO<sub>2</sub>/alcool (95/5 molaire) pour calculer les coordonnées critiques du mélange réactionnel, en négligeant l'hydrogène. En effet, ce dernier possède des coordonnées critiques très basses (-239°C, 1,5MPa) qui n'augmentent pas les coordonnées critiques du mélange, contrairement aux alcools.

Peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature, c'est pourquoi nous avons utilisé la modélisation pour déterminer les coordonnées critiques des mélanges en utilisant le logiciel **Prophy Plus**. Un modèle thermodynamique d'interactions moléculaires, basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson, est utilisé par le logiciel. On peut alors obtenir l'évolution des coordonnées critiques des mélanges CO<sub>2</sub> / alcools pour différents pourcentages molaires en CO<sub>2</sub> (Figure II-4). En comparant ces données avec celles trouvées dans la littérature pour le mélange CO<sub>2</sub> / éthanol [5], on peut considérer que la détermination du point critique par modélisation est valide à +/- 10 % d'erreur sur les valeurs de température et de pression.

A partir des résultats obtenus par cette simulation, les conditions minimales d'expérimentation ont pu être fixées en terme de température et de pression. Les essais de modifications de surfaces par déposition de nanoparticules métalliques ont donc été réalisés dans la suite de ce manuscrit dans une gamme de température comprise entre 100 et 150°C et pour des pressions allant de 20 à 28 MPa.

Nous avons vérifié dans une cellule saphir (transparente) que le mélange réactionnel était dans les conditions supercritiques (monophasique) pour ces conditions expérimentales.



**Figure II-4 :** Evolution des coordonnées critiques des mélanges CO<sub>2</sub> / alcools (méthanol, l'éthanol et isopropanol) en fonction de la proportion en CO<sub>2</sub>, obtenue avec le logiciel Prophy Plus.



## 2. Enrobage de particules par des polymères

Dans ce projet de recherche, le matériau modèle a été enrobé par des polymères en utilisant deux procédés antisolvants, le PCA (Precipitation from a Compressed Antisolvent) et le SAS (Supercritical AntiSolvent). L'objectif est de comparer les résultats obtenus avec ces deux méthodes (morphologie du dépôt, épaisseur, etc.). Ces deux procédés, décrits dans le chapitre I, reposent sur un seul et même principe général et ne diffèrent que dans leur réalisation.

### 2.1. Montages expérimentaux

Deux montages expérimentaux ont été développés afin de réaliser l'enrobage du matériau modèle par des polymères :

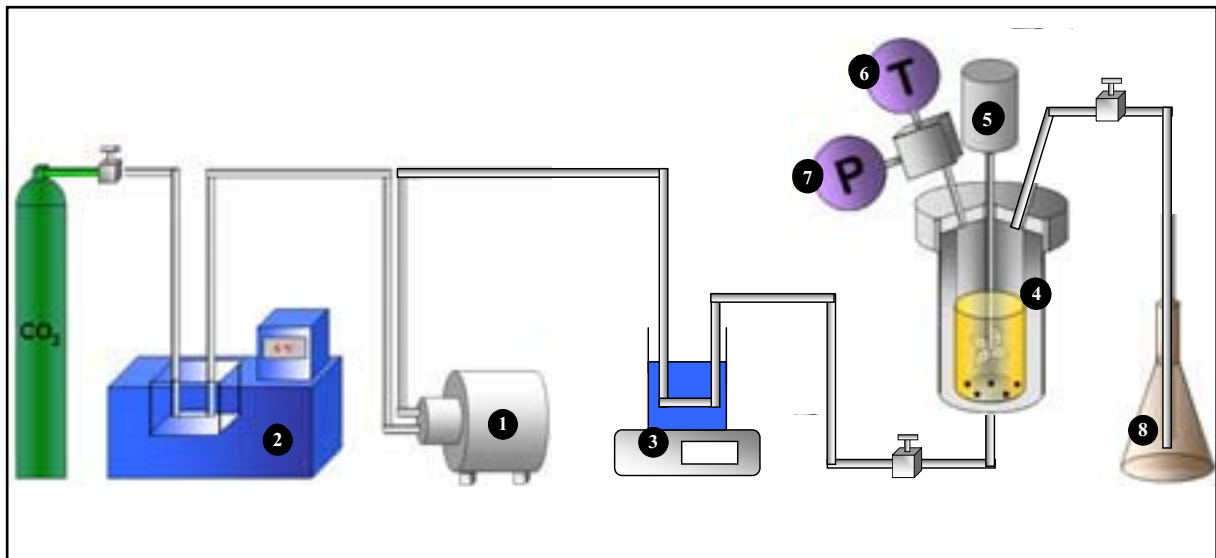
- L'un utilise le procédé SAS (Supercritical AntiSolvent) pour lequel l'antisolvant est injecté dans une solution contenant le solvant et le polymère dissout,
- L'autre utilisant le procédé PCA (Precipitation from a Compressed Antisolvent) où la solution initiale est cette fois injectée dans l'antisolvant sous forme de gouttelettes.

Ces montages utilisent le même réacteur agité haute pression haute température qui a été présenté pour la nanostructuration de surface par des métaux.

#### 2.1.1. Procédé SAS (Supercritical AntiSolvent)

Dans le cas du procédé SAS (Figure II-5), le système de chargement du CO<sub>2</sub> présenté précédemment (bouteille + pompe HP ② + cryostat ①) est réutilisé. Il s'agit toutefois de préchauffer le CO<sub>2</sub> avant de l'injecter dans le réacteur où a été placée la solution de solvant et de polymère, afin qu'il soit supercritique. Pour ce faire, le CO<sub>2</sub> est pressurisé à 15 MPa et passe dans un bain marie d'eau chaude à 80°C ③, avant son injection dans le réacteur

Le reste du montage est similaire à celui qui a été développé pour la nanostructuration de surface.



**Figure II-5** : Montage réalisé à l'ICMCB pour l'enrobage de matériaux par des polymères en utilisant le procédé SAS. (1) pompe haute pression, (2) cryostat, (3) plaque chauffante, (4) réacteur agité haute pression haute température, (5) agitateur, (6) thermocouple, (7) capteur de pression, (8) verrerie de récupération.

En pratique, une solution contenant une masse définie de polymère et les particules à enrober est préparée puis placée dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes pour favoriser la dispersion des particules. Cette solution est chargée dans le réacteur agité haute pression haute température.

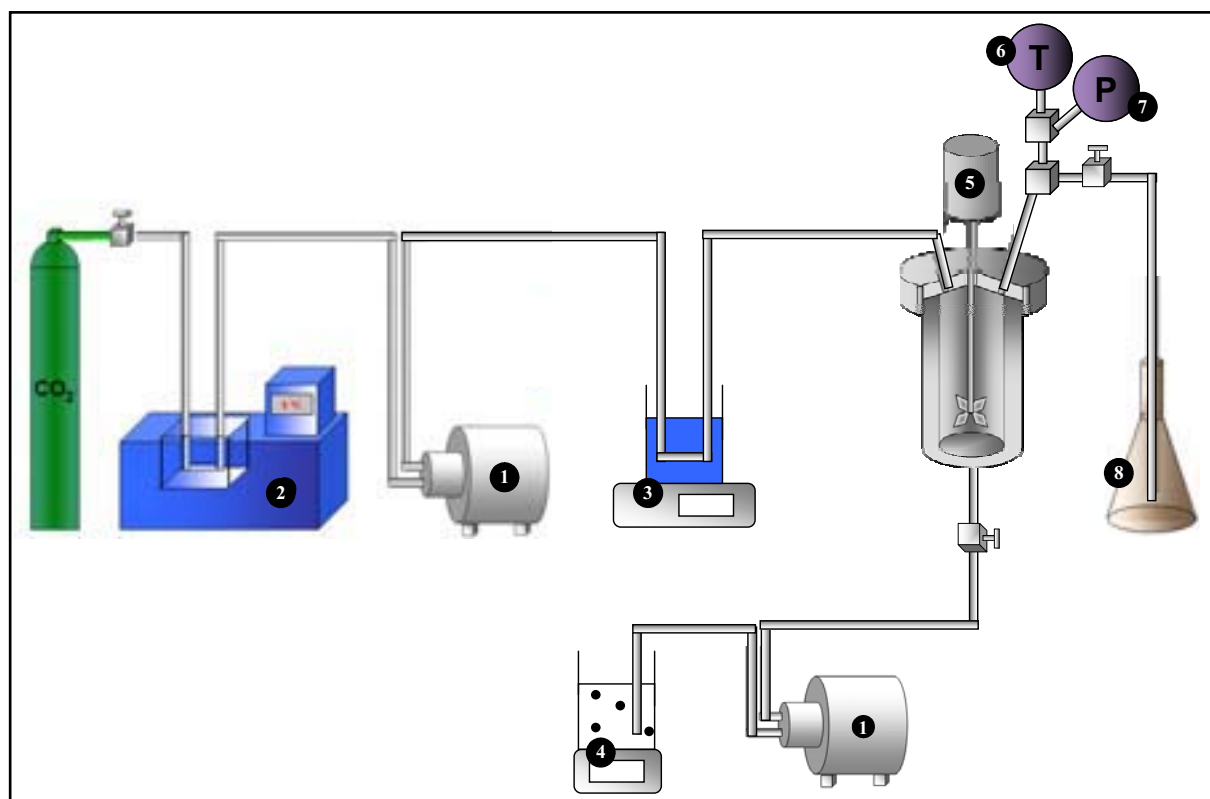
Le scCO<sub>2</sub> est ensuite injecté à 80°C, 15 MPa dans le réacteur avec un débit constant jusqu'à atteindre les conditions désirées au sein du réacteur.

Enfin, on effectue un balayage continu au CO<sub>2</sub> en gardant constantes les conditions de pression et de température, afin d'entraîner et d'éliminer le solvant.

### 2.1.2. Procédé PCA (Precipitation from a Compressed Antisolvent)

Pour le procédé PCA, une ligne d'injection supplémentaire est ajoutée au montage. Il s'agit en effet de pouvoir alimenter le réacteur de manière continue avec le scCO<sub>2</sub> et la solution [solvant + polymère + particules à enrober]. La solution, placée dans un bécher sous agitation

④, est pompée puis injectée dans le réacteur pressurisé avec le scCO<sub>2</sub> (Figure II-6).



**Figure II-6 :** Montage réalisé à l'ICMCB pour l'enrobage de matériaux par des polymères en utilisant le procédé SAS. (1) pompes haute pression, (2) cryostat, (3) plaque chauffante, (4) solution + agitateur magnétique, (5) agitateur, (6) thermocouple, (7) capteur de pression, (8) verrerie de récupération.

En pratique, le réacteur est tout d'abord rempli de CO<sub>2</sub> puis porté dans les conditions de température et de pression désirées. La vanne de purge est ensuite entrouverte afin de faire passer en continu un flux de CO<sub>2</sub> au travers du réacteur, tout en conservant les conditions au sein de ce dernier. Une fois que le système est stabilisé en pression et en température, on injecte la solution dans le réacteur en allumant la pompe HP.

A la fin de l'injection, on poursuit le balayage au CO<sub>2</sub> afin d'éliminer le solvant et une poudre sèche est récupérée dans le réacteur.

Ces deux procédés antisolvants permettent de réaliser la précipitation d'un soluté par la mise en contact de deux phases miscibles, l'une jouant le rôle de solvant et l'autre d'antisolvant. En jouant sur les proportions du mélange de ces phases, on module la solubilité du soluté dans le milieu depuis sa forme solubilisée jusqu'à sa précipitation

## 2.2. Principe général

L'enrobage par des polymères peut être réalisé en plaçant les particules à enrober en suspension dans une solution Solvant + Polymère dissout, puis en y ajoutant un antisolvant qui fera précipiter le polymère sur les particules en suspension.

Bien que ces procédés soient relativement complexes du fait des effets combinés de l'hydrodynamique, de la cinétique de précipitation, de la thermodynamique et du transfert de matière, on peut suivre les différentes étapes de la précipitation sur un diagramme ternaire Solvant / Antisolvant / Polymère (Figure II-7).

Trois régions  $S_1$  en rouge,  $S_2$  en vert et  $S_3$  en blanc sont présentes dans ce diagramme. Elles représentent respectivement la phase correspondant au polymère dissout dans le solvant avec une proportion de  $\text{CO}_2$  absorbé, la phase constituée majoritairement de polymère avec de faibles proportions de solvant et de  $\text{CO}_2$  dissoutes et une région composée de deux phases, l'une riche en polymère et l'autre pauvre en polymère.

Les lignes tracées en noir représentent la solubilité du polymère dans le mélange solvant + antisolvant et les solubilités du solvant et de l'antisolvant dans le polymère.

- La première étape consiste à solubiliser une quantité connue de polymère dans un solvant. On place dans cette solution le matériau à enrober en suspension. Le matériau ne doit bien évidemment pas être soluble dans le solvant. On se trouve alors sur le point A dans le diagramme ternaire.
- Dans un deuxième temps, on mélange cette solution avec un fluide supercritique qui est miscible avec le solvant mais qui est antisolvant du polymère. Le  $\text{CO}_2$  est majoritairement utilisé car très peu de polymères sont solubles dedans. L'augmentation de la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans le mélange réactionnel engendre un déplacement sur une ligne A-B. La solution est alors gonflée par le fluide supercritique et il y a une interdiffusion du  $\text{CO}_2$  dans la solution et du solvant dans le  $\text{CO}_2$ . Le milieu perd peu à peu son pouvoir de solvation vis-à-vis du polymère (2).

- La solution atteint rapidement la saturation en polymère (point C) et on a la formation de deux phases, l'une visqueuse et riche en polymère qui emprisonne les particules présentes en suspension dans le milieu et l'autre, pauvre en polymère qui est majoritairement constituée de CO<sub>2</sub> et de solvant (3).
  
- Au fur et à mesure que l'interdiffusion se poursuit, la phase riche en polymère devient de plus en plus visqueuse. Il s'agit alors d'effectuer un balayage avec l'antisolvant afin d'éliminer en continu le solvant de manière à atteindre le point B pour lequel le milieu est entièrement constitué d'antisolvant et de polymère. La disparition du solvant entraîne la transition des phases riches en polymère vers la région S<sub>2</sub> (schématisée par les lignes en mauve sur le diagramme) (4).
  
- Le système est alors purgé pour évacuer l'antisolvant et les particules enrobées de polymère sont récupérées (5).

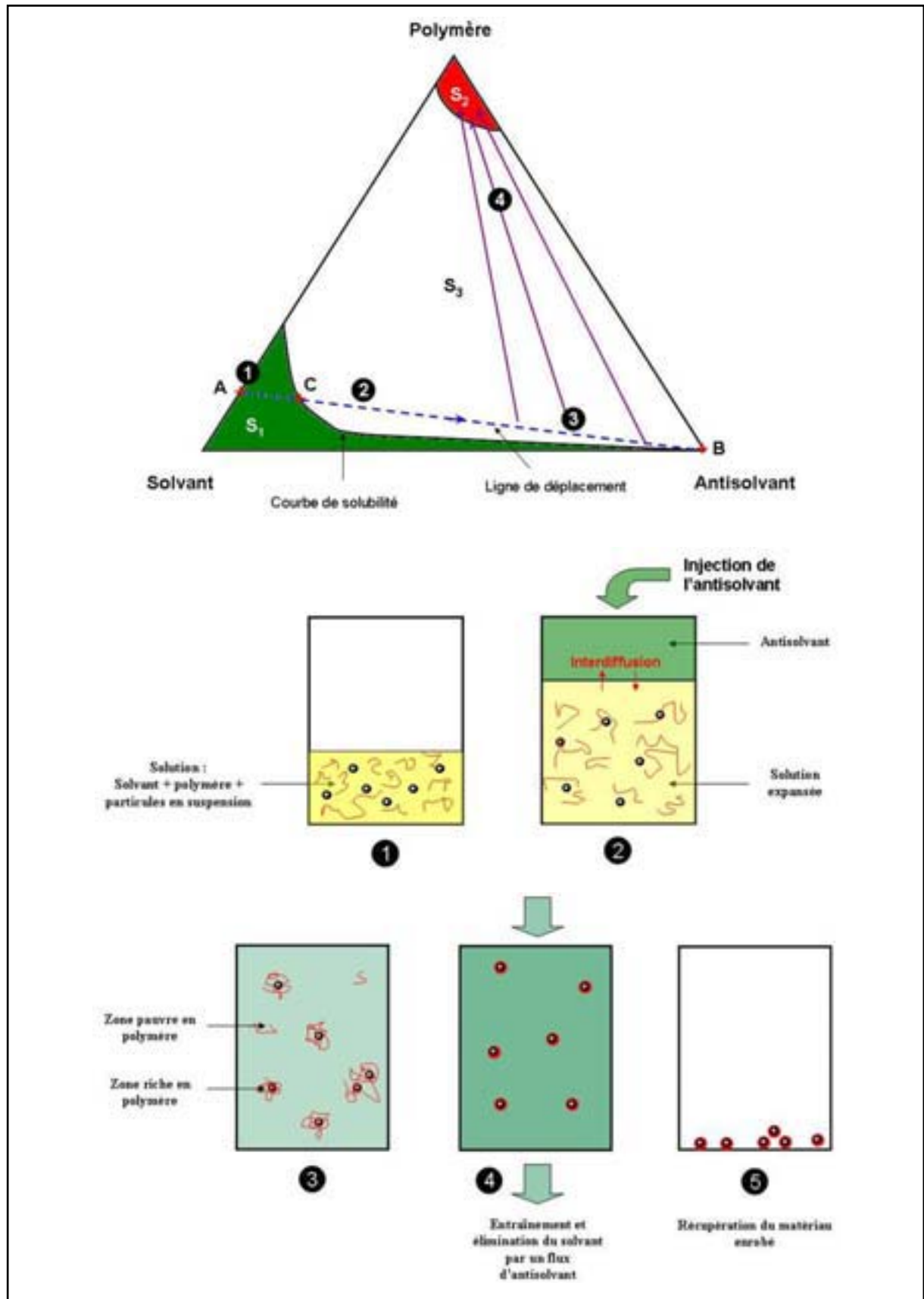


Figure II-7 : Différentes étapes de l'enrobage par des polymères en utilisant les procédés antisolvants.

Lorsque le point de précipitation du polymère est atteint, il est important que la proportion en solvant reste inférieure à une certaine valeur afin d'éviter toute redissolution du polymère dans le mélange réactionnel.

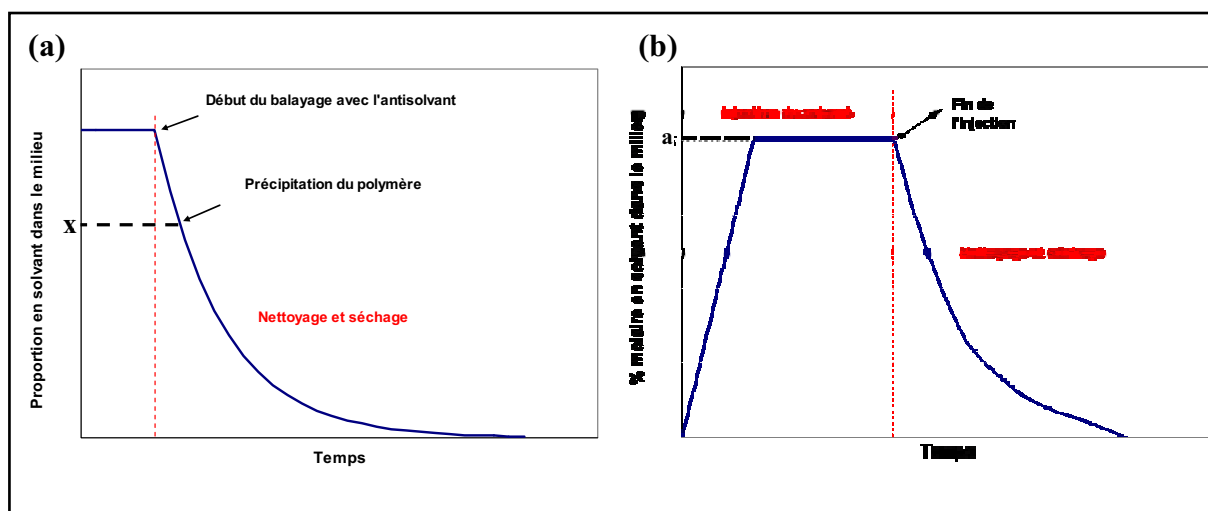
L'évolution de la proportion en solvant dans le réacteur dépend du procédé antisolvant qui est utilisé.

Dans le cas de l'utilisation du SAS, où l'antisolvant est injecté dans la solution, la proportion en solvant dans le réacteur est maximale en début d'expérimentation, car la solution y est placée. Elle diminue ensuite du fait de l'injection du CO<sub>2</sub> supercritique jusqu'à ce que le point de précipitation soit atteint. On est alors à une proportion  $x$  de solvant dans le mélange réactionnel. Cette proportion continue alors à décroître avec le temps pendant le balayage en CO<sub>2</sub> qui permet d'éliminer le solvant (Figure II-8, a).

Lorsque l'on utilise le procédé PCA, l'évolution de la proportion en solvant dans le mélange réactionnel est différente et peut être décomposée en trois étapes. Initialement, elle est nulle vu que le réacteur n'est rempli que de CO<sub>2</sub> supercritique.

Lorsque l'injection de la solution commence, le pourcentage molaire de solvant augmente jusqu'à un seuil de stabilisation. Dès la fin de l'injection, le taux décroît du fait du balayage continu au CO<sub>2</sub> supercritique qui entraîne et élimine le solvant.

Il s'agit donc que le pourcentage maximal de solvant dans le réacteur (noté  $a$  sur la Figure II-8, b) soit inférieur à la valeur  $x$  définie précédemment afin d'éviter toute solubilisation du polymère dans le mélange solvant + antisolvant.



**Figure II-8:** Evolution de la proportion en solvant dans le milieu réactionnel en fonction du temps pour les procédés S.A.S (a) et P.C.A (b).

Les matériaux modifiés en surface par des nanoparticules métalliques ou des polymères sont récupérés sous forme de poudres sèches qui sont analysées pour déterminer les caractéristiques des modifications de surface réalisées.

### 3. Techniques de caractérisation et support modèle

Les essais d'enrobage réalisés au cours de cette étude ont été caractérisés par différentes techniques qui sont détaillées dans le Tableau II-2 :

**Tableau II-2 :** *Techniques de caractérisations utilisées et objectifs associés.*

Technique	Objectif
Microscopie Electronique à Transmission (MET- JEOL 2000 FX)	
Microscopie Electronique à Balayage (MEB- JEOL 840)	- Morphologie et taille des nanoparticules
Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution (MEB-HR JEOL 6700F)	- Mesure du taux de couverture des particules enrobées
Microscopie à Force Atomique (AFM)	
L'analyse de l'Energie Dispersée par rayons X (EDX)	Analyse élémentaire de surface
Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)	
L'absorption atomique Spectroscopie UV Visible (Cary 1C)	Dosage des quantités de matériaux déposés
Diffraction des Rayons X sur poudre (Guinier, DRX- raie $CuK\alpha$ )	Analyse de la structure cristalline du
Diffraction des électrons (MET – JEOL 2000 FX)	matériau déposé



## Références

---

- [1] A. Cabanas, J. Blackburn, J. Watkins, Deposition of Cu films from supercritical fluids using Cu(I)  $\beta$ -diketonate precursors, *Microelectronic Eng.*, **2002**, 64, 53 – 61.
- [2] A. Lagalante, B. Hansen, T. Bruno, R. Sievers, Solubilities of Copper(II) and Chromium(III)  $\beta$ -diketonates in supercritical Carbon dioxide, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5781-5785.
- [3] V. Pessey, Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques, *thèse doct. Université Bordeaux I*, **2000**.
- [4] R. M'Hamdi, J. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier, Solubility and decomposition studies on metal chelates in supercritical fluids for ceramic precursor powder synthesis, *J. Supercritical Fluids*, **1991**, 4, 55-59.
- [5] H. Pöhler, E. Kiran, Volumetric properties of carbon dioxide + ethanol at high pressure, *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 384-388.



A grayscale micrograph showing a large, circular, textured structure, likely a nanostructure, with a rough, porous surface. The structure is centered in the frame and surrounded by a lighter, smoother background. The texture consists of small, interconnected particles or fibers, giving it a granular appearance.

**Chapitre III :**

**Nanostructuration de surface  
par des métaux**



<b>Introduction .....</b>	<b>99</b>
<b>1. Etudes cinétiques de la réduction de <math>\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> par <math>\text{H}_2</math> en milieux <math>\text{CO}_2</math>/Alcools</b>	<b>100</b>
1.1. <i>Introduction.....</i>	100
1.2. <i>Détermination expérimentale.....</i>	103
1.3. <i>Détermination des données cinétiques de la réaction de réduction de <math>\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> .....</i>	105
1.4. <i>Influence de la nature de l'alcool .....</i>	110
<b>2. Nanostructuration de surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre....</b>	<b>112</b>
2.1. <i>Caractérisation du système <math>\text{SiO}_2@ \text{nanoCu}</math> .....</i>	115
2.2. <i>Influence de la température, du temps de séjour et de l'ajout d'un catalyseur .....</i>	118
2.3. <i>Influence de la concentration initiale en précurseur .....</i>	121
2.4. <i>Influence du rapport massique précurseur / silice (<math>r_m</math>).....</i>	122
<b>3. Mécanisme de nanostructuration .....</b>	<b>124</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>126</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>128</b>



## Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons la nanostructuration de la surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre (nanoCu). Le système billes de silice / nanoCu est le système modèle choisi pour cette étude fondamentale de nano ingénierie de surface des matériaux en milieux fluides supercritiques. L'objectif est d'utiliser les potentialités de cette voie d'élaboration des matériaux pour maîtriser les caractéristiques des nanoCu (taille, morphologie, ...) et du dépôt (taux de couverture des billes de silice).

L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre I a montré que la synthèse de systèmes à nanoparticules supportées est généralement réalisée dans des conditions de température relativement élevées dans les milieux fluides supercritiques, pour les métaux de transition comme le cuivre ( $200^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ ). L'utilisation conjointe d'hydrogène et d'alcools permet d'abaisser cette température de dépôt pour que le procédé soit applicable à la nanostructuration de surface d'une large gamme de matériaux, en particulier les matériaux thermosensibles. Par ailleurs, il a été montré que la réduction d'un précurseur par l'hydrogène permettait d'obtenir des matériaux moins pollués que les réactions de thermolyse, qui ont tendance à former des résidus organiques à la surface des particules, provenant de la décomposition thermique de la partie organique du précurseur.

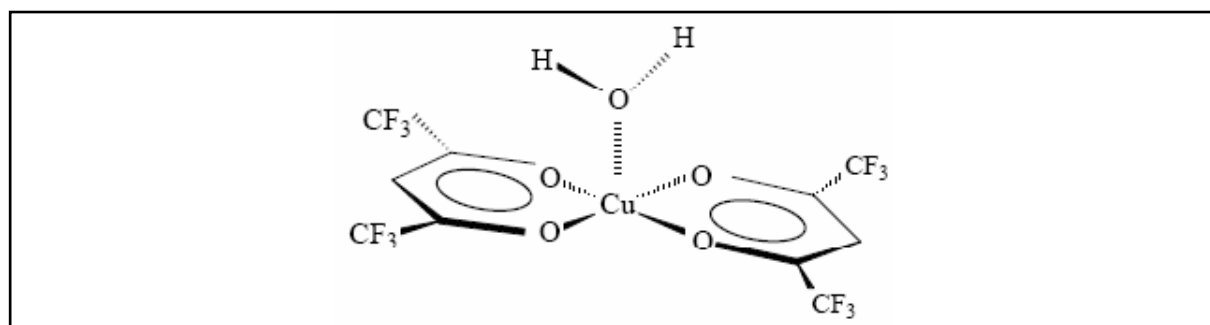
Dans une première partie, afin de contrôler la synthèse des nanoparticules de cuivre, il s'agit de contrôler la cinétique de la réaction de réduction du précurseur (l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre, noté **Cu(hfac)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O**). Dans ce contexte, la réduction par H<sub>2</sub> en milieux fluides supercritiques CO<sub>2</sub>/alcools, qui est une voie prometteuse sera présentée. Cette méthode doit permettre de travailler dans une gamme de température plus faible que ce qui a été obtenu dans la littérature. L'influence de la nature de l'alcool sur la cinétique de décomposition sera notamment étudiée.

Dans une seconde partie, la synthèse de nanoCu à la surface des billes de silice sera étudiée : contrôle de la taille et de la morphologie, maîtrise du taux de couverture des billes de silice, ceci étant possible par le contrôle de la cinétique de réduction du précurseur de cuivre via différents paramètres opératoires. Enfin, un mécanisme sera proposé pour décrire le processus de croissance des nanoCu à la surface des billes de silice.

## 1. Etudes cinétiques de la réduction de $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par $\text{H}_2$ en milieux $\text{CO}_2$ /Alcools

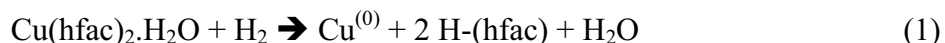
### 1.1. Introduction

Cette étude porte sur la réduction du précurseur de cuivre, l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre hydraté (Figure III-1), par le dihydrogène dans les milieux  $\text{CO}_2$ /alcool supercritiques.



**Figure III-1** : Représentation du complexe  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Des études antérieures ont déjà été réalisées sur la cinétique de la réaction de thermolyse de ce même précurseur en milieux  $\text{CO}_2$ /EtOH supercritique (80/20 molaire) pour des températures élevées ( $200^\circ\text{C}$ ) [1]. Toutefois, des études récentes ont montré que la réduction par l'hydrogène, adjoint au milieu  $\text{CO}_2$ /alcool, permet une transformation chimique plus douce qui limite la pollution du matériau élaboré par les résidus organiques du précurseur [2]. L'équation globale de la réaction peut alors s'écrire :

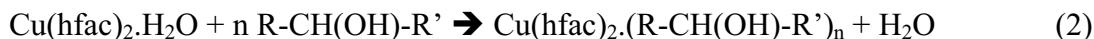


De plus, plusieurs auteurs reportent que la présence d'un alcool dans le milieu permet d'abaisser la température de réduction de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  d'une trentaine de degrés [3], sans toutefois proposer de mécanisme.

Pour trouver dans la littérature des études sur l'influence des alcools sur la cinétique de décomposition des précurseurs hexafluoroacétylacétonates, il faut se tourner vers la CVD. Des travaux ont été réalisés sur le rôle des cosolvants dans la cinétique de déposition du cuivre à partir de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [4,5]. L'utilisation des alcools, en particulier, permet effectivement d'augmenter considérablement le taux de cuivre déposé.



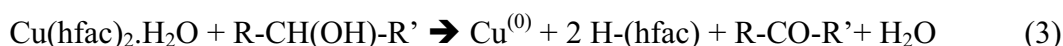
Le mécanisme réactionnel n'est pas encore complètement compris, toutefois, les auteurs s'accordent à dire que la première étape correspond à la complexation du précurseur par une ou deux molécule(s) d'alcool, qui se substitue(nt) à la molécule d'eau et entraîne(nt) la fragilisation des liaisons ioniques cuivre-oxygène au sein du précurseur (équation (2)) :



$n$  étant compris entre 1 et 2, puisque la coordinance du cuivre est de 6 (conformation spatiale des ligands autour de l'atome de cuivre en bipyramide à base carrée).

Ensuite, plusieurs possibilités se présentent :

- L'alcool joue directement le rôle de réducteur, en plus de l'hydrogène, en réduisant le précurseur selon l'équation (2):



Cette hypothèse a été confirmée par la présence de cétones et/ou d'aldéhydes dans le mélange réactionnel en fin de réaction. Toutefois, le mécanisme de réduction classique par  $\text{H}_2$  équation (1)) perdure en parallèle.

- La deuxième hypothèse est que l'alcool joue le rôle d'un agent de transfert de proton pendant la réaction de réduction. Le mécanisme peut être expliqué par la Figure III-2.

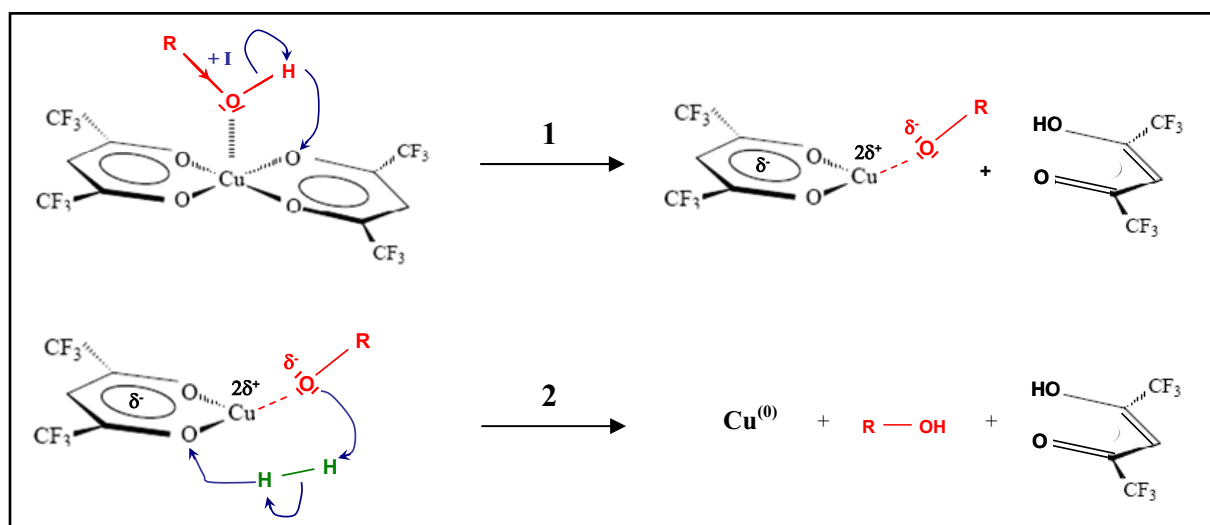
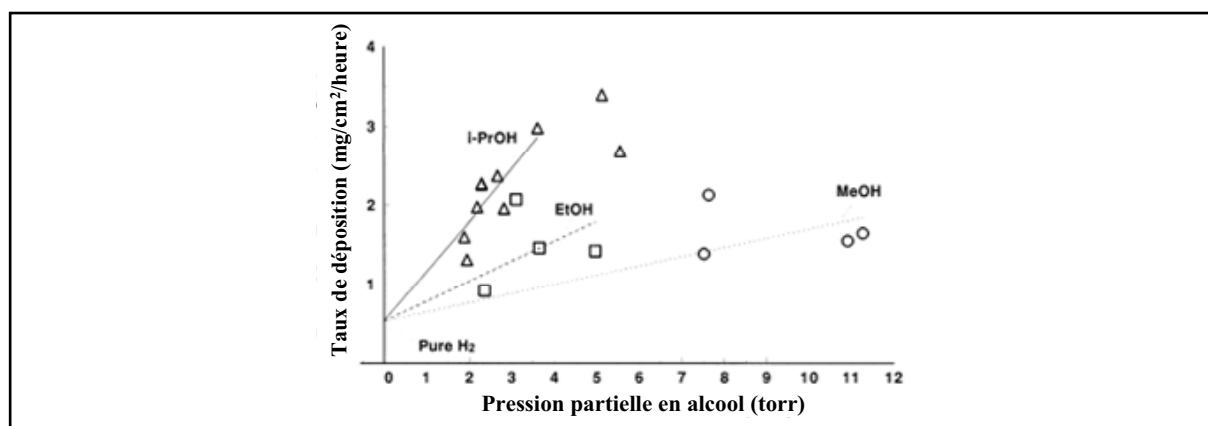


Figure III-2 : Mécanisme de réduction de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  par  $\text{H}_2$  assistée par un alcool.

L'alcool participe alors directement à la réduction du précurseur en lui cédant un proton, qu'il récupère ensuite par les molécules d'hydrogène présentes dans le milieu.

Toutefois, il existe une compétition entre ces mécanismes (réduction par  $H_2$  seul, par un alcool seul ou par  $H_2$  assisté d'un alcool) puisque tous peuvent être potentiellement réalisés lors de la réaction de réduction du précurseur.

Selon ces mécanismes, deux paramètres sont à prendre en compte pour choisir l'alcool le plus efficace pour assister la réduction. D'une part, il est nécessaire que l'alcool puisse complexer le précurseur (problème de gêne stérique). D'autre part, plus l'alcool aura un H labile, plus il sera efficace pour assister la réduction. Ces deux paramètres ont été mis en évidence au cours de travaux antérieurs pour des applications en CVD [6]. Suivant l'alcool utilisé pour améliorer la cinétique de réduction du précurseur (isopropanol : iPrOH, éthanol : EtOH ou méthanol : MeOH), le taux de déposition observé varie (Figure III-3).



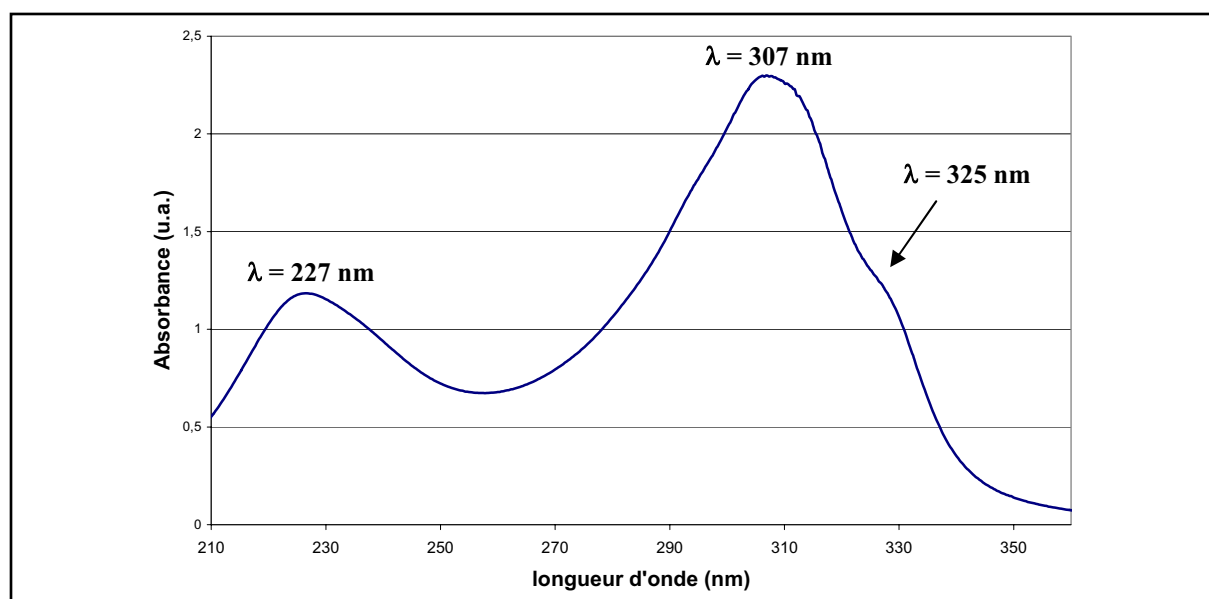
**Figure III-3 :** Taux de déposition du cuivre en CVD par réduction assistée du  $Cu(hfac)_2.H_2O$  par  $H_2$  avec différents alcools [6]. La température de dépôt est de  $300^\circ C$  avec une pression partielle en hydrogène de 40 torrs et en  $Cu(hfac)_2$  de 1,7 torr.

L'isopropanol conduit à un taux de déposition plus important que l'éthanol ou que le méthanol. Les auteurs s'accordent à dire que cette tendance est directement liée à la valeur du pKa des alcools dans l'eau (iPrOH : 17,1, EtOH : 15,8, MeOH : 15,3) et qu'elle dépend directement de la facilité qu'à un alcool à libérer un atome d'hydrogène [7]. De plus, il a été montré que le tert-butanol, qui devrait être plus actif que iPrOH, ne permet pas d'améliorer le taux de déposition puisqu'il ne peut pas complexer le précurseur du fait de la gêne stérique engendrée par ses groupements méthyles.

A partir de ces résultats obtenus en phase vapeur, nous avons donc choisi d'étudier la cinétique de réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$  en milieu  $\text{CO}_2$ -alcool supercritique, en utilisant successivement le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. Dans cette étude, l'alcool joue un rôle d'aide à la réduction et de cosolvant.

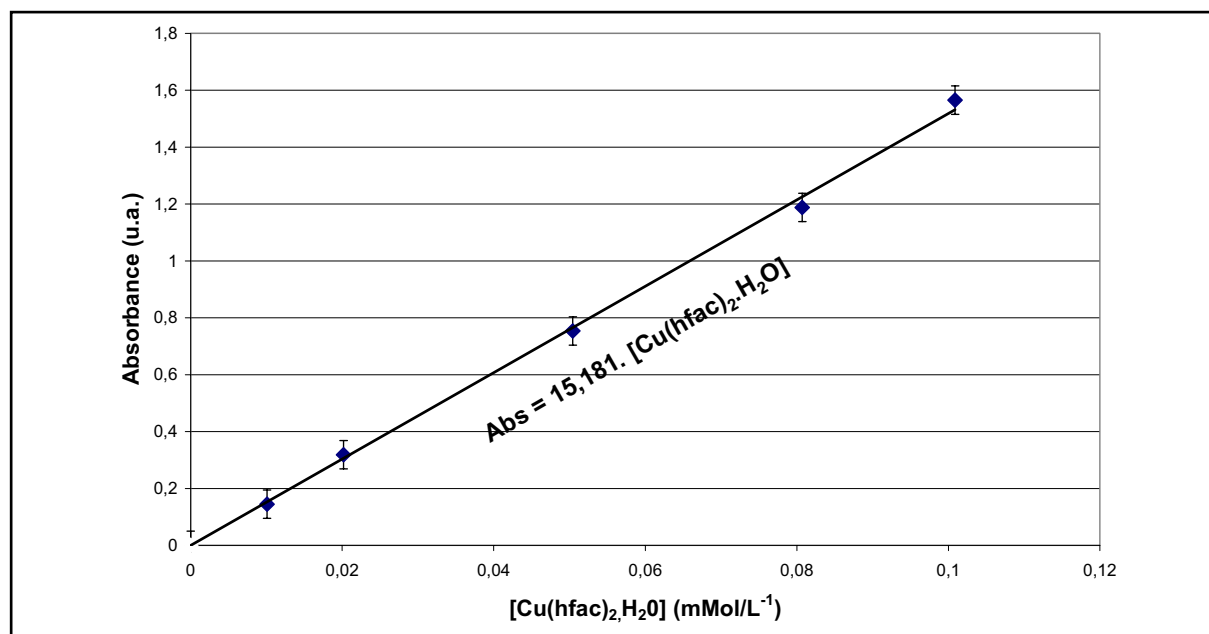
## 1.2. Détermination expérimentale

La détermination des cinétiques de réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$  en milieu  $\text{CO}_2$ /alcool supercritique a été réalisée en mode « batch » en utilisant le montage présenté dans le chapitre II (1.1.1.). Une solution contenant l'alcool dans lequel a été dissout une certaine quantité de précurseur est tout d'abord préparée puis placée dans le fond du réacteur. Ce dernier est ensuite pressurisé successivement avec l'hydrogène et le  $\text{CO}_2$  (proportions molaires :  $\text{CO}_2$ /alcool = 95/5). En fin de réaction, le réacteur est dépressurisé et le précurseur non réduit est récupéré dans la solution d'alcool en fond de réacteur, puis dosé par spectroscopie UV-Visible. Les mesures UV-Visible ont été réalisées pour chaque alcool en phase liquide afin de déterminer la bande caractéristique qui permet de suivre la concentration en précurseur en solution. A titre d'exemple, la Figure III-4 présente le spectre UV-Visible du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans l'isopropanol pour des longueurs d'onde variant de 210 à 360 nm. Les deux bandes sont respectivement attribuées à des transitions ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) du ligand ( $\lambda = 307$  nm avec un épaulement à  $\lambda = 325$  nm) et au transfert de charge entre le ligand et le centre métallique ( $\lambda = 227$  nm) [8, 9].



**Figure III-4 :** Spectre UV-Visible du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans l'isopropanol dans la fenêtre spectrale de 210 à 360 nm.

Par la suite, ce spectre a été renouvelé pour différentes concentrations en  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et un abaque a été réalisé pour des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  sur la bande d'absorption correspondant au transfert de charge ligand/métal. Ceci a permis de vérifier la variation linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration en précurseur métallique, afin d'être dans les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert (Figure III-5) :

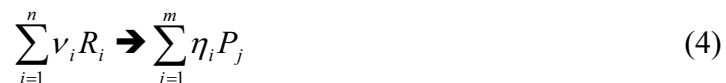


**Figure III-5 :** *Abaque linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration en  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans l'isopropanol.*

A partir de ces informations, différents essais ont été réalisés en faisant varier les conditions de température et de temps de séjour pour déterminer la cinétique de réduction de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en milieu  $\text{CO}_2$ /alcool (iPrOH, EtOH, MeOH) supercritique.

### 1.3. Détermination des données cinétiques de la réaction de réduction de $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

De manière générale, pour une réaction chimique à  $n$  réactifs de la forme générale :



La cinétique de disparition d'un composé  $i$  dans le milieu réactionnel peut s'écrire :

$$\frac{1}{\nu_i} \times \frac{d[R_i]}{dt} = -k_{app} \prod_{i=1}^n [R_i]^{a_i} \quad (5)$$

Avec  $k_{app}$  la constante cinétique apparente de la réaction, et  $a_i$  l'ordre de la réaction par rapport à chaque réactif.

D'après la loi d'Arrhenius, on peut remonter à l'énergie d'activation de la réaction via l'équation :

$$k_{app} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Où  $k_0$  est une constante,  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Dans notre cas, le système est composé de trois réactifs :  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  et l'alcool. La cinétique de disparition du précurseur de cuivre peut donc s'écrire :

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{dt} = -k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^a \cdot [\text{H}_2]^b \cdot [\text{Alcool}]^c \quad (7)$$

Avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  les ordres de réaction par rapport à chacun des réactifs.

Dans nos conditions, les essais ont tous été réalisés en utilisant les mêmes proportions molaires de précurseur, d'alcool, d'hydrogène et de  $\text{CO}_2$ , à savoir :

$$n(\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 0,05 \text{ mol}$$

$$n(\text{alcool}) = 0,05 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol}$$

} Soit un mélange molaire 95/5 CO<sub>2</sub> / Alcool

Les quantités d'hydrogène et d'alcool se trouvent en excès :  $n(\text{H}_2) / n(\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10^3$  et  $n(\text{alcool}) / n(\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10^3$ , on peut donc considérer que l'on a un ordre 0 par rapport à ces réactifs. L'équation (4) devient alors :

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{dt} = - \underbrace{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}_{k_{app}} \cdot [\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^a \quad (8)$$

Avec  $k_{app}$  la constante de cinétique apparente du système.

A partir de cette équation, les constantes cinétiques apparentes ont été déterminées dans différentes conditions de température, pour chacun des trois alcools. Nous avons fait varier les paramètres temps de séjour et température. Seize essais ont été réalisés pour quatre temps de séjour et quatre températures différentes. Les conditions sont regroupées dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1 :** Conditions de température, de pression et de temps de séjour pour les différents essais réalisés avec chaque alcool.

Essai	T(°C) <sup>a</sup>	P (MPa) <sup>b</sup>	Temps (mins)
1			30
2	100	20	60
3			90
4			120
5			30
6	120	22	60
7			90
8			120
9			30
10	130	24	60
11			90
12			120
13			30
14	150	26	60
15			90
16			120

<sup>a</sup> La gamme de température choisie pour cette étude correspond à la gamme de température qui sera appliquée dans la suite de cette étude pour l'élaboration de nanoparticules de cuivre à la surface des billes de silice.

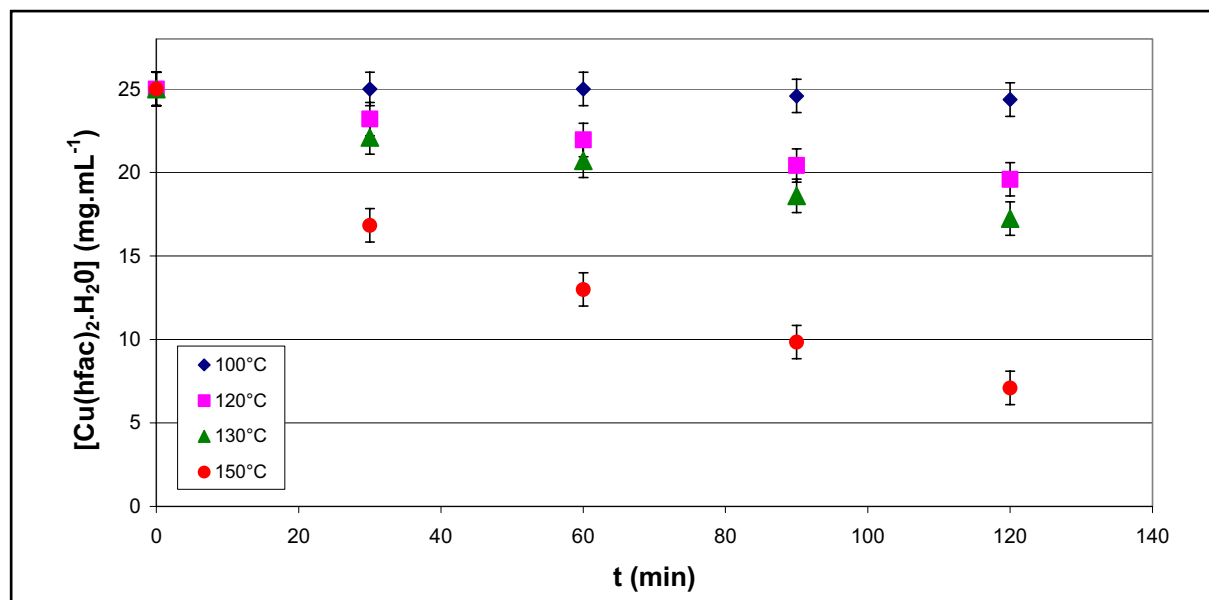
<sup>b</sup> Le système est chargé avec les réactifs à température ambiante, dans un volume fixe. De ce fait, une élévation de température entraîne une élévation de pression. La pression totale du système varie donc en fonction de la température. Toutefois, il a été montré que dans cette gamme de valeurs, la pression n'a pas d'influence sur la cinétique de la réaction de réduction du précurseur [10].

Les calculs réalisés pour la détermination des constantes cinétiques apparentes de la réaction de réduction du précurseur ainsi que de l'énergie d'activation sont présentés dans cette partie avec l'isopropanol, à titre d'exemple. Les calculs réalisés avec les autres alcools sont présentés dans l'Annexe 2.

Les mesures de concentrations réalisées en fin d'expérimentation ont permis de tracer l'évolution de la concentration en précurseur dans l'isopropanol (en  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) et de déterminer les taux de conversion du précurseur :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{[\text{précurseur}]_{\text{finale}} (\text{obtenue par dosage})}{[\text{précurseur}]_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (9)$$

La Figure III-6 et le Tableau III-2 présentent les résultats obtenus.



**Figure III- 6 :** Evolution de la concentration finale en précurseur dans l'isopropanol en fonction du temps de séjour et de la température.

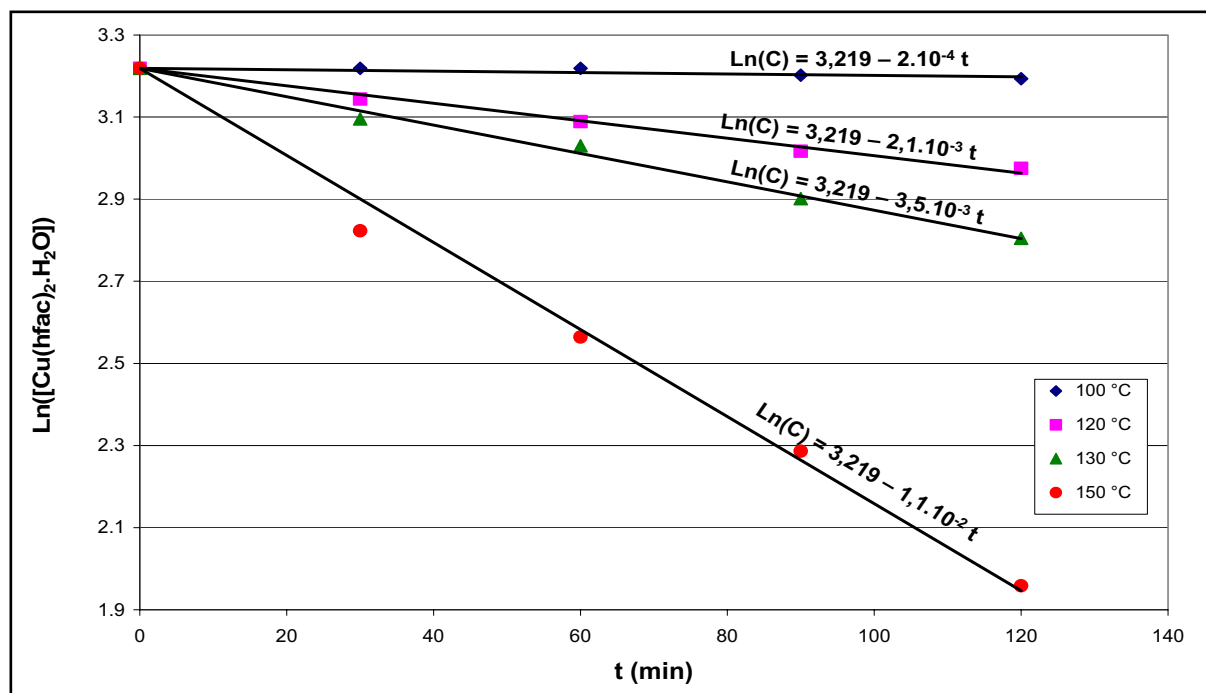
**Tableau III- 2 :** Taux de conversion obtenus pour la réduction du précurseur de cuivre par  $H_2$  en milieu  $CO_2/iPrOH$  (95/5 molaire) en fonction des conditions expérimentales.

Temps de séjour (min)	Taux de conversion du précurseur (%)			
	100 °C	120 °C	130 °C	150 °C
0	0	0	0	0
30	0	7,2	11,6	32,7
60	0	12,2	17,2	48,0
90	1,7	18,3	27,2	60,6
120	2,5	21,6	34,0	71,6

Ces résultats ont été traités en supposant un **ordre 1** par rapport au précurseur pour la cinétique de la réaction de réduction. On peut donc écrire en intégrant l'équation (8) :

$$\text{Ln}([Cu(hfac)_2.H_2O]) = \text{Ln}([Cu(hfac)_2.H_2O]_{t=0}) - k_{app}.t \quad (10)$$

Pour chaque température, l'évolution du logarithme népérien de la concentration a été tracée en fonction du temps (Figure III-7). On peut constater que l'hypothèse d'un cinétique d'ordre 1 par rapport au précurseur est raisonnable. La pente de ces droites permet d'accéder directement aux valeurs des constantes cinétiques apparentes. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau III-3.


**Figure III-7 :** Logarithme népérien de la concentration de  $Cu(hfac)_2.H_2O$  dans l'isopropanol en fonction du temps pour différentes températures.

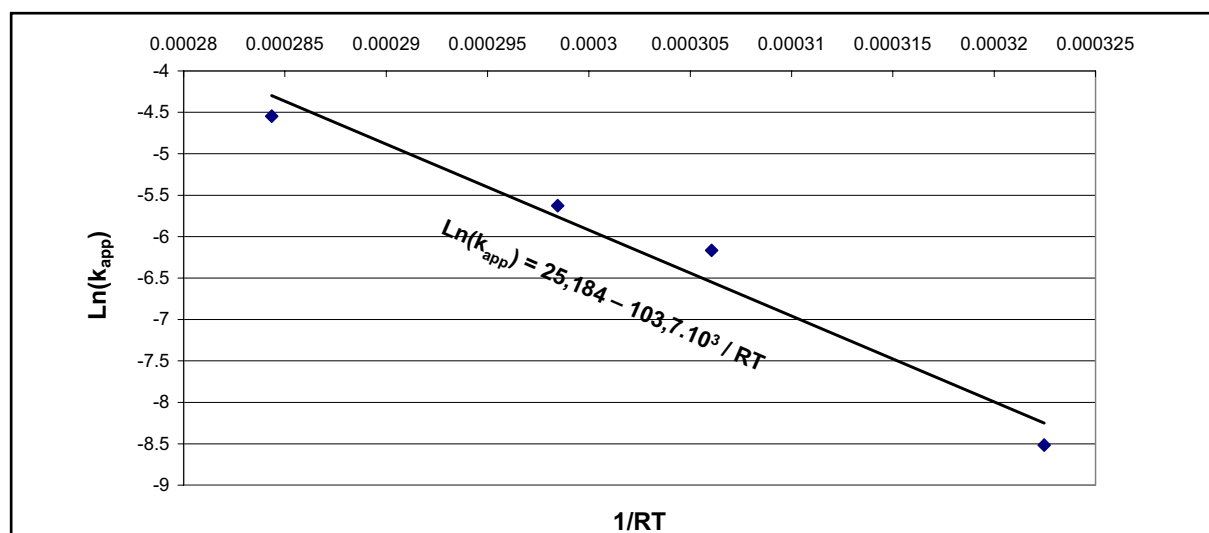


**Tableau III-3 :** Valeurs des constantes de cinétique apparente de la réaction de réduction du précurseur pour différentes températures.

Température (°C)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )
100	$2,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$
120	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
130	$3,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
150	$1,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,04 \cdot 10^{-2}$

On peut remarquer que dans le cas de la réduction de  $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O$  par  $H_2$  en milieu  $CO_2 / iPrOH$ , on peut accélérer la cinétique de deux ordres de grandeurs dans la gamme de température étudiée, ce qui est un facteur intéressant pour le contrôle de la cinétique.

En traçant le logarithme népérien de  $k_{app}$  en fonction de  $\frac{1}{RT}$  (avec  $T$  en K), on peut avoir accès à  $E_a$  (Figure III-8).



**Figure III- 8 :** Evolution du logarithme népérien de  $k_{app}$  en fonction de  $1/RT$ .

On en déduit alors la valeur de l'énergie d'activation pour la réaction de réduction de  $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O$  par  $H_2$  en milieu  $CO_2 / iPrOH$  (95/5 molaire) supercritique :

$$E_a (iPrOH) = 104 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En définitive, la loi cinétique de la réaction de réduction de  $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O$  par  $H_2$  en milieu  $CO_2/iPrOH$  (95/5 molaire) supercritique est la suivante :

$$\frac{d[Cu(hfac)_2 \cdot H_2O]}{dt} = - 8,6 \cdot 10^{10} \times \exp\left(\frac{-104 \cdot 10^3}{RT}\right) \cdot [Cu(hfac)_2 \cdot H_2O] \quad (11)$$

### 1.4. Influence de la nature de l'alcool

L'influence de la nature de l'alcool sur la réaction de réduction a été étudié à partir de 3 alcools : isopropanol, éthanol, méthanol. Les valeurs des constantes cinétiques apparentes pour les quatre températures étudiées sont données dans le Tableau III-4, ainsi que les valeurs de l'énergie d'activation pour les réactions de réduction avec chacun des alcools.

**Tableau III-4 :** Comparaison des valeurs des constantes cinétiques apparentes et de l'énergie d'activation pour la réaction de réduction de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$  en milieu  $\text{CO}_2/\text{alcool}$  supercritiques.

T(°C)	$k_{\text{app}}(\text{iPrOH})$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{\text{app}}(\text{EtOH})$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{\text{app}}(\text{MeOH})$ ( $\text{min}^{-1}$ )
100	$2,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
120	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,08 \cdot 10^{-2}$
130	$3,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2} \pm 0,07 \cdot 10^{-2}$
150	$1,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,04 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,06 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$
$E_a$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	<b>104 +/- 15</b>	<b>80 +/- 9</b>	<b>77 +/- 16</b>

Parmi les trois alcools étudiés, l'isopropanol est celui qui permet d'avoir la plus large gamme de contrôle de la cinétique de la réaction de réduction du précurseur de cuivre. Dans ce contexte, nous avons choisi de travailler par la suite avec un système  $\text{CO}_2$  / isopropanol /  $\text{H}_2$ .

La valeur de la constante cinétique apparente de la réaction de réduction de  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est plus élevée en utilisant le méthanol que l'éthanol et que l'isopropanol. On peut donc effectuer le classement suivant en terme de cinétique de réduction du précurseur :

**Cinétique : MeOH > EtOH > iPrOH**

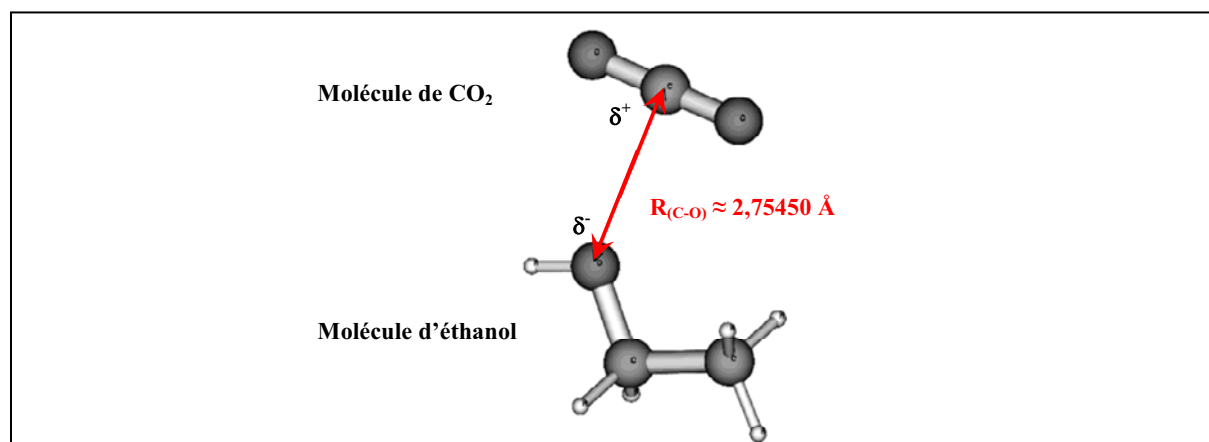
Ce comportement va à l'encontre des phénomènes observés en phase vapeur. De plus, en comparant les valeurs calculées des énergies d'activation (Tableau III-4), on peut remarquer que thermodynamiquement, le comportement va dans le même sens que les résultats cinétiques obtenus.

**Thermodynamique : MeOH > EtOH > iPrOH**

Le mécanisme évoqué pour la réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$  en phase vapeur assistée par un alcool n'est donc plus valide en milieu fluide supercritique, en particulier dans le  $\text{CO}_2$ .

Pour expliquer ce comportement opposé à ce qui est observé en CVD, il est nécessaire d'étudier le type d'interactions qui peut être développé au sein du milieu réactionnel, notamment du fait de la présence des molécules de  $\text{CO}_2$  qui est le solvant majoritaire.

Des études réalisées par spectroscopie IR en milieux  $\text{CO}_2$ /éthanol supercritiques [11,12], ont montré que les molécules d'alcools étaient complexées par les molécules de  $\text{CO}_2$  (Figure III-9).



**Figure III-9 :** Modélisation du complexe formé entre une molécule d'éthanol et de  $\text{CO}_2$  en milieu  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$  supercritique [12].

Des liaisons de type donneur-accepteur se créent entre l'atome d'oxygène de l'alcool (qui possède une charge globalement négative :  $\delta^-$ ) et l'atome de carbone de la molécule de  $\text{CO}_2$  (qui possède une charge globalement positive  $\delta^+$ ).

Ce mécanisme a été observé pour les trois alcools étudiés (méthanol, éthanol, et isopropanol). Le complexe majoritairement formé dans nos conditions d'études (rapport molaire 95/5  $\text{CO}_2$ /alcool) comporte une molécule de  $\text{CO}_2$  pour une molécule d'alcool, toutefois, des dimères d'alcools complexés peuvent également être observés [13]. Du fait de la formation de complexes entre une molécule d'alcool et une molécule de  $\text{CO}_2$ , la réactivité de l'alcool va être modifiée.

D'une part, cette complexation va entraîner une gêne stérique autour de la fonction alcool, ne permettant pas à ce dernier de former facilement un complexe avec le précurseur de cuivre. D'autre part, la distribution des charges sur l'atome d'oxygène va varier et il y aura donc une modification de la labilité de l'hydrogène.

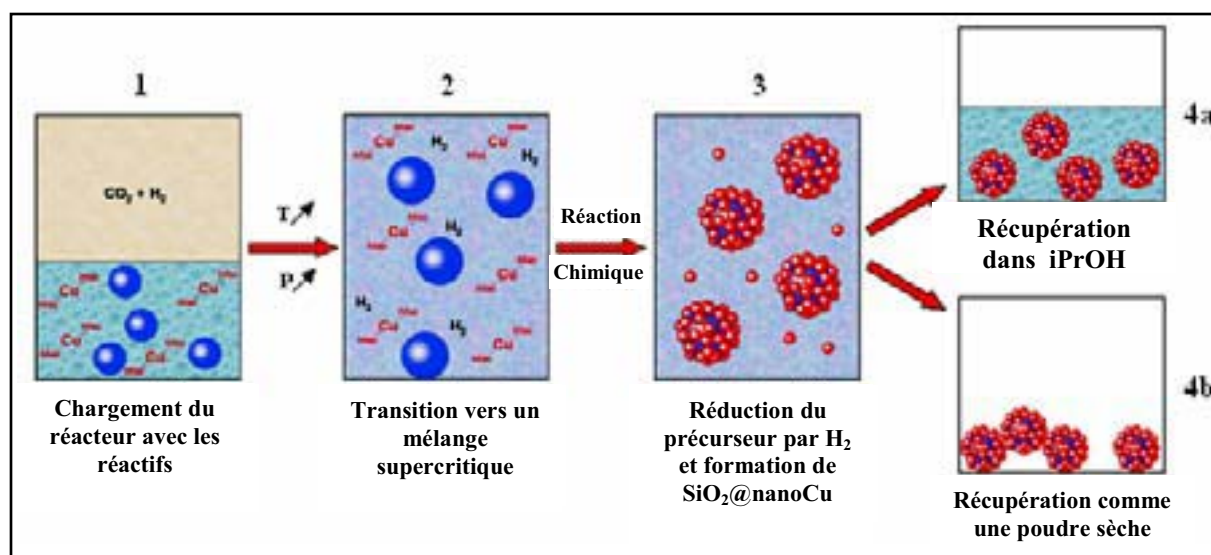
Ces deux phénomènes peuvent permettre d'expliquer les différences de comportements observés par rapport à la CVD. Toutefois, une étude plus poussée par spectroscopie IR couplée à des modélisations *ab initio* sur les systèmes étudiés est nécessaire pour comprendre les mécanismes.

Cette première partie a permis de déterminer la cinétique de la réaction de réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$  dans des milieux  $\text{CO}_2$ /alcool supercritiques. Il s'avère que dans les gammes de température étudiées ( $100^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ ), cette cinétique est relativement lente ( $10^{-4} \text{ min}^{-1} < k_{\text{app}} < 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), comparée à celles observées pour les procédés de thermolyse du précurseur, pour lesquels la température est nettement supérieure ( $T > 200^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{app}} \approx 1 \text{ min}^{-1}$ ) [1]. Par ailleurs, il a été montré que l'isopropanol permet d'avoir le plus large contrôle en terme de cinétique, dans la gamme de température étudiée. De ce fait, ces résultats ont été mis à profit dans la suite de cette partie pour réaliser la nanostructuration de surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre en réalisant la réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$  en milieu  $\text{CO}_2$  / isopropanol (95 / 5 molaire) supercritique.

## 2. Nanostructuration de surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre

L'étude menée dans cette partie a été réalisée avec le montage décrit dans le chapitre II (§ 1.1.1.).

Dans un essai classique (Figure III-10), une quantité variable de précurseur ( $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) est dissout dans de l'isopropanol ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) et les particules de silice sont ensuite ajoutées à cette solution et mises en suspension par un traitement de 15 minutes dans un bain à ultrasons. Cette solution colloïdale est ensuite placée dans le réacteur ( $V = 50 \text{ mL}$ ) qui est fermé, rempli avec l'hydrogène ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) puis le  $\text{CO}_2$  (0,8 mol) ce qui correspond à une pression totale de 9 MPa et un ratio molaire  $\text{CO}_2$  / isopropanol de 95 / 5 ( $T_c = 47^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 10 \text{ MPa}$ , Figure III-10 ; 1). L'agitation est réglée à 150 tours par minutes. Le système est alors monté en température et en pression pour atteindre les conditions supercritiques dans la gamme de température : 100 – 150 °C et de pression : 20 – 28 MPa pour des temps de séjour variant de 60 à 120 minutes (Figure III-10 ; 2). La réduction contrôlée du précurseur permet alors la formation du matériau  $\text{SiO}_2@\text{nanoCu}$  (Figure III-10 ; 3).



**Figure III-10** : Description du procédé de nanostructuration de la surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre.

A la fin de l'expérimentation, le système est dépressurisé et les particules de silice nanostructurées en surface par des nanoparticules de cuivre sont récupérées soit dans l'isopropanol, soit sous la forme d'une poudre sèche après une étape de séchage sous un flux de  $\text{CO}_2$  supercritique (Figure III-10 ; 4a-4b).

Les échantillons récupérés ont été caractérisés avec différentes techniques détaillées dans le chapitre II (§ 3).

L'influence de quatre principaux paramètres a été étudiée sur la taille, la morphologie des nanoparticules de cuivre, ainsi que sur le taux de couverture des billes de silice :

- La **température** ( $T$ ), le **temps de séjour** ( $t_s$ ), la **concentration initiale en précurseur** et l'**ajout d'un catalyseur**, qui ont une influence directe sur la cinétique de la réaction de réduction du précurseur et ainsi sur les processus de germination et de croissance,
- Le **rapport massique précurseur / silice** ( $r_m$ ), qui détermine la surface disponible pour la déposition et la croissance des nanoparticules de cuivre.

Le tableau III-5 regroupe l'ensemble des essais réalisés et les résultats obtenus. Chaque paramètre sera étudié séparément dans la suite de cette partie.

**Tableau III-5 :** *Essais réalisés et résultats obtenus dans le cadre de l'étude sur la nanostructuration de la surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre.*

Essai	T(°C)	t <sub>s</sub> (min)	[Cu(hfac) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O] (g/g iPrOH)	r <sub>m</sub>	Taille des nanoCu (nm)	Morphologie des nanoparticules	Taux de couverture (%)
1	100	60			5 +/- 2		
2	100	90			6 +/- 3		
3	100	120			9 +/- 5		
4	115	60			10 +/- 5		
5	115	90			12 +/- 5		
6	115	120	4,2.10 <sup>-2</sup>	1	16 +/- 7	Sphériques	-
7	125	60			11 +/- 5		
8	125	90			14 +/- 6		
9	125	120			17 +/- 5		
10	150	60			16 +/- 6		
11	150	90			17 +/- 7		
12	150	120			17 +/- 6		
13			4,2.10 <sup>-2</sup>	1	17 +/- 5		
14			8,4.10 <sup>-2</sup>	2	14 +/- 5	Sphériques	
15	125	120	12,6.10 <sup>-2</sup>	3	15 +/- 6		-
16			16,8.10 <sup>-2</sup>	4	13 +/- 5		
17			25,2.10 <sup>-2</sup>	6	16 +/- 7	Sphériques et cubiques	
18			33,6.10 <sup>-2</sup>	8	14 +/- 7		
19				2	12 +/- 5		39 +/- 5
20				4	11 +/- 6		46 +/- 9
21				10	12 +/- 5		59 +/- 7
22	125	120	4,2.10 <sup>-2</sup>	15	11 +/- 5	Sphériques	64 +/- 8
23				20	10 +/- 4		73 +/- 7
24				50	9 +/- 4		77 +/- 5
25	100	240	4,2.10 <sup>-2</sup>	1	9 +/- 4	Sphériques	-
26*	70	120		1	11 +/- 3		-

\* En plus des réactifs mis en présence, une petite quantité de précurseur de palladium (Pd(hfac)<sub>2</sub>) correspondant à 5% massique de la quantité de Cu(hfac)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O a été adjointe au mélange réactionnel pour étudier l'influence de la présence d'un catalyseur sur la formation de nanoparticules de cuivre.

Une étude préliminaire a été réalisée pour déterminer si la présence des billes de silice avait une influence sur la cinétique de la réaction de réduction du précurseur de cuivre, via un effet catalytique de surface.

Pour ce faire, le taux de conversion du précurseur de cuivre a été mesuré à trois températures différentes (100, 125 et 150°C) pendant 120 minutes en présence ou non de billes de silice dans le mélange réactionnel [précurseur + isopropanol + H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>].

Le Tableau III-6 présente les résultats obtenus.

**Tableau III-6 :** Taux de réduction mesurés pour les essais de réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en présence ou non de billes de silice dans le milieu réactionnel .

T(°C)	Taux de conversion en présence de billes de silice (%)	Taux de conversion sans billes de silice (%)
100	5 +/- 3	6 +/- 3
125	25 +/- 5	27 +/- 5
150	70 +/- 6	67 +/- 5

Les taux de conversion mesurés avec et sans billes de silice sont équivalents. La présence des billes de silice dans le milieu réactionnel n'influence pas la cinétique de la réaction de réduction du précurseur de cuivre.

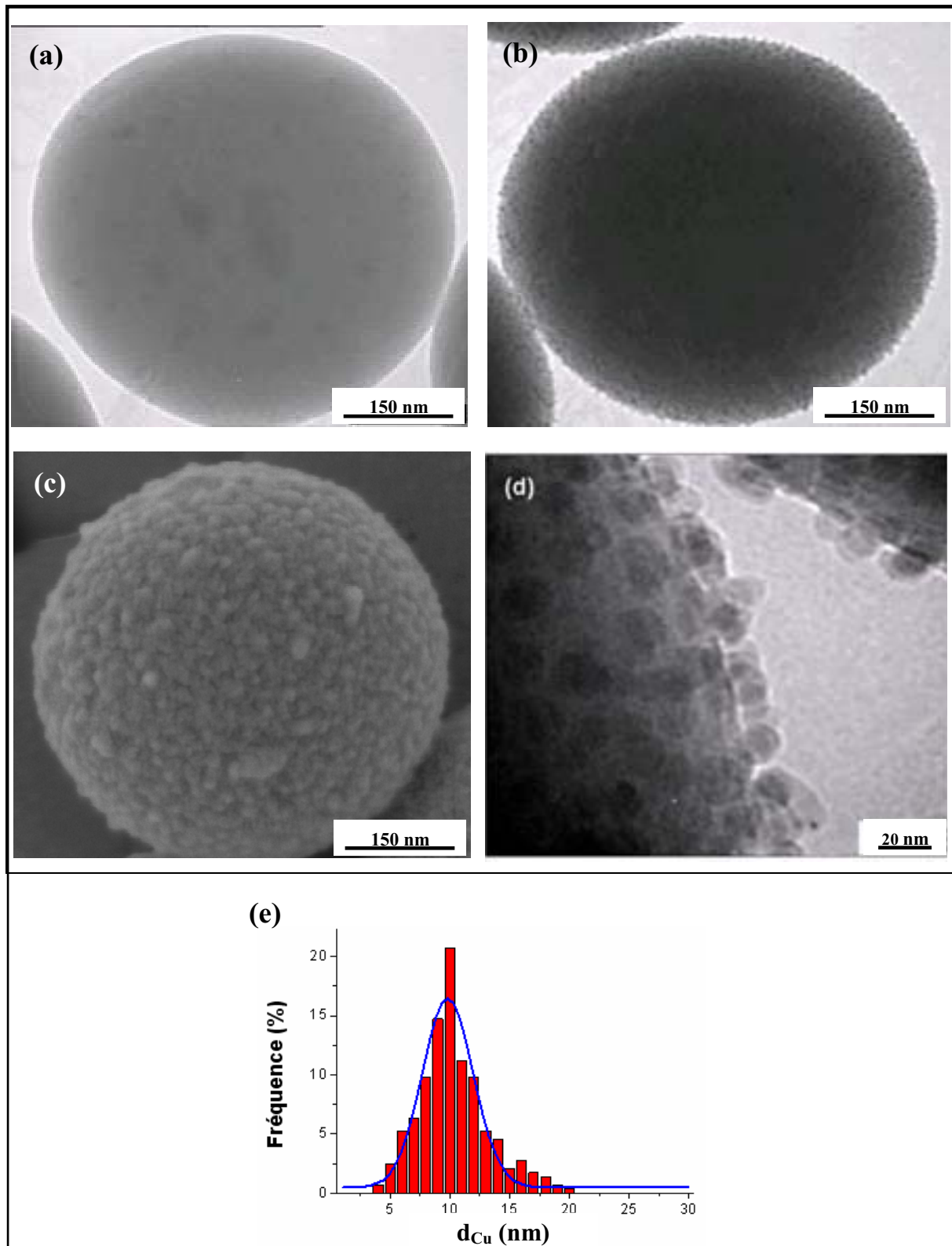
## 2.1. Caractérisation du système $\text{SiO}_2@\text{nanoCu}$

Nous détaillons dans ce paragraphe la caractérisation complète d'un échantillon de billes de silice décorées en surface par des nanoparticules de cuivre (essai 23). Ces techniques de caractérisation ont été étendues à l'ensemble des essais réalisés.

La Figure III-11 (a) présente une bille de silice avant enrobage tandis que les Figures III-11 (b) et (c) présentent la même bille après modification de la surface par des nanoparticules de cuivre (essai 23,  $T = 125^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 120 \text{ min}$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g iPrOH}$ ,  $r_m = 20$ ).

Dans cet essai, les nanoparticules de cuivre ont une forme sphérique et sont réparties de manière homogène sur toute la surface des billes de silice : Figure III-11 (d).

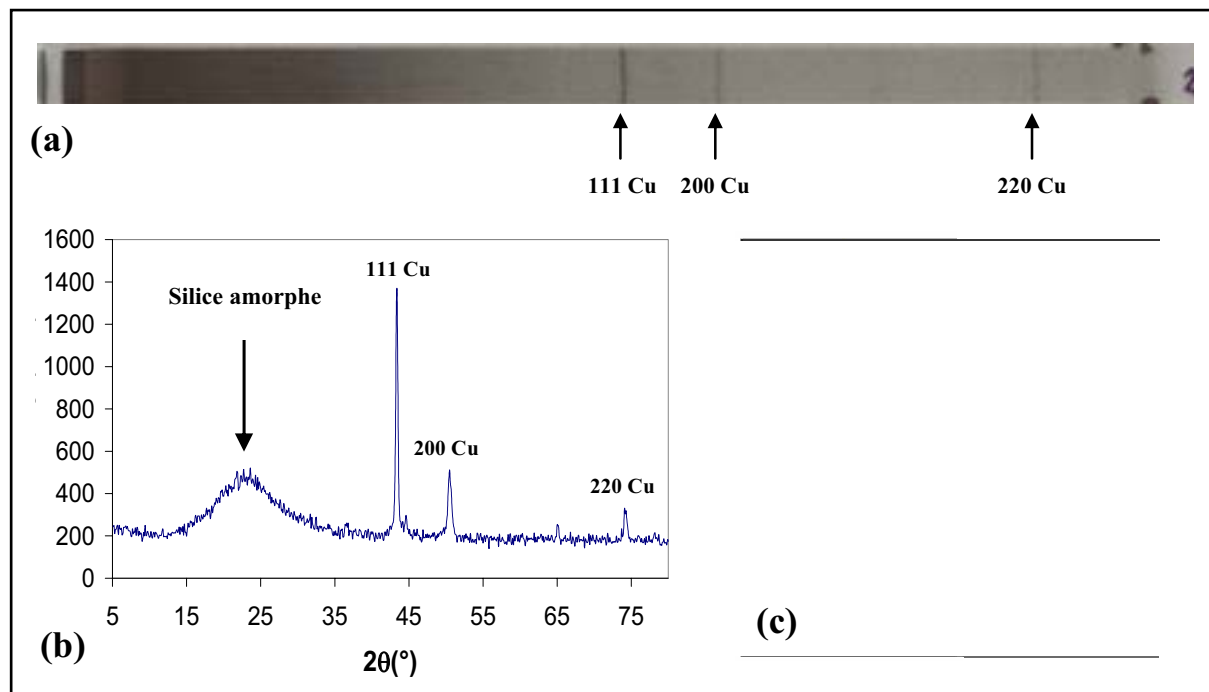
La taille moyenne des nanoparticules de cuivre déposée à la surface des billes de silice est de  $10 \pm 4 \text{ nm}$  pour cet essai (Figure III-11 (e)).



**Figure III-11** : Caractérisation de l'essai 23. (a) Cliché MET d'une bille de silice avant modification surfacique, (b) cliché MET d'une particule  $\text{SiO}_2@nano\text{Cu}$ , (c) cliché MEB-HR d'une particule  $\text{SiO}_2@nano\text{Cu}$ , (d) agrandissement de (b), (e) distribution en taille des nanoparticules de cuivre.



Pour réaliser des études par diffraction des rayons X, deux techniques ont été utilisées : la technique classique de diffraction sur poudre et le Guinier, qui permet de travailler sur des quantités plus faibles de poudres. Pour la majorité des essais, c'est cette seconde technique qui a été utilisée en routine du fait des faibles quantités de produit disponibles pour l'analyse.



**Figure III-12 :** Caractérisation de l'essai 23 : (a) diffractogramme des rayons X par la méthode Guinier, (b) Diffractogramme des rayons X sur poudre, (c) diffractogramme des électrons.

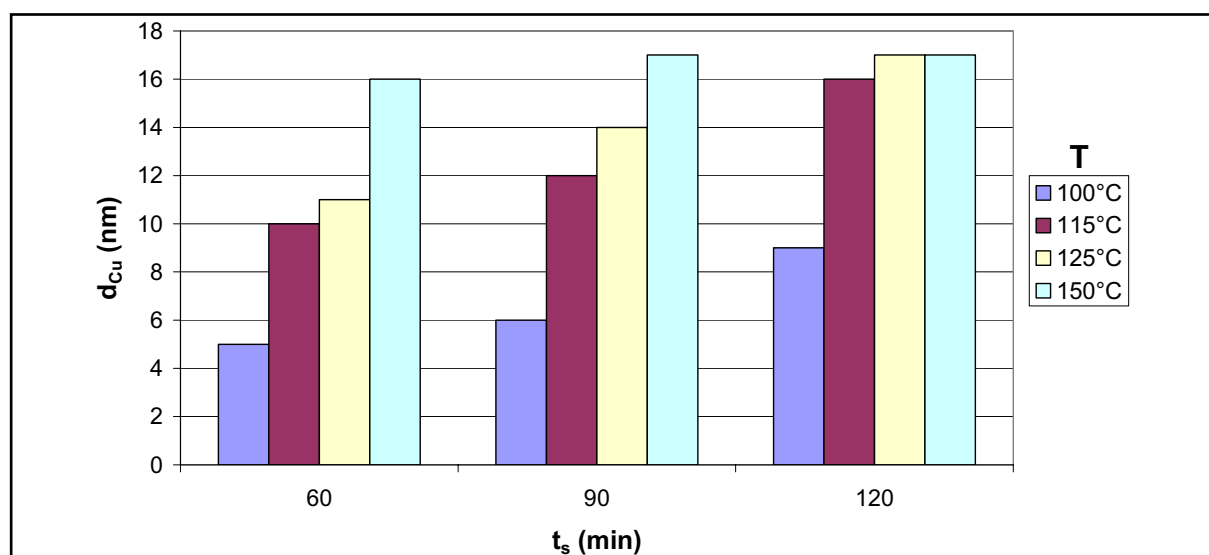
Les diffractogrammes des rayons X sur poudre et des électrons (Figure III-12) montrent que les nanoparticules sont des nanoparticules cristallisées de cuivre métallique (cubique,  $a = 3,615 \text{ \AA}$ ), comme l'ont confirmé les diffractogrammes des rayons X sur poudre (Figure III-12, a et b) et le diffractogramme des électrons (Figure III-12, c). Une détermination par affinement de structure devra toutefois être réalisée ultérieurement pour déterminer avec précision les paramètres de maille.

On observe également un large pic aux environs de  $2\theta = 23^\circ$ , correspondant à la silice amorphe. Par ailleurs, la taille des nanodomains cristallins déterminée par l'équation de Debye-Scherrer est de  $14 \pm 6 \text{ nm}$ , ce qui signifie que les nanoparticules de cuivre sont monocristallines.

## 2.2. Influence de la température, du temps de séjour et de l'ajout d'un catalyseur

L'étude de l'influence de la température et du temps de séjour (Tableau III-5, essais 1 à 12) a été réalisée en fixant la concentration de précurseur à  $4,2 \cdot 10^{-2}$  g/g d'isopropanol et le rapport massique  $r_m$  à 1.

Le diamètre des nanoparticules de cuivre ( $d_{Cu}$ ) varie de 5 à 17 nm en fonction des conditions de température (T) et de temps de séjour ( $t_s$ ), avec une distribution en taille relativement étroite. La Figure III-13 montre l'influence de ces deux paramètres : le temps de séjour à température constante et la température à temps de séjour constant.



**Figure III-13 :** Taille des nanoparticules de cuivre en fonction du temps de séjour et de la température, pour une concentration initiale en  $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O$  de  $4,2 \cdot 10^{-2}$  g/g d'isopropanol.

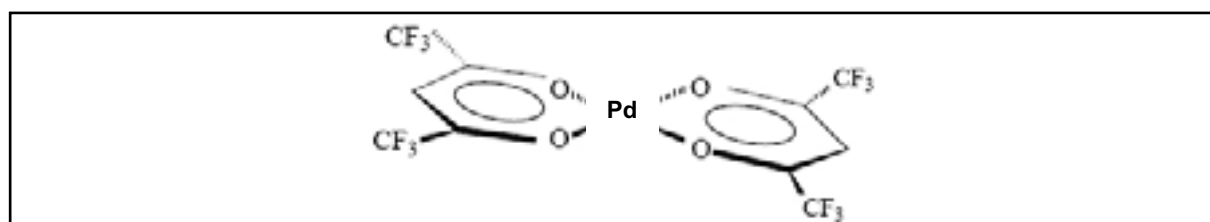
En considérant un temps de séjour constant, le diamètre moyen des nanoparticules de cuivre augmente avec la température. Une différence notable est observée entre la taille des nanoparticules synthétisées à 100°C (5 nm) et à 150°C (16 nm) pour un temps de séjour d'une heure (Figure III-13). Par contre, la variation est faible entre 115°C et 125°C. Pour un temps de séjour de 120 minutes, la taille des nanoparticules de cuivre reste quasiment la même pour  $T = 115^\circ C$  (16 nm),  $T = 125^\circ C$  (17 nm) et  $150^\circ C$  (17 nm).

A température constante, le diamètre moyen des nanoparticules de cuivre augmente avec une augmentation du temps de séjour, excepté pour  $T = 150^{\circ}\text{C}$ . Dans les conditions étudiées, la taille des nanoparticules semble atteindre une limite vers 17 nm. Cette taille est même atteinte dès 60 minutes de réaction pour  $T = 150^{\circ}\text{C}$  et n'augmente plus par la suite, ce qui signifie que la taille des nanoparticules de cuivre n'est plus influencée par le temps de séjour pour cette température.

Cette étude montre que la taille des nanoparticules de cuivre est principalement influencée par la température de réduction, qui est le paramètre le plus important dans le contrôle de la réduction du précurseur.

Ces résultats sont en accord avec les cinétiques de la réaction de réduction du précurseur, déterminées précédemment. L'utilisation du système  $\text{CO}_2$  / isopropanol permet donc d'obtenir des nanoparticules de cuivre dans une gamme de température faible ( $100^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ ), en contrôlant leur diamètre moyen ( $5 \text{ nm} < d_{\text{Cu}} < 17 \text{ nm}$ ), via un contrôle de la cinétique de réduction.

La structuration de surface par des nanoparticules métalliques est possible à des températures relativement basses par rapport aux résultats trouvés dans la littérature ( $T > 200^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois, afin de diminuer encore la température de formation des nanoparticules de cuivre, un catalyseur a été adjoint au mélange réactionnel. Notre choix s'est porté sur un précurseur métallique de palladium : l'hexafluoroacétylacétonate de palladium (Figure III- 14).

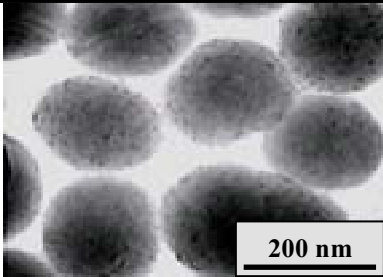
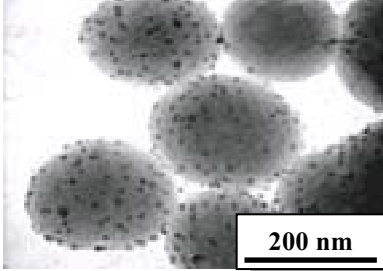


**Figure III-14 :** Formule semi développée de l'hexafluoroacétylacétonate de palladium ( $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ ).

Le mécanisme de catalyse a été partiellement décrit dans des travaux antérieurs [14]. Le précurseur de palladium est tout d'abord réduit en palladium métal, induisant la formation de nanoparticules de palladium (processus autocatalytique). Par la suite, les nanoparticules de palladium permettent de catalyser la réaction de réduction du précurseur de cuivre.

Les essais 25 et 26 (Tableau III-5) ont été réalisés afin de comparer la taille et la morphologie des nanoparticules de cuivre obtenues avec et sans précurseur. Les deux échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission. Le Tableau III-7 présente les résultats :

**Tableau III-7 :** *Comparaison des clichés MET des échantillons 25 et 26.*

Echantillons	Images MET	Description	Taille moyenne des particules (nm)
25		Nanoparticules réparties sur la surface	9 +/- 4
26		Nanoparticules réparties sur la surface	11 +/- 3

En utilisant un catalyseur, des nanoparticules sont obtenues dès 70°C et pour des temps de réaction plus courts que la méthode classique (120 minutes au lieu de 240 minutes). Par ailleurs, les tailles des particules obtenues sont comparables, ce qui montre l'accroissement de la cinétique de réduction de Cu(hfac)<sub>2</sub> en présence d'un faible pourcentage massique de Pd(hfac)<sub>2</sub>.

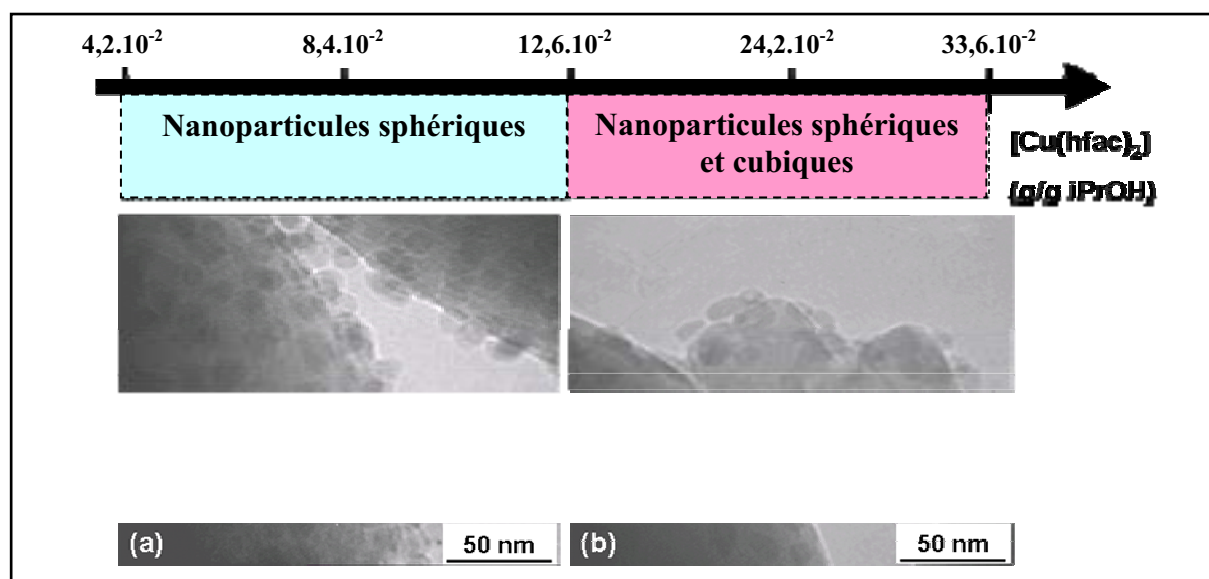
L'introduction d'un catalyseur en faible quantité au sein du mélange réactionnel permet donc de diminuer la température de formation de nanoparticules de cuivre à la surface des billes de silice à 70°C.

Afin d'étudier les autres paramètres, la température a été fixée à 125°C et le temps de séjour à 120 minutes dans la suite de ce chapitre.

### 2.3. Influence de la concentration initiale en précurseur

Cette partie traite de l'influence de la concentration initiale en précurseur sur la morphologie des nanoparticules de cuivre synthétisées en milieux fluides supercritiques (Tableau III-5, essais 13 à 18).

Dans une gamme de concentration en précurseur de cuivre comprise entre  $4,2 \cdot 10^{-2}$  et  $12,6 \cdot 10^{-2}$  g/g d'isopropanol, les nanoparticules synthétisées sont exclusivement sphériques (Figure III-15, a). Par contre, au-delà de  $12,6 \cdot 10^{-2}$  g/g d'iPrOH, de nouvelles morphologies apparaissent. La surface des billes de silice est décorée à la fois avec des nanoparticules sphériques, dont la taille est comparable à celle obtenue dans les mêmes conditions pour des concentrations plus faibles, et avec des cubes, dont la taille des arêtes varie entre 50 et 100 nm (Figure III-15, b). La coexistence de deux populations de particules dans ce domaine de concentration est observée.



**Figure III-15 :** Influence de la concentration initiale en précurseur sur la morphologie des nanoparticules de cuivre synthétisées. (a) Bille de silice enrobée par des nanoparticules sphériques de cuivre (essai 14)), (b) bille de silice décorée à la fois par des nanoparticules de cuivre sphériques et cubiques (essai 17).

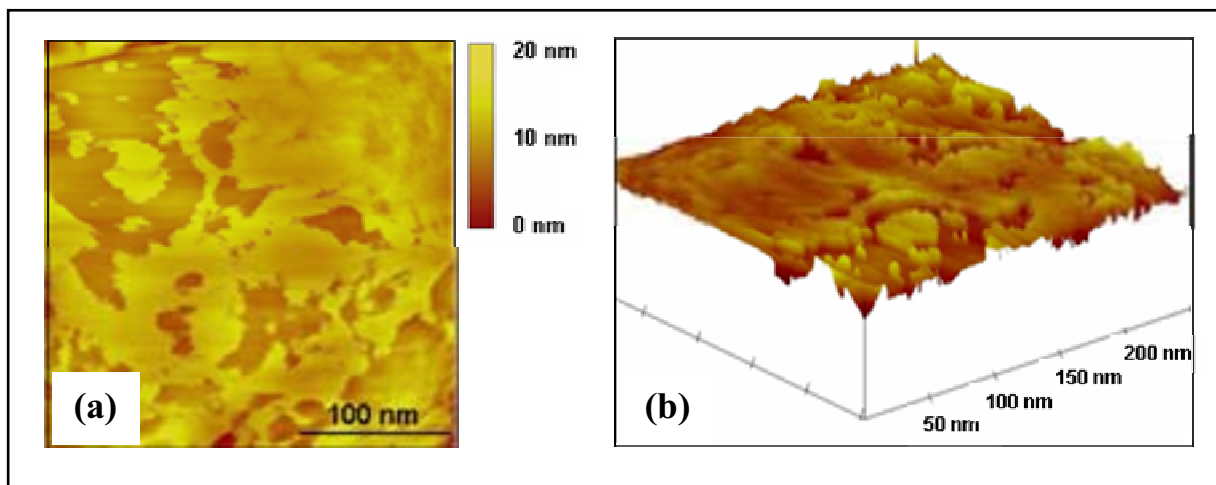
Une étude antérieure réalisée sur la thermolyse du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en milieu  $\text{CO}_2$ /éthanol supercritique avait déjà permis de mettre en évidence ce comportement. La morphologie des particules synthétisées dépendait notamment de la concentration initiale en précurseur [10]

## 2.4. Influence du rapport massique précurseur / silice ( $r_m$ )

Un autre point important dans le contrôle de la nanostructuration de surface est le taux de couverture des particules de silice. Au cours de cette étude, nous avons montré que le paramètre le plus important pour contrôler le taux de couverture était le rapport massique précurseur / silice, qui détermine notamment la surface disponible sur les billes de silice pour la déposition des nanoparticules de cuivre.

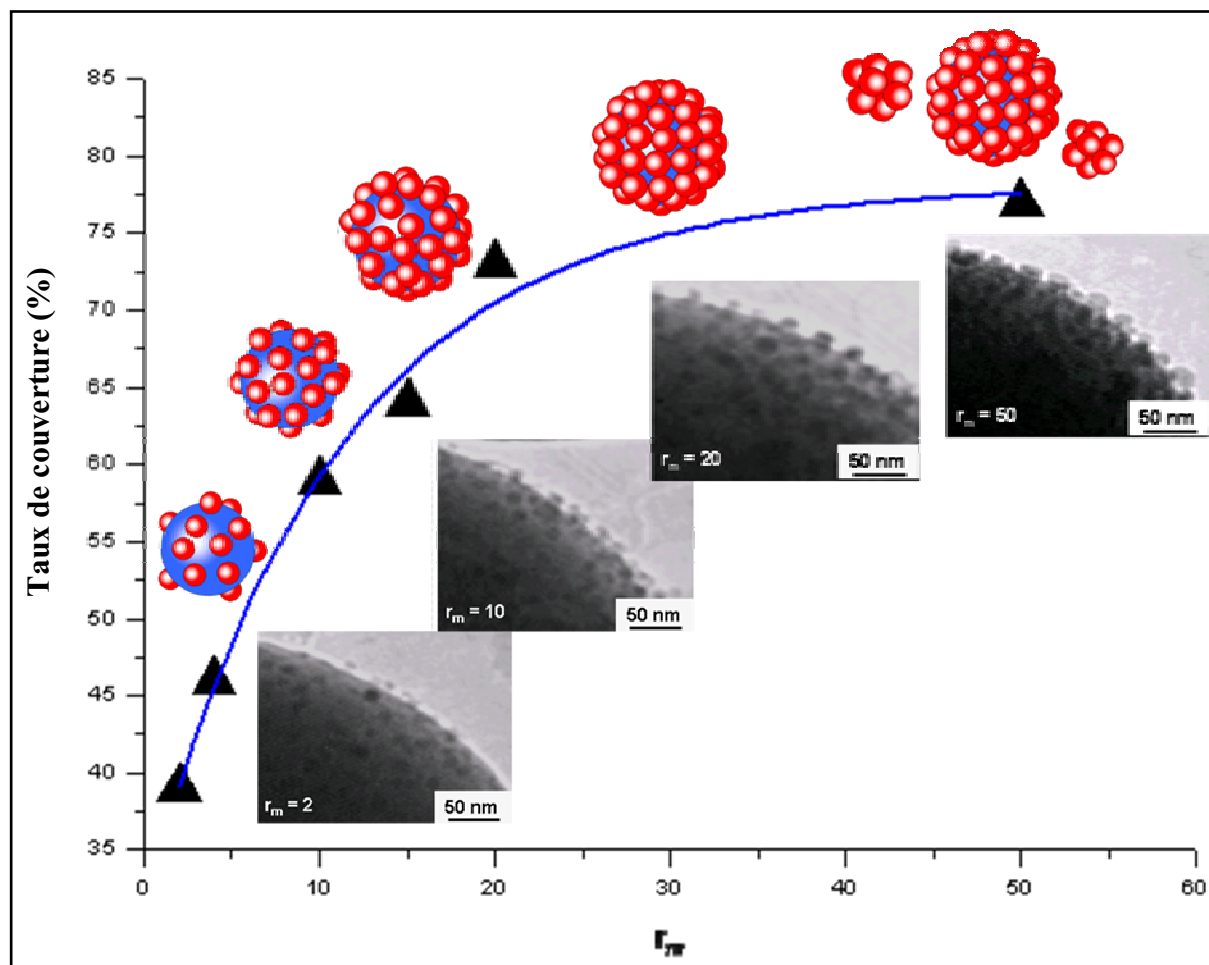
La concentration en précurseur a été fixée à  $4,2 \cdot 10^{-2}$  g/g d'isopropanol, afin d'être dans la gamme de concentration permettant la synthèse de nanoparticules sphériques et nous avons fait varier le ratio massique précurseur / silice :  $r_m$  (Tableau III-5, essais 19 à 24). La taille moyenne des nanoparticules reste quasi constante quelle que soit la valeur de  $r_m$  et n'est donc pas influencée par ce paramètre.

Afin de mesurer le taux de couverture des billes de silice par les nanoparticules de cuivre, une méthode spécifique a été développée, basée sur la technique AFM. Les particules de  $\text{SiO}_2@\text{nanoCu}$  ont été scannées par microscopie à force atomique, ce qui a permis d'obtenir des cartographies topographiques de leur surface (Figure III-16). A partir de ces clichés, il est possible de distinguer les surfaces couvertes de nanoparticules de cuivre et celles qui sont vierges. L'AFM permet d'obtenir des cartographies bicolores du fait du contraste entre les zones recouvertes et les zones non recouvertes. Un traitement d'image a alors été réalisé à l'aide du logiciel *ImageJ* pour permettre de quantifier le taux de couverture des billes de silice. En parallèle, des mesures ont été réalisées par comptage manuel à partir de cliché MET, pour valider cette méthode.



**Figure III-16 :** (a) Image AFM de la surface d'une bille de silice (essai 23), (b) image 3D obtenue avec le traitement des données AFM.

Comme on peut le voir sur le Tableau III-5, une augmentation du rapport massique précurseur / silice induit une augmentation du taux de couverture. La Figure III-17 représente la variation du taux de couverture en fonction de  $r_m$ .



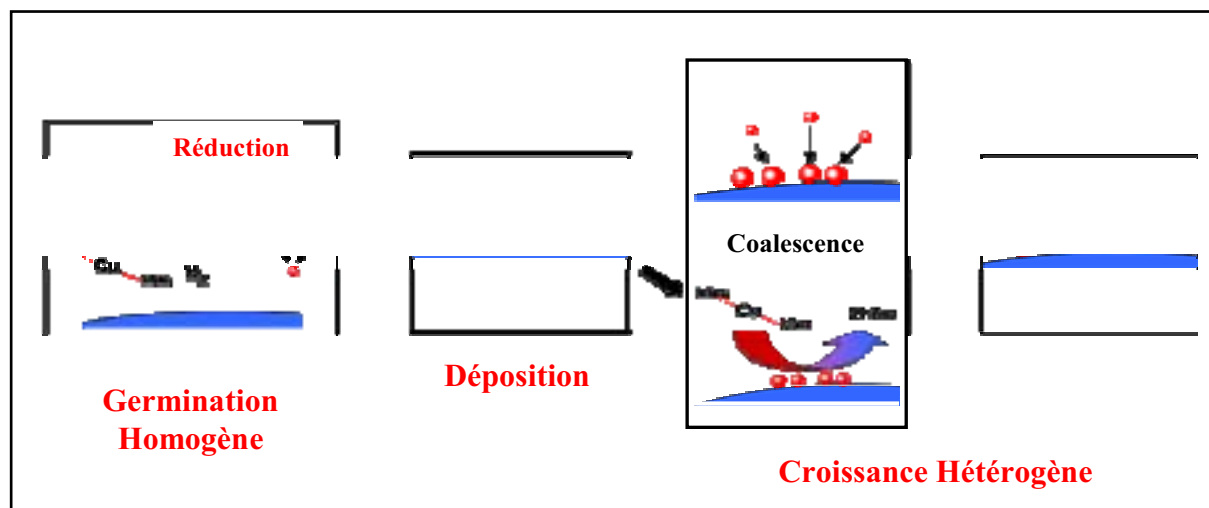
**Figure III-17 :** Evolution du taux de couverture des billes de silice décorées par des nanoparticules de cuivre en fonction du rapport massique précurseur / silice ( $r_m$ ).

Dans la première partie de la courbe, pour  $2 < r_m < 20$ , la variation est quasi linéaire. Ensuite, pour des valeurs de  $r_m$  supérieures à 20, la valeur du taux de couverture tend vers une limite (environ 80% de taux de couverture). Cette limitation est par ailleurs accompagnée de l'apparition d'agglomérats de nanoparticules de cuivre dans le milieu réactionnel.

En utilisant un modèle simplifié, basé uniquement sur des considérations géométriques, sans tenir compte d'interactions physiques ou chimiques entre les particules, il a été possible de calculer le taux maximal de couverture d'une sphère de diamètre  $r = 550$  nm par des nanoparticules de 10 nm. On obtient une valeur d'environ 85 %. Sachant que la limite observée expérimentalement est d'environ 80%, on peut raisonnablement conclure que le taux de recouvrement maximal est atteint.

### 3. Mécanisme de nanostructuration

La synthèse des résultats présentés précédemment a permis de proposer un mécanisme pour la nanostructuration de la surface des billes de silice par des nanoparticules de cuivre (Figure III-18) :



**Figure III-18 :** Représentation schématique du mécanisme proposé pour la décoration des billes de silice par des nanoparticules de cuivre.

Ce mécanisme présuppose que le milieu réactionnel soit parfaitement agité, avec une répartition homogène des billes de silice dans le volume du réacteur. Compte tenu du réacteur agité qui a été utilisé, cette hypothèse peut être raisonnablement validée.

La réaction de réduction du précurseur métallique semble se faire dans le milieu réactionnel. En effet, il n'y a aucune interaction particulière entre la surface des billes de silice (groupements hydroxyles) et le précurseur (ligands fluorés). De plus, il a été montré que la surface des billes de silice ne catalysait pas la réaction de réduction du précurseur. En accord avec le mécanisme de formation des nanomatériaux en milieu fluide supercritique, un mécanisme de germination homogène au sein du milieu réactionnel peut être proposé, conduisant à la formation de germes de cuivre. La libération de ces germes est réalisée à partir du précurseur selon les lois cinétiques déterminées expérimentalement dans ce chapitre. Ce processus de germination homogène se poursuit ensuite pendant le reste de l'expérience, entraînant la formation continue de germes de cuivre dans le milieu réactionnel, du fait des grandes sursaturations.



Dans le milieu fluide supercritique, ces germes sont formés de quelques atomes de cuivre [10]. Ces particules primaires se déposent à la surface des billes de silice par contact binaire aléatoire. En effet, plus les particules sont grosses, plus le libre parcours moyen est faible, ce qui revient à dire que les billes de silice présentes dans le milieu vont être bombardées par les germes de cuivre. La probabilité d'un tel évènement est bien supérieure à celle de la rencontre entre deux germes de cuivre. On considère alors que le taux de couverture des billes de silice va dépendre à la fois du nombre de germes libérés lors de la première phase de germination et également de la surface disponible pour leur déposition. Les germes de cuivre sont stabilisés par la surface des billes de silice et on peut faire l'hypothèse que chaque choc est efficace et que les germes ne repartent pas dans le milieu réactionnel après un choc.

Enfin, la croissance des nanoparticules de cuivre est réalisée directement à la surface des billes de silice :

- Soit par coalescence suite à des collisions binaires entre les particules de cuivre déjà fixées et un germe de cuivre en solution.
- Soit par apport d'atome de cuivre par réduction du précurseur à proximité de la particule en croissance

La faible dispersion en taille des nanoparticules de cuivre déposées à la surface des billes de silice permet d'appuyer le choix de ce mécanisme de nanostructuration de la surface des billes de silice par des nanoparticules de cuivre.

Par ailleurs, le comportement observé pour la variation de la morphologie des particules de cuivre en fonction de la concentration initiale en précurseur peut s'expliquer par ce mécanisme. En effet, pour les faibles concentrations en précurseur, un nombre limité de germes de cuivre se forment dans le milieu réactionnel. De ce fait, la probabilité qu'ils se rencontrent pour coalescer est faible, comparée à la probabilité d'une rencontre avec la surface d'une bille de silice. Ainsi, le procédé de croissance se déroule préférentiellement à la surface des billes.

Par contre, les fortes concentrations en précurseur ( $> 12,6 \cdot 10^{-2}$  g/g d'isopropanol) engendrent la formation et la croissance cristalline des nanoparticules de cuivre directement dans le milieu, avant leur déposition à la surface des billes de silice.

## Conclusion

L'étude proposée dans ce chapitre a permis de réaliser la modification de la surface de billes de silice par des nanoparticules de cuivre via la réduction contrôlée du précurseur  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par l'hydrogène en milieu  $\text{CO}_2$ /alcools supercritiques, à des températures faibles ( $100^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ ) au regard de celles qui ont été trouvées dans la littérature ( $T > 200^\circ\text{C}$ ).

Une étude préliminaire a permis de déterminer expérimentalement les cinétiques de la réaction de réduction du précurseur de cuivre par  $\text{H}_2$  en milieu  $\text{CO}_2$ /alcools. Un nouveau résultat important a été mis en évidence. Il a été montré que le méthanol permet d'atteindre un cinétique de la réaction de réduction plus rapide que l'éthanol ou l'isopropanol, ce qui est contraire aux résultats obtenus en CVD. Ce comportement serait principalement lié à la présence de molécules de  $\text{CO}_2$  (solvant majoritaire), qui formerait des complexes avec les molécules d'alcools par des liaisons de type donneur-accepteur. Cette complexation engendre d'une part une gêne stérique autour de la fonction alcool, ce qui peut l'empêcher de complexer le précurseur de cuivre pour la réduction et d'autre part une réorganisation de la distribution des charges sur l'atome d'oxygène. Ces deux phénomènes entraînent une modification de la réactivité de l'alcool. Toutefois, une étude plus poussée est nécessaire pour comprendre les mécanismes.

Il a été montré que l'isopropanol permet d'avoir le plus large contrôle en terme de cinétique, dans la gamme de température étudiée, c'est pourquoi il a été choisi dans la suite de l'étude.

Ces résultats ont été appliqués au contrôle de la taille des nanoparticules de cuivre à la surface des billes de silice (entre 5 et 17 nm dans les conditions étudiées), dépendant principalement de la cinétique de la réaction de réduction du précurseur. La morphologie des nanoparticules est contrôlée en fonction de la concentration initiale en précurseur avec la formation de nanoparticules sphériques jusqu'à l'obtention de morphologies cubiques pour des concentrations plus élevées.

Le contrôle du taux de couverture des billes de silice est également un résultat important pour le développement de nouveaux concepts de matériaux. En jouant avec le rapport massique précurseur / silice, il est possible d'ajuster ce taux de couverture entre 40% et 80% dans le cadre de cette étude

Enfin, un mécanisme a été proposé pour décrire le processus de modification de la surface des billes de silice par les nanoparticules de cuivre.

Au regard de la littérature, trois nouveaux résultats importants ont vu le jour à partir de cette étude fondamentale :

- Il est possible de contrôler la cinétique de la réaction de réduction du précurseur métallique à de faibles températures. Ceci signifie que la nanostructuration en surface est envisageable pour des matériaux thermosensibles,
- Le rôle de l'alcool sur la réaction de réduction du précurseur métallique par  $H_2$  dans un milieu  $CO_2$  / alcool a été mis en évidence et un comportement inverse à celui de la CVD a été observé, principalement lié à la formation de complexes  $CO_2$  / alcool,
- Il est possible de maîtriser le taux de couverture du matériau à nanostructurer en surface, en contrôlant la taille et la morphologie des nanoparticules de cuivre déposées.

Cette étude ouvre des possibilités pour l'obtention à basse température de nanomatériaux multifonctionnels avec des propriétés spécifiques.

## REFERENCES

- 
- [1] R. Garriga, V. Pessey, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Kinetic study of chemical transformation in supercritical media of bis(hexafluoroacetylacetonate) copper (II) hydrate, *J. Supercritical Fluids*, **2001**, 20(1), 55 – 63.
- [2] E. Kondoh, H. Kato, Characteristics of copper deposition in a supercritical CO<sub>2</sub> fluid, *Microelec. Eng.*, **2004**, 64, 495 – 499.
- [3] R. M'Hamdi, J. Bocquet, K. Chfor, C. Pommier, solubility and decomposition studies on metal chelate in supercritical fluids for ceramic precursor powder synthesis, *J. Supercritical Fluids*, **1991**, 4, 55 – 59.
- [4] C. Chiang, T. Miller, L. Dubois, Role of solvents in chemical vapor deposition : implication for copper thin film growth, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11781 – 11786.
- [5] A. Jain, T. Kodas, T. Corbitt, M. Hampden-Smith, Chemical vapor deposition of copper from (hfac)CuL (L=VTMS and 2-butyne) in the presence of water, methanol and dimethyl ether, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1119 – 1127.
- [6] N. Borgharkar, G. Griffin, A. James, A. Maverick, Alcohol-assisted growth of copper CVD films, *Thin solid films*, **1998**, 320, 86 – 94.
- [7] A. Kaloyeros, B. Zheng, I. Lou, J. Lau, J. Hellgeth, In situ mass spectral and IR studies of the role of auxiliary reagents in the enhancement of copper growth in the chemical vapour deposition of Cu(II)  $\beta$ -diketonate precursors, *Thin solid films*, **1995**, 262, 20 – 30.
- [8] L. Lussier, C. Sandorfy, A. Goursot, E. Penigault, J. Weber, *J. Phys. Chem*, **1984**, 88, 5492.
- [9] J. Fackler, F. Cotton, D. Barnum, *Inorg. Chem*, **1963**, 2, 97.
- [10] V. Pessey, Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques, *Th. Doct. Université bordeaux I*, **2000**.
- [11] M. Cabaço, Y. Danten, T. Tassaing, S. Longelin, M. Besnard, Raman spectroscopy of CO<sub>2</sub>-acetone and CO<sub>2</sub>-ethanol complexes, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 413, 258 – 262.
- [12] P. Lalanne, T. Tassaing, Y. Danten, F. Cansell, S. Tucker, M. Besnard, CO<sub>2</sub>-ethanol interaction studied by vibrational spectroscopy in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 2617 – 2624.
- [13] J. Fulton, G. Yee, R. Smith, Hydrogen bonding in simple alcohols in supercritical fluids: an FTIR study, In *Supercritical fluid engineering science: Fundamental and applications*; E. Kiran, J. Brennecke, Eds. Washington DC, **1993**, 514, 175.
- [14] H. Ohde, S. Kramer, S. Moore, C. Wai, Low-temperature deposition of conformal copper films in supercritical CO<sub>2</sub> by catalytic hydrogen reduction of copper hexafluoroacetylacetonate, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4028 – 4031.



## Chapitre IV :

# Enrobage par des polymères



<b>Introduction .....</b>	<b>133</b>
<b>1. Choix des couples polymères / solvants .....</b>	<b>133</b>
1.1. <i>Caractéristiques des polymères étudiés .....</i>	<i>134</i>
1.2. <i>Choix des solvants.....</i>	<i>135</i>
<b>2. Enrobage des billes de silice par le procédé PCA.....</b>	<b>136</b>
2.1. <i>Détermination des conditions expérimentales .....</i>	<i>136</i>
2.2. <i>Influence du rapport massique Polymère / Silice.....</i>	<i>137</i>
2.2.1. <i>Epaisseur de dépôt.....</i>	<i>137</i>
2.2.2. <i>Agglomération des particules.....</i>	<i>142</i>
2.3. <i>Influence des autres paramètres .....</i>	<i>145</i>
2.4. <i>Bilan .....</i>	<i>147</i>
<b>3. Enrobage de billes de silice par le procédé SAS .....</b>	<b>147</b>
3.1. <i>Détermination des conditions expérimentales .....</i>	<i>148</i>
3.2. <i>Epaisseur de dépôt .....</i>	<i>149</i>
3.3. <i>Agglomération des particules.....</i>	<i>151</i>
3.4. <i>Comparaison des procédés PCA et SAS .....</i>	<i>152</i>
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>154</b>
<b>Références .....</b>	<b>155</b>





## Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons une autre voie pour modifier les propriétés de surface des matériaux : l'enrobage par des polymères. Les billes de silice sont à nouveau choisies comme substrat modèle, et nous traitons de l'enrobage de sphères de silice par deux types de polymères en utilisant des procédés antisolvants. L'objectif de cette étude est de développer un procédé permettant de déposer une couche d'un matériau polymère d'épaisseur contrôlable sur la surface d'un autre matériau afin de modifier ses propriétés chimiques (caractère hydrophile ou hydrophobe, réactivité chimique, furtivité en biologie, etc.) ou physiques (électriques, magnétiques, etc.).

Comme nous l'avons abordé dans l'étude bibliographique, les procédés antisolvants utilisant les fluides supercritiques présentent des avantages indéniables par rapport à leurs homologues conventionnels pour réaliser l'enrobage ou l'encapsulation de particules par des matériaux organiques. Dans ce contexte, le contrôle de l'épaisseur est un paramètre important.

Nous rappelons brièvement dans une première partie le principe des procédés antisolvants, puis nous détaillons les caractéristiques des composés qui ont été utilisés. Enfin, l'enrobage est réalisé avec deux types de procédés antisolvants dont les paramètres opératoires sont étudiés.

## 1. Choix des couples polymères / solvants

Afin de réaliser l'enrobage de billes de silice par différents polymères, nous avons étudié deux types de procédés antisolvants, qui ont été détaillés dans le Chapitre I :

- Le PCA (Précipitation from a Compressed Antisolvent) qui consiste à injecter une solution contenant le polymère dissout ainsi que les particules à enrober dans une enceinte contenant un fluide supercritique.
- Le SAS (Supercritical AntiSolvent) dans lequel le fluide supercritique est injecté au sein d'une solution contenant le polymère dissout et les particules à enrober.

Pour ces deux procédés, le CO<sub>2</sub> supercritique (scCO<sub>2</sub>) a été choisi comme fluide antisolvant de par les avantages qu'il présente en terme de coût, d'innocuité et surtout grâce à ses faibles coordonnées critiques ( $T_c = 31,4^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 7,38 \text{ MPa}$ ) facilement atteignables et permettant de travailler à des températures relativement basses, autorisant la manipulation de molécules thermosensibles comme par exemple les protéines ou les molécules actives utilisées dans l'industrie pharmaceutique.

La mise en œuvre de ces deux procédés repose tout d'abord sur le choix du solvant en fonction du matériau à enrober et du polymère (agent enrobant).

Trouver des couples solvant / polymère avec le CO<sub>2</sub> supercritique comme antisolvant revient à trouver des solvants miscibles avec le CO<sub>2</sub> et qui solubilisent le polymère à déposer à la surface des particules à enrober. Nous détaillons ci-après les choix de polymères et de solvants retenus sur la base de ces considérations.



### 1.1. Caractéristiques des polymères étudiés

Deux types de polymère ont été choisis, respectivement pour leurs propriétés hydrophobe et hydrophile, ainsi que pour la gamme de température de transition vitreuse qu'ils représentent :

- **Le PolyButadiène HydroxyTéléchélique (PBHT)**
- **Le PolyEthylène glycol (PEG)**

Ces deux polymères ont des caractéristiques très différentes qui permettent d'étudier l'influence de la nature du polymère sur l'enrobage. Leurs principales caractéristiques sont détaillées dans le Tableau IV-1 :

**Tableau IV- 1** : *Caractéristiques principales des polymères utilisés.*

Polymère	Formule	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité	T <sub>g</sub> (°C)	Solubilité
PBHT		4600	0,9	-70	Dans l'acétone, le dichlorométhane et les alcools pour des faibles M <sub>w</sub>
PEG		2000	1,1	54	Dans l'eau, l'acétone, les alcools et les esters en toute proportion

Dans les conditions normales de température et de pression, le PBHT se présente sous la forme d'un liquide visqueux, tandis que le PEG est un solide blanc en poudre.

La non solubilité de ces deux polymères dans le CO<sub>2</sub> supercritique a été vérifiée, ce qui est une condition nécessaire à l'application des procédés antisolvants utilisant le scCO<sub>2</sub> pour leur déposition à la surface d'un substrat.

## 1.2. Choix des solvants

Le choix des solvants qui vont être utilisés pour réaliser l'enrobage des billes de silice par le PBHT et le PEG nécessite de connaître les caractéristiques d'un certain nombre d'entre eux (Tableau IV-2)

**Tableau IV-2** : Caractéristiques de certains solvants organiques en vue de leur application dans des procédés antisolvants (++ très bonne, + moyenne, - très faible, -- négligeable).

Solvants	Solubilité du PBHT	Solubilité du PEG	Miscibilité avec le scCO <sub>2</sub>
<b>Ethanol</b>	--	++	++
Méthanol	--	++	++
Acétone	-	++	++
<b>Dichlorométhane</b>	++	--	++
Hexane	+	--	+
Cyclohexane	+	--	+
Pentane	+	--	+
Toluène	+	--	-
Acétate d'éthyle	++	-	--

Les caractéristiques des solvants exposés dans le Tableau A-IV-2 montrent que les deux polymères ne pourront pas être déposés sur les billes de silice en utilisant le même solvant. Notre choix s'est donc porté sur **l'éthanol pour le dépôt du PEG** et sur **le dichlorométhane pour le dépôt de PBHT**. Parmi les trois candidats potentiels pour le dépôt du PEG (éthanol, méthanol et acétone), l'éthanol est en effet le plus pratique d'utilisation.

Nous présentons donc dans la suite de ce chapitre l'enrobage de billes de silice par du PBHT et du PEG en utilisant respectivement comme solvants le dichlorométhane et l'éthanol.

## 2. Enrobage des billes de silice par le procédé PCA

La déposition du PBHT et du PEG à la surface des billes de silice a tout d'abord été réalisée en utilisant le procédé antisolvant PCA. Nous présentons dans cette partie les conditions expérimentales ainsi que les paramètres qui ont été étudiés et leur influence sur l'enrobage, particulièrement l'épaisseur de polymère déposée.

### 2.1. Détermination des conditions expérimentales

Le schéma présenté sur la Figure IV-1 illustre les différents paramètres qu'il s'agit de maîtriser et de définir afin de mettre en oeuvre le procédé PCA.

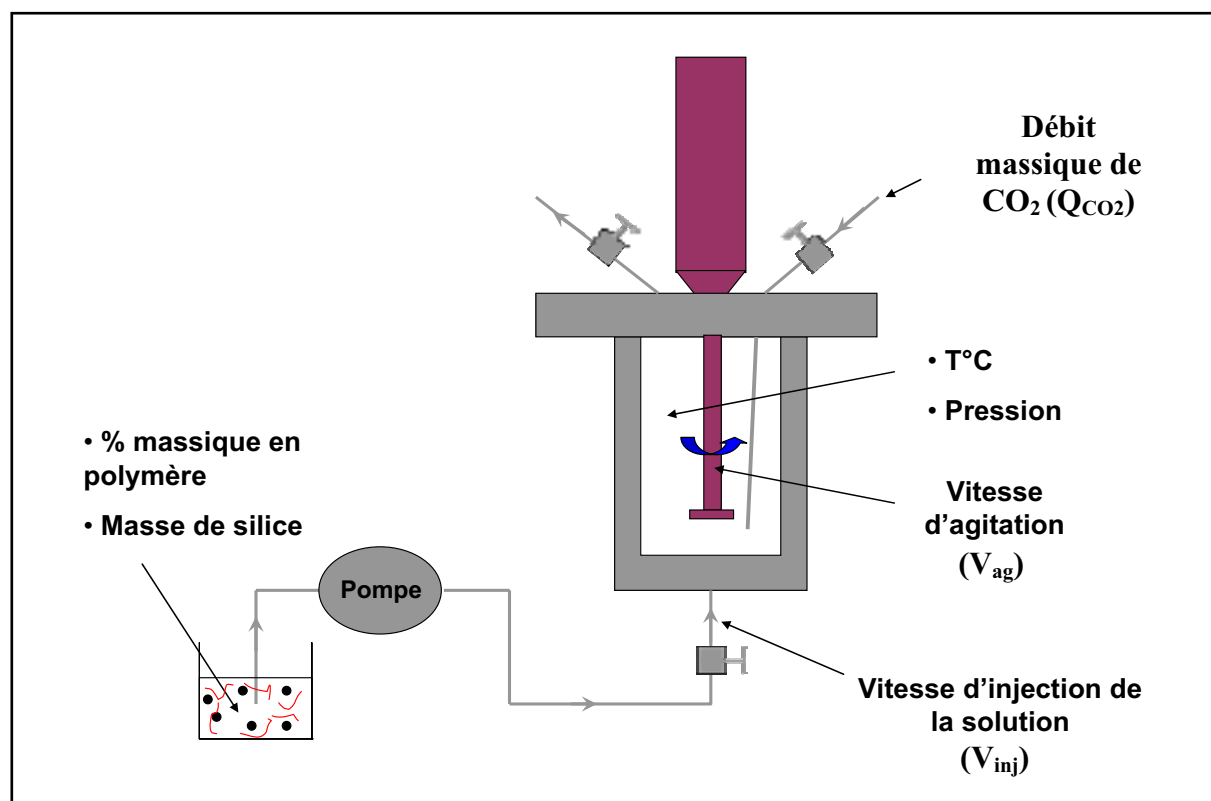


Figure IV-1: Schéma du procédé PCA et de ses paramètres opératoires.

D'autres paramètres pouvant influencer les caractéristiques du dépôt n'ont pas été étudiés comme le diamètre interne ou la configuration spatiale de la buse d'injection.

Au cours de cette étude, le débit en  $\text{CO}_2$ , la pression au sein du réacteur ainsi que la masse de silice initialement introduite sont restés constants. Nous avons fait varier tous les autres paramètres afin de voir leur influence sur l'enrobage. Les gammes de valeurs étudiées pour chaque paramètre, sont présentées dans le Tableau IV-3.

**Tableau IV-3:** Paramètres expérimentaux étudiés.

Paramètre	Valeur(s) étudiée(s)
Pourcentage massique en polymère / silice (%)	1 – 2 – 5 – 10 - 20
$V_{inj}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	1 – 2 – 4
$Q_{CO_2}$ (g.min <sup>-1</sup> )	11
$V_{ag}$ (tours.min <sup>-1</sup> )	300 – 800 – 1300 - 1800
T (°C)	50 - 80
P (MPa)	15
Masse de silice (mg)	500

De manière générale, la concentration en polymère dans la solution initiale ne doit pas dépasser 4mg/mL afin d'éviter la formation d'agglomérats de particules [1].

## 2.2. Influence du rapport massique Polymère / Silice

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la quantité de polymère initialement introduite.

Afin de réaliser les essais d'enrobage, des solutions sont tout d'abord préparées contenant :

- 100mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 500mg de billes de silice + X mg de PBHT, pour l'enrobage par le PBHT,
- 100mL d'EtOH + 500 mg de billes de silice + X mg de PEG, pour l'enrobage par le PEG.

La valeur de X varie de 5 à 125 mg selon les essais

Ces solutions sont ensuite placées dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes afin de disperser convenablement les billes de silice dans le milieu. La vitesse d'injection de la solution a été fixée à 4 mL/min<sup>-1</sup>, l'agitation à 800 tours.min<sup>-1</sup>, et la température à 80°C.

### 2.2.1. Epaisseur de dépôt

A partir de la masse de polymère qui a été initialement introduite dans la solution, on peut calculer l'épaisseur de polymère attendue, si l'on fait l'hypothèse que ce dernier est réparti de

manière homogène à la surface des billes de silice. L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{Epaisseur} = \sqrt[3]{\left(1 + \left(\frac{\xi}{1-\xi}\right) \times \frac{d_{SiO_2}}{d_{poly}}\right) \times r^3} - r \quad (12)$$

Où  $\xi$  représente le pourcentage massique en polymère / silice,  $d_{SiO_2}$  est la densité de la silice,  $d_{poly}$  celle du polymère et  $r$  le rayon des particules à enrober.

On peut donc calculer l'épaisseur attendue pour tous les essais en fonction de la densité du polymère et de son pourcentage massique.

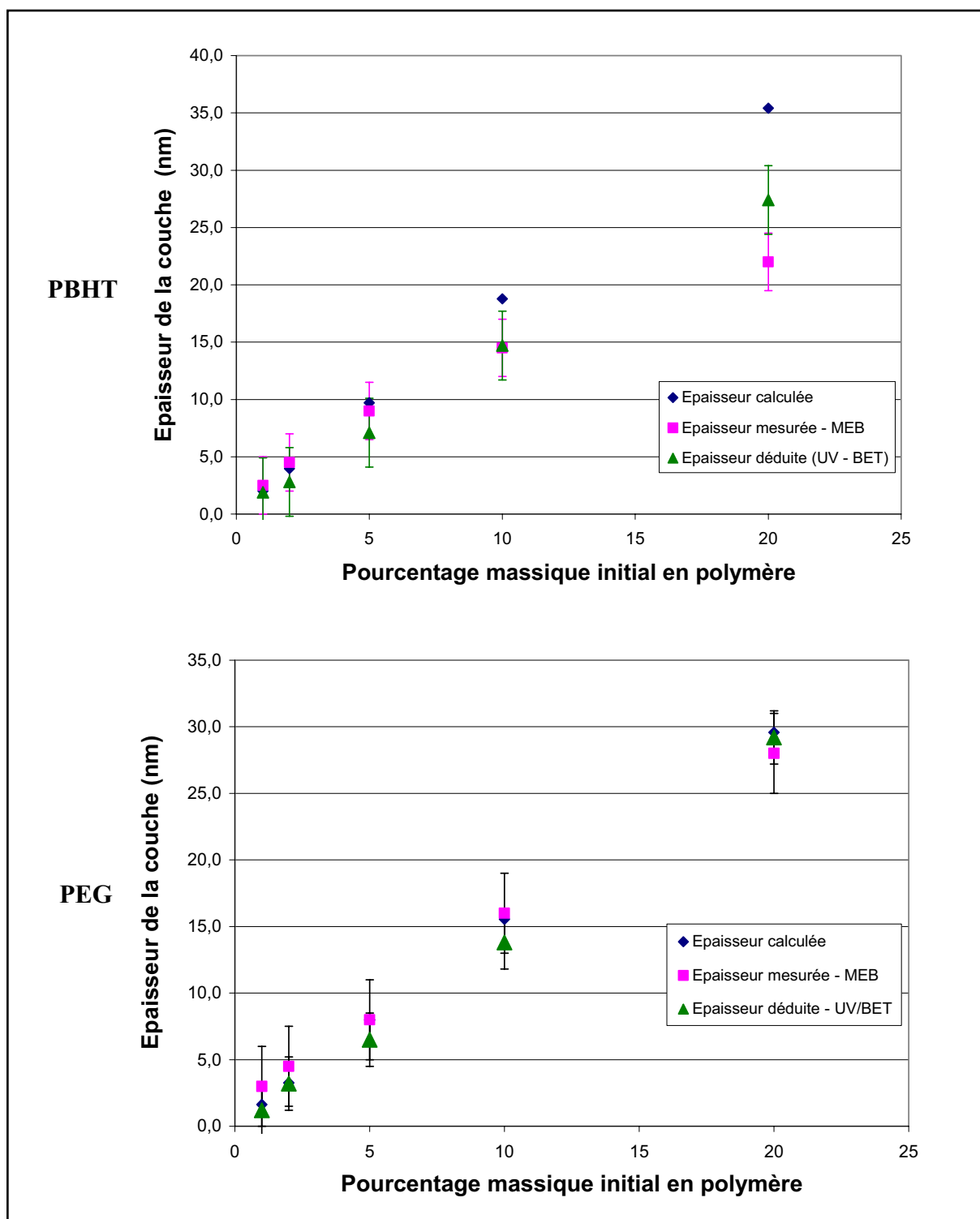
Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour obtenir la valeur de l'épaisseur de la couche de polymère déposée, de manière directe ou indirecte.

La première méthode consiste à mesurer le diamètre des billes de silice avant et après enrobage par des observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permettant d'accéder directement à la valeur de l'épaisseur. Les mesures de taille des particules ont donc été mesurées à partir de clichés MEB réalisés sur les différents essais (cinquante mesures ont été faites par essais). Il est alors possible d'en déduire la valeur de l'épaisseur de polymère réellement présente sur la surface des billes de silice.

La seconde méthode consiste à solubiliser le polymère qui s'est déposé puis à le doser par spectroscopie UV-visible et de mesurer la surface spécifique développée par les billes de silice par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). En faisant alors l'hypothèse que le polymère est réparti de manière homogène à la surface des particules, on peut en déduire, de manière indirecte, l'épaisseur de la couche. La surface spécifique développée par les sphères de silice a été déterminée par la méthode BET. La valeur obtenue est de **7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>**. Ensuite, un dosage du PBHT et du PEG réellement présent à la surface des billes de silice a été réalisé par spectroscopie UV-visible, respectivement dans le dichlorométhane et l'éthanol (les abaques Abs = f(C) sont présentés dans l'Annexe 3). On peut alors en déduire la masse de polymère par unité de surface et donc l'épaisseur. Le Tableau IV-4 et la Figure IV-2 présentent les résultats obtenus.

**Tableau IV - 4:** Caractérisation des différents essais réalisés.

Essai	Polymère	Masse de polymère (mg)	% Massique de polymère	Epaisseur théorique (nm)	Mesure directe			Mesure indirecte	
					Taille des particules (nm)	Epaisseur (nm)	Masse de polymère dosée (mg)	Epaisseur déduite (nm)	
<b>Ref.</b>	-	0	0	0	544 +/- 22	0	0	0	0
<b>A</b>		5,1	1	2,0	549 +/- 25	2,5	6,6 +/- 1,1	1,9 +/- 0,3	
<b>B</b>		10,2	2	4,0	553 +/- 28	4,5	9,8 +/- 2,0	2,8 +/- 0,6	
<b>C</b>	PBHT	26,3	5	9,7	562 +/- 28	9	25 +/- 3,4	7,1 +/- 1	
<b>D</b>		55,5	10	18,8	573 +/- 26	14,5	1,5 +/- 2,9	14,7 +/- 0,8	
<b>E</b>		125	20	35,4	588 +/- 28	22	96,2 +/- 5,2	27,4 +/- 1,4	
<b>F</b>		5,1	1	1,6	550 +/- 26	3	4,6 +/- 0,8	1,2 +/- 0,2	
<b>G</b>		10,2	2	3,3	553 +/- 24	4,5	12,4 +/- 1,3	3,2 +/- 0,3	
<b>H</b>	PEG	26,3	5	8,0	560 +/- 27	8	,2 +/- 1,9	6,5 +/- 0,4	
<b>I</b>		55,5	10	15,5	576 +/- 32	16	53,1 +/- 2,8	13,8 +/- 0,6	
<b>J</b>		125	20	29,6	600 +/- 30	28	112,5 +/- 3,8	29,2 +/- 0,9	



**Figure IV-2 :** Comparaison entre les valeurs attendues et mesurées de l'épaisseur de la couche de polymère déposée en fonction du pourcentage massique de polymère initialement introduit.

Le PEG étant plus dense que le PBHT ( $d = 1,1$  contre  $d = 0,9$ ), l'épaisseur théorique attendue est logiquement plus faible.



Les particules de silice initiales présentent une forte dispersité en taille puisque la taille moyenne est de 544 nm avec un écart type de 22 nm. Ceci entraîne de larges distributions sur les mesures réalisées au MEB après enrobage, puisque de manière générale, les mêmes écarts sont observés pour les billes de silice enrobées. Afin de déterminer l'épaisseur de polymère, nous ne nous sommes basés que sur l'écart des valeurs moyennes.

La comparaison des valeurs expérimentalement mesurées avec les masses de polymère initialement introduites dans la solution nous montre que pour des quantités élevées de polymères, une partie ne se dépose pas à la surface des billes de silice et n'est donc pas dosée. Ceci provient du procédé lui-même puisque d'une part, le polymère peut se déposer sur toutes les surfaces disponibles qu'il rencontre. De ce fait, on peut supposer qu'une quantité de polymère se dépose sur les parois du réacteur au cours du procédé d'enrobage. D'autre part, une partie du polymère peut se solubiliser dans le mélange [solvant + antisolvant] et être éliminée en continu.

Pour le PEG, les valeurs obtenues par le calcul, le dosage et la mesure directe sont en bonne adéquation, quel que soit le pourcentage massique de polymère déposé (dans la gamme étudiée). On peut donc en déduire que dans nos conditions d'expérimentation, le mélange [CO<sub>2</sub> + éthanol] ne permet la solubilisation du PEG qui est entièrement précipité.

Pour le PBHT, le comportement est différent et deux facteurs apparaissent pour des pourcentages massiques en PBHT importants (pourcentage massique = 20%). D'une part, l'épaisseur réellement mesurée par MEB est plus faible que celle qui est déduite du dosage par spectroscopie UV-Visible et d'autre part, cette valeur déduite est elle-même plus faible que les valeurs théoriques attendues. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce comportement :

- D'une part, le mélange [CO<sub>2</sub> + dichlorométhane] permet probablement de solubiliser une partie du PBHT qui ne se dépose donc pas à la surface des billes de silice, ce qui explique l'écart observé entre les valeurs théoriques et les valeurs déduites des dosages par spectroscopie UV-Visible.
- D'autre part, il est probable que le PBHT flue pour des épaisseurs d'enrobage importantes du fait de sa faible température de transition vitreuse ( $T_g = -70^\circ\text{C}$ ), qui lui

confère un aspect liquide visqueux à température ambiante. Ceci entraîne la formation d'agglomérats, puisque le PBHT s'immisce entre plusieurs particules de silice.

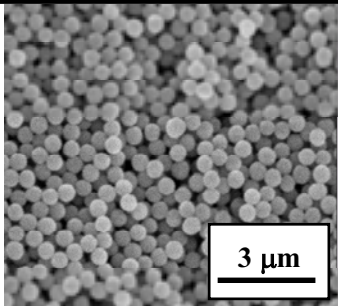
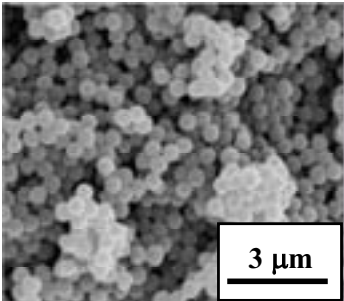
Il s'agit donc d'étudier l'état d'agglomération des particules de silice en fonction du pourcentage massique de polymère introduit pour valider cette hypothèse.

### 2.2.2. Agglomération des particules

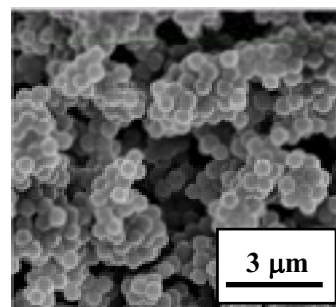
Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est nécessaire de quantifier l'influence du pourcentage massique de polymère sur l'agglomération des particules. Nous avons donc mesuré la taille moyenne des agglomérats à partir de clichés de microscopie électronique à balayage pour chacun des essais réalisés.

Pour cette étude, on considère qu'un agglomérat est au minimum composé de 3-4 particules, donc possède une taille minimale de 1,5  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-5 :

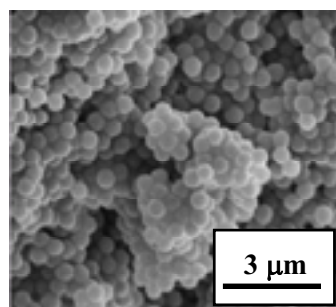
**Tableau IV-5** : Clichés MEB et tailles moyennes des agglomérats pour les différents essais.

Essai	% massique en polymère	Taille moyenne des agglomérats ( $\mu\text{m}$ )	Clichés MEB
A et B	1 - 2	< 1,5	
C	5	2,1 +/- 1	

**D**                    10                    2,8 +/- 0,8

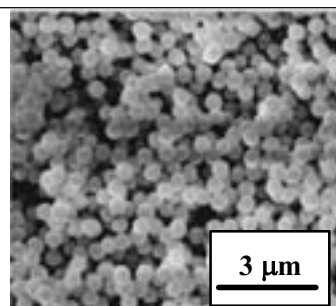


**E**                    20                    5,2 +/- 2,1

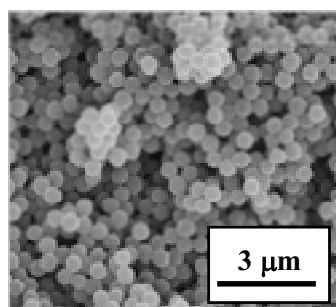



---

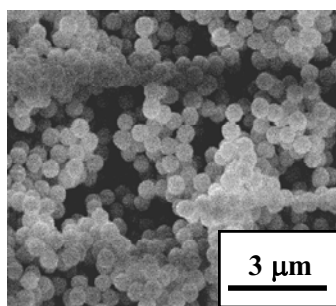
**F à H**                1 - 5                    < 1,5



**I**                    10                    2,4 +/- 0,7

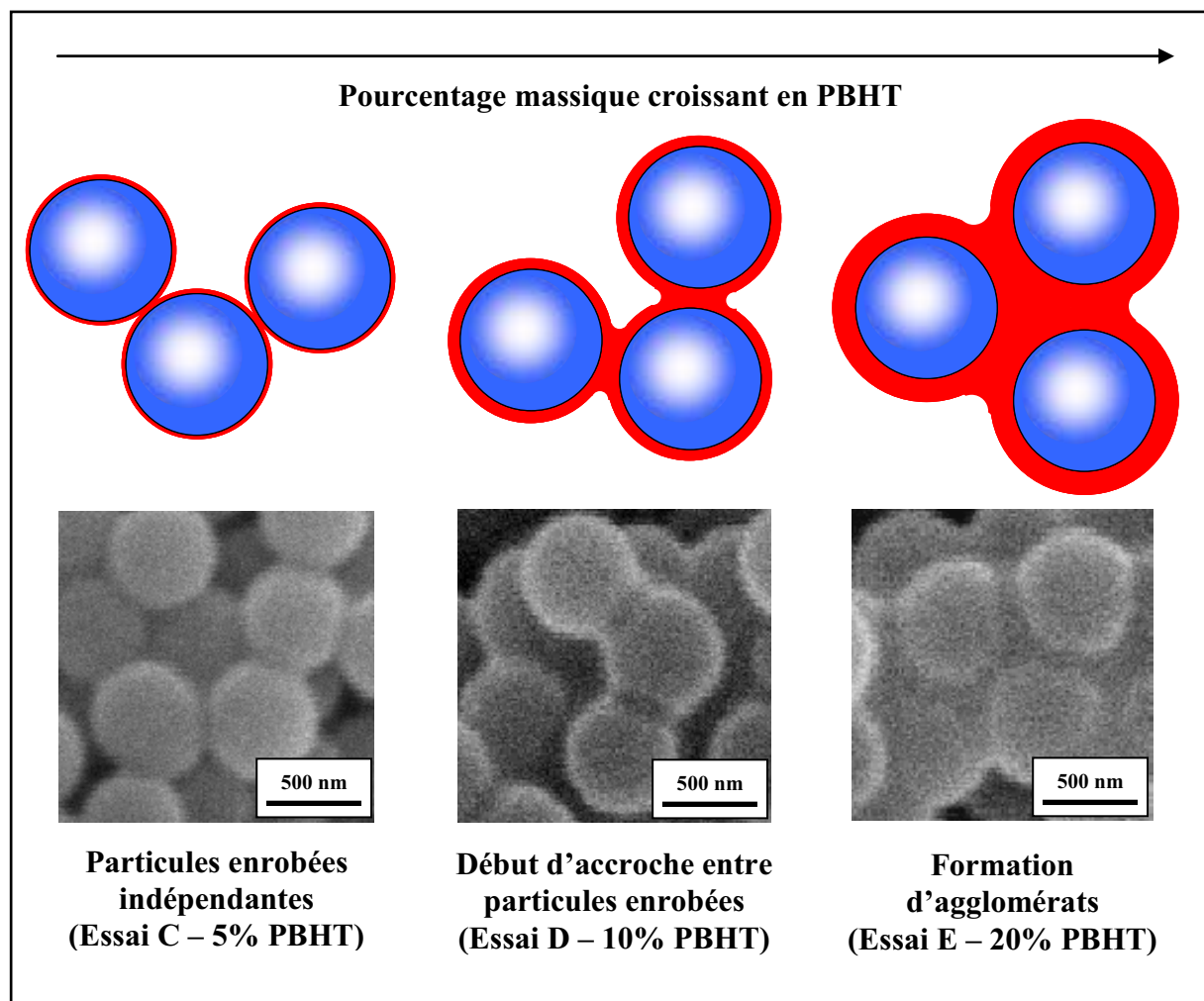


**J**                    20                    3,8 +/- 1,6



On remarque que la taille des agglomérats est une fonction croissante du pourcentage massique de polymère initialement introduit. Les agglomérats présentent toutefois des tailles plus importantes dans le cas du PBHT que dans le cas du PEG. Il y a donc un comportement dépendant principalement des propriétés et des caractéristiques physico-chimiques du polymère déposé et notamment de son état à température ambiante et ainsi de sa  $T_g$ .

Au-delà d'une certaine épaisseur déposée, le PBHT peut se placer entre les billes de silice et former des agglomérats (Figure IV-3). Ce qui peut expliquer l'écart d'épaisseur mesurée par rapport aux valeurs théoriques, puisqu'une partie du PBHT se place entre les billes de silice.



**Figure IV-3 :** Représentation de la formation d'agglomérats avec une augmentation du pourcentage massique en polymère et comparaison avec les observations MEB.

### **2.3. Influence des autres paramètres**

Au cours de cette étude, trois autres paramètres ont été étudiés afin de voir leur influence sur l'épaisseur du dépôt de polymère : la vitesse d'agitation, la vitesse d'injection de la solution et la température de séchage, tout en fixant la valeur du pourcentage massique en polymère à 5% (Tableau IV-6).

L'intérêt de faire varier le paramètre température réside dans le fait que nous pouvons réaliser l'enrobage dans des conditions de température se trouvant au-dessus ou en dessous de la température de transition vitreuse du polymère. Pour le PEG, dont la  $T_g$  est à 55°C, nous nous sommes placés à 80°C et à 50°C, c'est-à-dire respectivement au-dessus et en dessous. Par contre, ce paramètre n'a pas été étudié pour le PBHT dont la  $T_g$  est trop faible (-70°C).

On constate que l'épaisseur de polymère ne varie pas de manière significative suivant les essais que ce soit pour le PBHT ou pour le PEG dans les conditions étudiées.

La vitesse d'injection de la solution n'a pas d'influence particulière sur l'état d'agglomération des particules, la variation de taille étant de 0,1  $\mu\text{m}$  pour le PBHT pour des vitesses d'injection comprises entre 1 et 4 mL/min tandis que pour le PEG, il n'y a pas apparition d'agglomérats.

Concernant la vitesse d'agitation au sein du réacteur, on constate une légère diminution de la taille des agglomérats pour l'enrobage avec le PBHT lorsque l'agitation est plus forte (pas d'agglomérats pour  $V_{ag} = 1800$  tours/min et agglomérats de 2,1  $\mu\text{m}$  pour  $V_{ag} = 300$  tours/min). Par contre, on n'observe aucune variation particulière pour le PEG.

Enfin, la variation de la température de séchage entre 50 et 80 °C n'a pas modifié l'agglomération des particules enrobées par le PEG. Pour les faibles pourcentages massiques en polymère, la  $T_g$  du polymère ne semble pas être un facteur prépondérant. Toutefois, un autre phénomène peut expliquer ce comportement : la variation de la  $T_g$  en fonction de la pression. Il a en effet été montré que la température de transition vitreuse des polymères peut être grandement abaissée lors d'une expérience en milieu  $\text{CO}_2$  supercritique, du fait du gonflement du polymère par le  $\text{CO}_2$  [2,3]. Ainsi, il est probable que la  $T_g$  du PEG diminue lors du passage en  $\text{CO}_2$  supercritique. Celle-ci serait alors passée en dessous des 50 °C, entraînant des conditions d'enrobage comparables à 80 et à 50°C.

**Tableau IV-6 : Influence des paramètres expérimentaux sur l'épaisseur de la couche de polymère.**

Essai	Polymère	Vitesse d'injection de la solution (mL.min <sup>-1</sup> )	Vitesse de l'agitation (tours.min <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Epaisseur de polymère mesurée (nm)	Taille des agglomérats (µm)
<b>K</b>		4			7,5	1,9 +/- 0,8
<b>L</b>		2	800		8,5	2 +/- 1
<b>M</b>		1			7	2 +/- 1,3
<b>N</b>	PBHT		1800	80	9,5	< 1,5
<b>O</b>			1300		8,5	< 1,5
<b>P</b>		4	800		7,5	2,1 +/- 0,8
<b>Q</b>			300		9	2,1 +/- 1
<b>R</b>				80	7,5	< 1,5
<b>S</b>	PEG	4	300	50	8	< 1,5
<b>T</b>		1		80	8,5	< 1,5

## **2.4. Bilan**

En conclusion, l'utilisation du procédé PCA permet de déposer une épaisseur contrôlée de polymères à la surface des billes de silice, ceux-ci pouvant avoir des caractéristiques physico-chimiques différentes

Le paramètre le plus important pour le contrôle de l'épaisseur déposée ainsi que pour l'état d'agglomération des particules est le pourcentage massique en polymère.

Dans les conditions étudiées (5% massique en polymère), les autres paramètres ( $V_{ag}$ ,  $V_{inj}$  et  $T$ ) n'ont pas une influence significative sur les caractéristiques de l'enrobage.

Ce procédé n'est toutefois pas adapté à l'enrobage de tous types de particules, en particulier avec des tailles supérieures au micron. En effet, il faut injecter la solution initiale dans un réacteur sous pression, ce qui nécessite l'utilisation d'une pompe. Le pompage d'une solution contenant des particules en suspension peut présenter dans certains cas un verrou technologique.

Dans ce cas, l'utilisation d'un autre procédé antisolvant est nécessaire. C'est pourquoi nous présentons ci-après une étude sur l'enrobage de particules de silice par le PBHT et le PEG avec le procédé SAS.

## **3. Enrobage de billes de silice par le procédé SAS**

Dans la famille des procédés antisolvants, le procédé SAS peut être une alternative intéressante au procédé PCA pour l'enrobage de particules dont le pompage en solution pose un problème. Il consiste en effet à injecter le fluide supercritique au sein de la solution contenant le solvant, le polymère dissout et les particules en suspension.

Nous présentons dans cette partie les conditions expérimentales ainsi que les paramètres étudiés avec leur influence sur l'enrobage.

### 3.1. Détermination des conditions expérimentales

Dans le procédé SAS, la solution initiale est directement introduite dans le réacteur au début de l'expérimentation. Cette fois-ci le CO<sub>2</sub> est injecté sous pression dans la cellule. Pour ce faire, il est préalablement préchauffé à 80°C et pressurisé à 15 MPa en continu, afin d'être injecté dans le réacteur dans des conditions supercritiques.

La Figure IV-4 présente un schéma du montage ainsi que les paramètres du procédé. Notre étude s'est focalisée sur l'influence de la quantité de polymère dans la solution initiale sur l'épaisseur d'enrobage et l'agglomération des particules. Les autres paramètres ont été fixés d'après les résultats obtenus pour l'étude du procédé PCA.

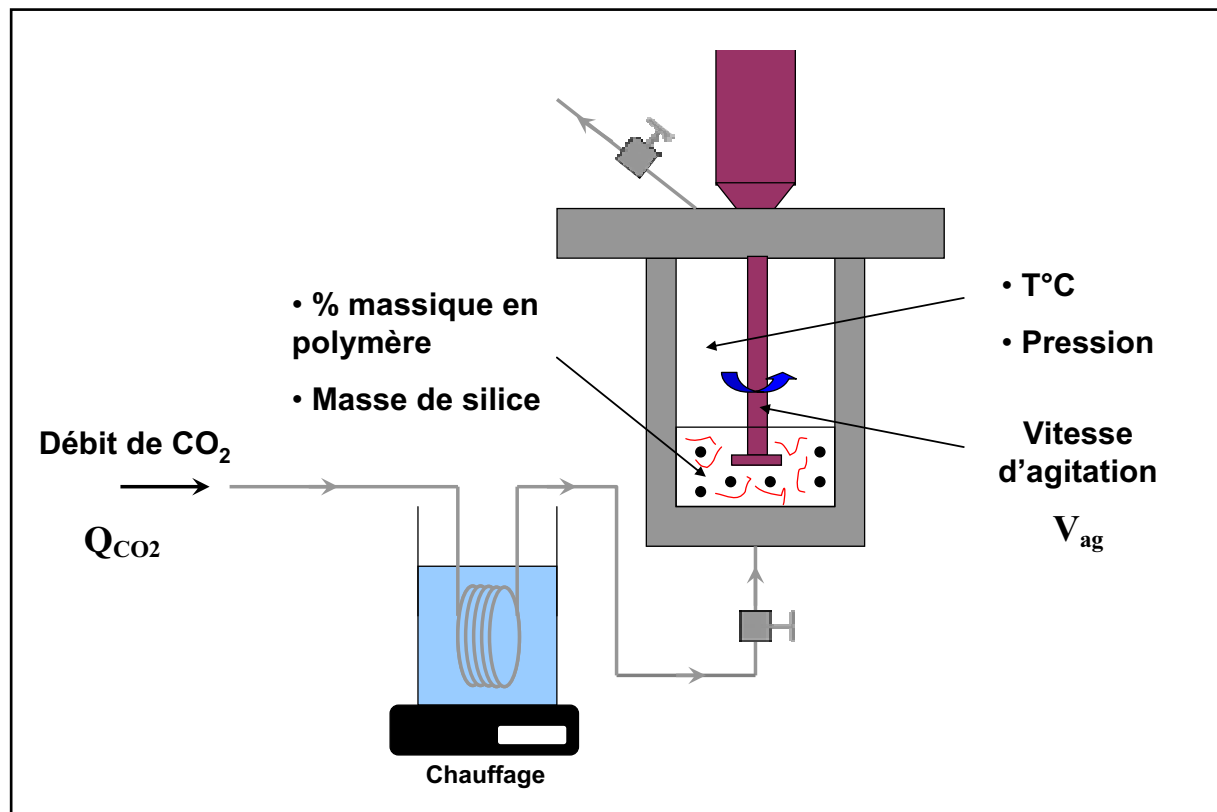


Figure IV-4 : Schéma du montage expérimental et des paramètres du procédé SAS.

Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le Tableau IV-7.



**Tableau IV- 7** : Conditions opératoires utilisées.

Paramètre	Valeur(s) étudiée(s)
Pourcentage massique en polymère / silice	(1) – 2 – 5 – 10
Débit de CO <sub>2</sub> (g.min <sup>-1</sup> )	11
Vitesse de l'agitation (tours.min <sup>-1</sup> )	800
Température (°C)	80
Pression (MPa)	15
Masse de silice (mg)	200
Volume de solvant (mL)	20

Le Tableau IV-8 présente les essais et les résultats obtenus au cours de cette étude en faisant varier le pourcentage massique de polymère initialement introduit dans la solution.

Ces essais ont été caractérisés en utilisant les mêmes techniques que pour le procédé PCA, afin de déterminer l'épaisseur de dépôt ainsi que l'état d'agglomération des particules.

### **3.2. Epaisseur de dépôt**

En comparant ces valeurs aux valeurs théoriques obtenues par le calcul, on observe un comportement semblable à ce qui a été réalisé avec le procédé.

En effet, pour les faibles quantités de polymères, les épaisseurs mesurées correspondent bien aux valeurs attendues. Toutefois, Lorsque les quantités de polymères augmentent (10% massique) on observe une différence de comportement entre le PBHT et le PEG. En effet, pour le PBHT, l'épaisseur mesurée est une nouvelle fois inférieure à la valeur attendue tandis que pour le PEG, on n'observe pas de diminution. Ceci confirme que cette évolution est due aux propriétés physico-chimiques du polymère et non au procédé d'enrobage utilisé.

Si l'épaisseur mesurée est inférieure aux valeurs attendues, il s'agit de vérifier l'hypothèse émise précédemment sur la formation d'agglomérats de particules pour les essais comportant de fortes quantités de polymères.

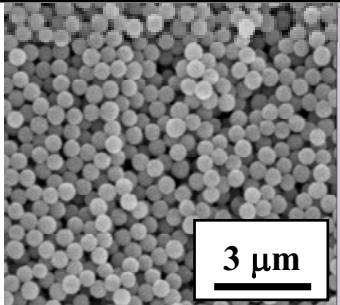
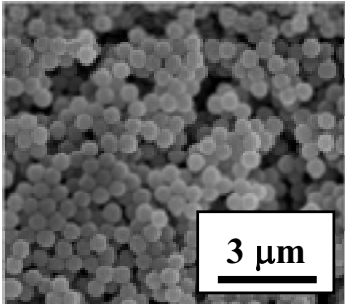
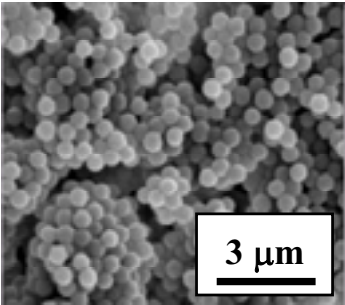
**Tableau IV- 8 : Récapitulatif des essais réalisés.**

Essai	Polymère	Masse de polymère (mg)	% massique de polymère	Epaisseur théorique (nm)	Mesure MEB	
					Taille des particules (nm)	Epaisseur de polymère mesurée (nm)
Ref.	-	0	0	0	544 +/- 22	0
A		5,1	1	2,0	547 +/- 24	1,5
B	PBHT	10,2	2	4,0	554 +/- 26	5
C		26,3	5	9,7	561 +/- 30	8,5
D		55,5	10	18,8	575 +/- 30	15,5
E		10,2	2	3,3	552 +/- 26	4
F	PEG	26,3	5	8,0	559 +/- 26	7,5
G		55,5	10	15,5	577 +/- 27	16,5

### 3.3. Agglomération des particules

Afin de vérifier l'état d'agglomération des billes de silice, des mesures de la taille des agglomérats ont été réalisées sur les différents essais. Le Tableau IV-9 présente les résultats obtenus en réalisant les mesures de la taille des agglomérats à partir de clichés MEB.

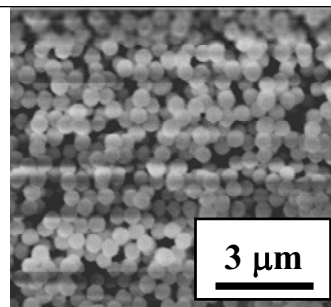
**Tableau IV-9** : Clichés MEB et tailles moyennes des agglomérats pour les différents essais.

Essai	% massique en polymère	Taille moyenne des agglomérats ( $\mu\text{m}$ )	Clichés MEB
A et B	1 - 2	< 1,5	
C	5	1,8 +/- 1,2	
D	10	2,3 +/- 1,4	

**E et F**

2 - 5

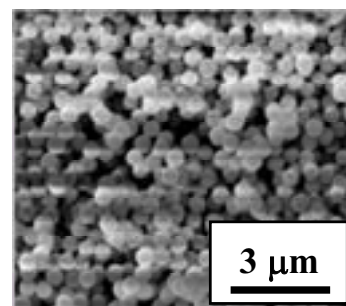
< 1,5



**G**

10

1,7 +/- 0,4



---

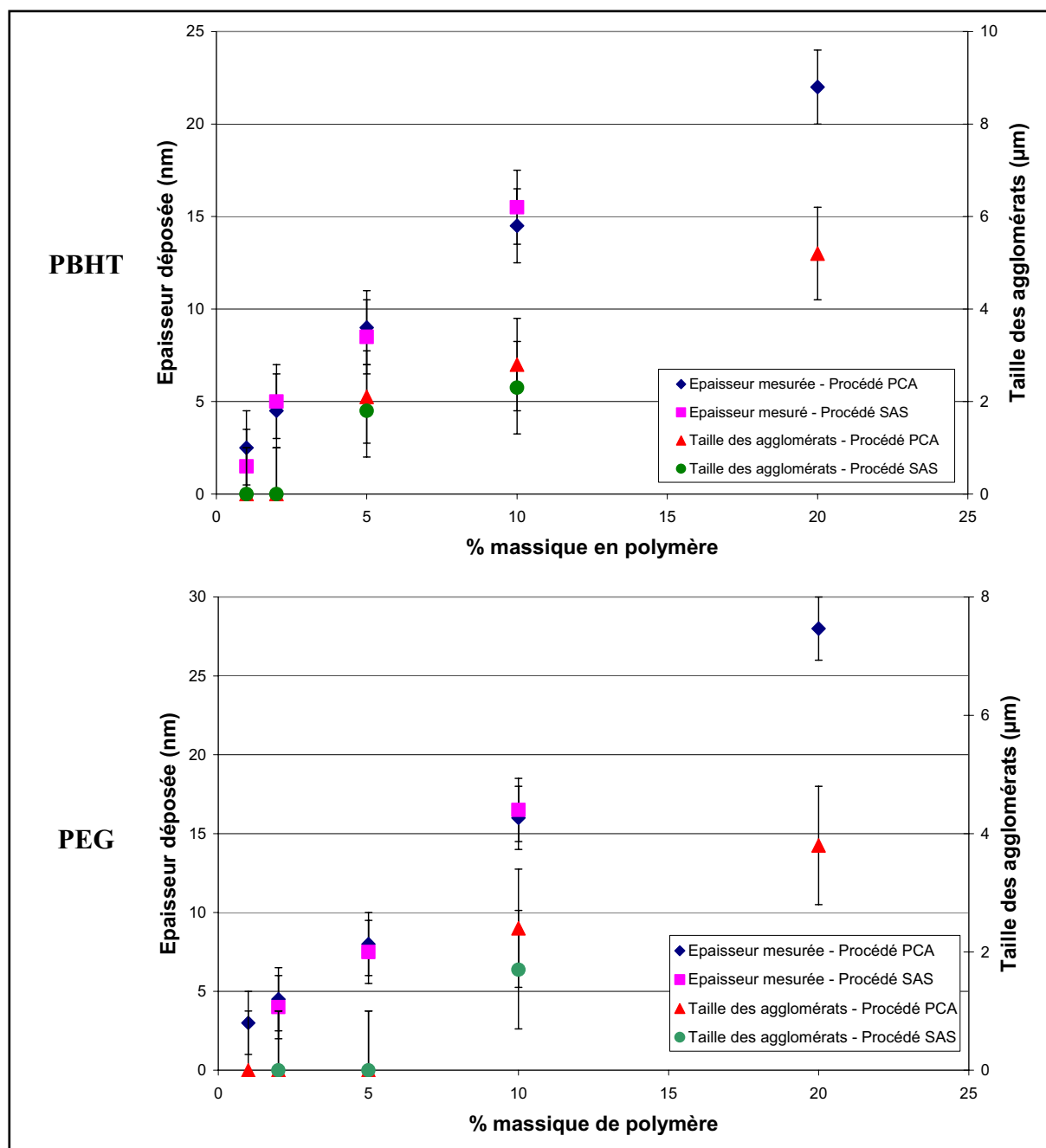
Comme pour le procédé PCA, la taille des agglomérats est une fonction croissante de la quantité de polymère initialement introduite dans la solution. Par ailleurs, on n'observe pas de paquets de billes de silice pour les faibles pourcentages en polymère.

Les résultats obtenus avec le procédé S.A.S. sont comparés avec ceux précédemment obtenus avec le procédé P.C.A. dans la paragraphe suivant.

### **3.4. Comparaison des procédés PCA et SAS**

De manière générale, on remarque qu'à taux égal de polymère, le comportement observé pour l'enrobage de billes de silice par du PBHT ou du PEG reste le même suivant que l'on utilise le procédé PCA ou le procédé SAS, dans les conditions expérimentales étudiées.

La Figure IV-5 présentent les résultats comparés en terme d'épaisseur déposée et de taille des agglomérats.



**Figure IV-5 :** Comparaison entre l'épaisseur de polymère déposée et la taille des agglomérats de particules suivant les deux procédés antisolvants qui ont été étudiés (S.A.S. et P.C.A.).

En conclusion, dans les conditions d'enrobage étudiées, les deux procédés permettent d'obtenir des résultats similaires en terme d'épaisseur déposée ou d'agglomération des particules.

## 4. Conclusion

L'élaboration de matériaux cœur-écorce hybrides a été réalisée en déposant une épaisseur de polymère sur des sphères de silice par deux procédés antisolvants utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique.

Deux polymères ayant des propriétés physico-chimiques différentes (le PEG et le PBHT) ont pu être précipités à la surface des billes de silice sur des épaisseurs variant de 1 à 30 nm. Les propriétés des polymères ont une influence sur les résultats obtenus.

D'une part, la solubilité du polymère dans les mélanges solvant / cosolvant a joué un rôle dans l'efficacité du dépôt. En effet, dans le cas du PEG, la totalité du polymère a été précipitée à partir du mélange CO<sub>2</sub> / éthanol. Par contre, dans le cas du PBHT, on observe une perte de polymère qui s'est probablement solubilisé dans le mélange CO<sub>2</sub> / dichlorométhane dans les conditions d'expérimentation et qui a été éliminé lors du séchage.

D'autre part, les caractéristiques physiques des polymères ont contribué à obtenir deux comportements différents. Le PEG, qui est solide à température ambiante ( $T_g = 55^\circ\text{C}$ ), permet d'obtenir une agglomération modérée des particules et peut être déposé sur des épaisseurs conséquentes. Pour le PBHT, qui présente une  $T_g$  basse ( $-70^\circ\text{C}$ ) et qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux à température ambiante, l'épaisseur déposée tend vers une limite vers 25 nm. Il est probable que le PBHT flue, favorisant la formation d'agglomérats de particules.

## Références

- 
- [1] Y. Wang, R. Pfeffer, R. Dave, R. Enick, Polymer encapsulation of fine particles by a supercritical antisolvent process, *AIChE journal*, **2005**, 51(2), 440-455.
  - [2] S. Mawson, K. Johnston, D. Betts, J. McClain, J DeSimone, Stabilized polymer microparticles by precipitation with a compressed fluid antisolvent, *Macromolecules*, **1997**, 30, 71-77.
  - [3] P. Condo, D. Paul, K. Johnston, Glass transition of polymers with compressed fluid diluents: Type II and III behaviour, *Macromolecules*, **1994**, 27, 365-371.





# **Conclusion Générale**



Un des objectifs de la recherche actuelle dans le domaine des nanosciences est d'élaborer des matériaux multifonctionnels en combinant les propriétés de plusieurs matériaux à l'échelle nanométrique. Une des approches consiste à **modifier la surface de matériaux par des nano objets ou des films** (inorganiques ou organiques) pour accéder à des nouvelles propriétés.

Dans ce contexte, cette étude réalisée sur l'ingénierie de surface des matériaux en utilisant les fluides supercritiques a permis de synthétiser des matériaux à propriétés de surface contrôlables.

Deux voies principales ont été utilisées pour obtenir ces matériaux : (i) l'une est basée sur la chimie en milieux fluides supercritiques et a permis de structurer en surface des billes de silice, utilisées comme matériau modèle, par des nanoparticules de cuivre, en réduisant de manière contrôlée un précurseur métallique (l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre) par l'hydrogène en milieux  $\text{CO}_2$ /alcool supercritiques. (ii) L'autre est basé sur la thermodynamique des fluides supercritiques et a permis de déposer des couches polymères à la surface de billes de silice en utilisant une précipitation du polymère par une transformation physique.

L'étude sur la nanostructuration de la surface des billes de silice par des nanoparticules de cuivre a permis de démontrer trois nouveaux résultats.

Les cinétiques de la réaction de réduction du  $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}_2$ , assistée par un alcool (méthanol, éthanol et isopropanol), en milieu  $\text{CO}_2$ /alcool supercritique ont été déterminées. Tout d'abord, il a été montré que la cinétique de la réaction de réduction du précurseur était différente selon l'alcool utilisé comme cosolvant ; avec le méthanol, la cinétique de réduction du précurseur est plus rapide qu'avec l'éthanol ou l'isopropanol, ce qui est contraire aux résultats obtenus en CVD (isopropanol > éthanol > méthanol). Ce comportement est certainement dû à la formation de complexes entre les molécules de  $\text{CO}_2$  (solvant majoritaire) et les molécules d'alcool. Ce résultat ouvre la voie à de nouvelles études fondamentales par spectroscopie, accompagnées de modélisation *ab initio*.

Cette étude a également démontré la possibilité de travailler dans une gamme de température comprise entre  $100^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Les lois cinétiques ainsi déterminées montrent que le choix

de l'isopropanol comme cosolvant est le plus judicieux afin d'avoir la plus grande marge de contrôle sur la réaction de réduction du précurseur de cuivre. Cette maîtrise de la cinétique de la réaction de réduction du précurseur de cuivre a permis de contrôler les caractéristiques des nanoparticules déposées : **la taille** (5 – 17 nm), **la morphologie** (sphères ou cubes) et le **taux de couverture des billes de silice** ajustable entre 40 et 80 % en jouant sur le rapport massique précurseur / silice.

Enfin, un mécanisme a été proposé pour expliquer le processus de nanostructuration des billes de silice par des nanoparticules de cuivre. Suite à une étape de germination en phase homogène, les premiers germes se déposent à la surface des billes de silice et constituent des sites pour la croissance hétérogène des nanoparticules de cuivre.

Ces résultats permettent une maîtrise de la modification de surface des matériaux par dépôt de nanoparticules en milieux fluides supercritiques.

La seconde voie étudiée a concerné le dépôt d'une couche polymère autour des billes de silice. **Deux types de polymères** aux caractéristiques physico-chimiques différentes (PolyEthylène Glycol et PolyButadiène Hydroxy Téléchélique) ont pu être déposés avec les procédés S.A.S et P.C.A, en **contrôlant l'épaisseur de dépôt** entre 2 et 30 nm. Il a été démontré que dans les conditions utilisées, les deux procédés utilisés (P.C.A et S.A.S) conduisent à des résultats similaires, ce qui permet d'adapter le procédé au matériau à enrober. La principale différence entre ces deux procédés réside dans la pompabilité de la solution [particules + solvant + polymère] pour le procédé P.C.A (procédé semi-continu), qui peut être un verrou technologique quant à son utilisation pour l'enrobage de certains matériaux. Dans les conditions étudiées, il a été montré que le paramètre principal pour contrôler l'épaisseur de la couche de polymère est la quantité de polymère initialement introduite.

Les fluides supercritiques se positionnent donc comme des milieux performants pour un contrôle accru de la modification de surface à l'échelle nanométrique. Les résultats obtenus au cours de cette étude démontrent les possibilités offertes par ces voies de synthèse pour la modification de surface de matériaux thermosensibles, par exemple, par différents matériaux (organiques, inorganiques) ayant des tailles et des morphologies différentes.

Compte tenu de l'ensemble des matériaux qui ont été développés par les chimistes du solide et les polyméristes, de nombreuses combinaisons peuvent être envisagées pour développer de nouveaux concepts de matériaux et ainsi de nouvelles propriétés.



# ANNEXES





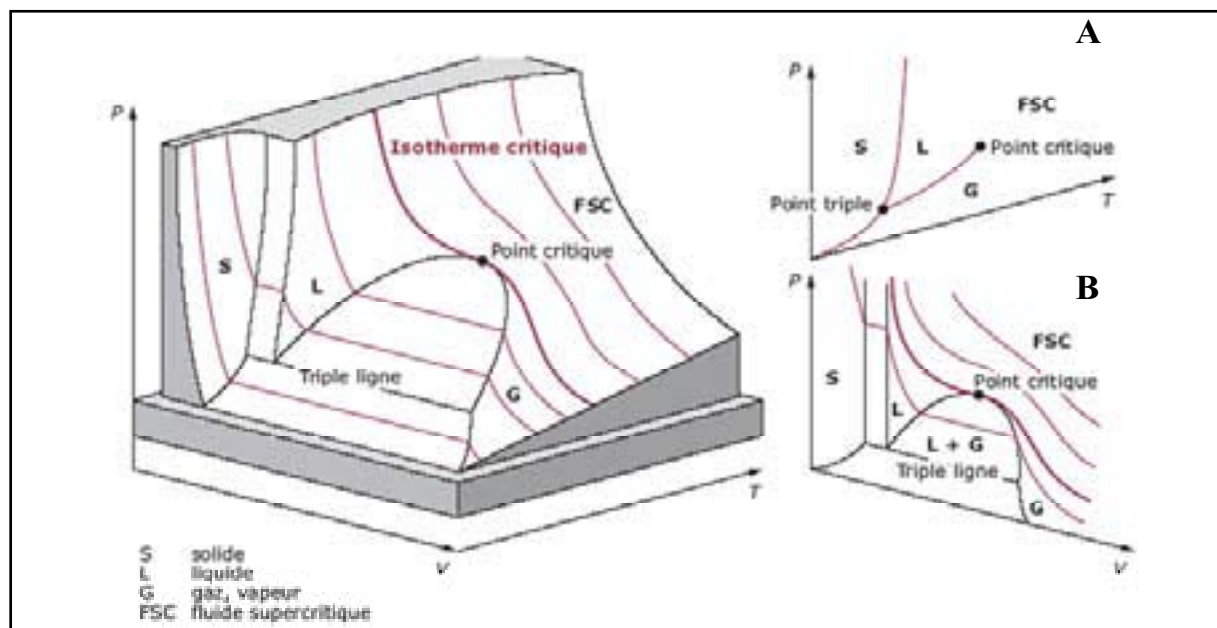
## **ANNEXE 1 : Généralités sur les fluides supercritiques**

Nous présentons dans cette annexe une description des fluides supercritiques afin de familiariser le lecteur avec ces milieux réactionnels particuliers, de détailler les domaines d'applications dans lesquels ils sont actuellement utilisés et d'exposer leur potentialité d'utilisation dans la synthèse de nano matériaux multifonctionnels.

### **2.1. Diagramme de phase**

Les corps purs possèdent trois états de la matière (solide, liquide et gaz) qui peuvent être décrit par l'équation  $f(p, T, V) = 0$  qui relie les variables pression, température et volume molaire. La Figure 1 représente le tracé de cette équation dans un repère  $(p, V, T)$  [i].

Ce diagramme permet de différencier les trois états de la matière avec les surfaces d'équilibre entre ces états. Toutefois, l'équilibre liquide / gaz n'est plus visible au-delà d'une certaine pression ( $p_c$ ) et d'une certaine température ( $T_c$ ) qui correspondent au point critique. Pour toutes les coordonnées  $(p, T)$  supérieures au point critique ( $p_c, T_c$ ), la différenciation entre liquide et gaz n'est plus possible et on atteint un domaine monophasique. Néanmoins, ce domaine de températures et de pressions appelé « domaine supercritique » n'est pas un état de la matière.



**Figure 1 :** Représentation de l'équation  $f(p, V, T) = 0$  pour un corps pur, et projections à volume constant (A) et à température constante (B).

Le Tableau 1 présente les caractéristiques de quelques fluides supercritiques couramment utilisés.

**Tableau 1 :** *Quelques fluides supercritiques couramment utilisés et leurs caractéristiques.*

	Composés	T <sub>c</sub> (°C)	p <sub>c</sub> (MPa)	ρ <sub>c</sub> (g.mL <sup>-1</sup> )	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone	31,1	7,4	0,46	44
H <sub>2</sub> O	Eau	374,0	22,1	0,32	18
NH <sub>3</sub>	Ammoniac	132,4	11,3	0,23	17
N <sub>2</sub> O	Isopropoxide d'azote	36,4	7,3	0,45	44
H <sub>2</sub>	Dihydrogène	-239,0	1,5	0,019	2
CHCl <sub>3</sub>	Trichlorométhane	264,1	5,6	-	119,5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane	237,0	6,2	-	96
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	241,0	6,3	0,28	46
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-Propanol	235,8	4,9	0,28	60
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Isopropanol	264,2	5,3	0,27	60
CH <sub>4</sub>	Méthane	-82,6	4,6	0,16	16
CH <sub>4</sub> O	Méthanol	239,5	8,1	0,27	32
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	32,2	4,9	0,20	30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	96,7	4,3	0,22	44
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzène	289,5	4,9	0,30	78
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexane	234,5	3,0	0,23	86

## 2.2. Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non condensable, dont les variables pression et température sont supérieures à celles du point critique. Un tel fluide possède des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz (cf. Tableau 2).

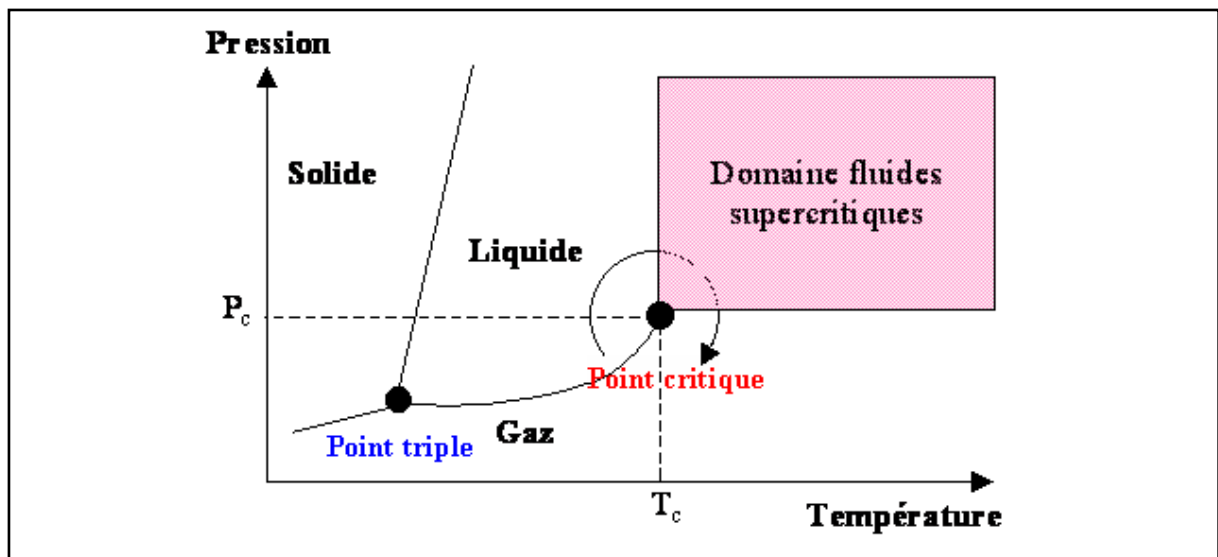
**Tableau 2** : Comparaison des caractéristiques physico-chimiques d'un corps à l'état liquide, dans le domaine supercritique et à l'état gazeux.

	Liquide	Fluides Supercritiques	Gaz (dans les CNTP)
<b>Masse volumique</b> (kg.m <sup>-3</sup> )	600 - 1600	100 - 900	0,6 - 2
<b>Viscosité dynamique</b> (Pa.s)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>
<b>Coefficient de diffusion</b> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-5</sup>

De manière plus générale, les grandeurs thermodynamiques des fluides supercritiques sont continûment modulables par simples variations des conditions de pression ou de température. Les propriétés d'un corps dans les conditions supercritiques sont les suivantes :

- A volume constant, leur densité augmente avec une augmentation de la pression et diminue avec une augmentation de la température,
- Leur compressibilité isotherme est infinie au point critique et demeure importante dans les conditions classiques d'utilisation mettant en œuvre les fluides supercritiques,
- La viscosité varie de manière continue en fonction de la pression et de la température,
- Les coefficients de diffusion sont plus grands que ceux observés dans les liquides,
- La conductivité thermique est faible exceptée lorsqu'on est proche du point critique où elle augmente fortement.

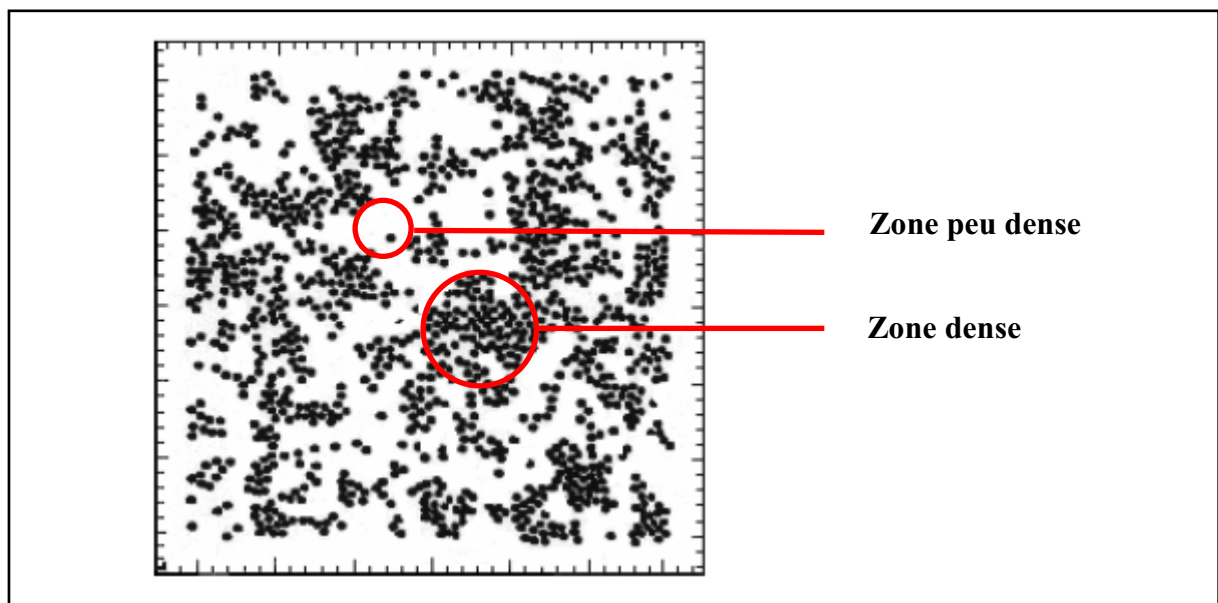
Ces propriétés peuvent donc être ajustées de manière continue et sans équilibre de phases depuis les propriétés des liquides jusqu'à celles des gaz par de simples variations de pression et de température, en contournant le point critique (Figure 2).



**Figure 2 :** Diagramme de phase pression / température d'un corps pur à volume molaire constant.

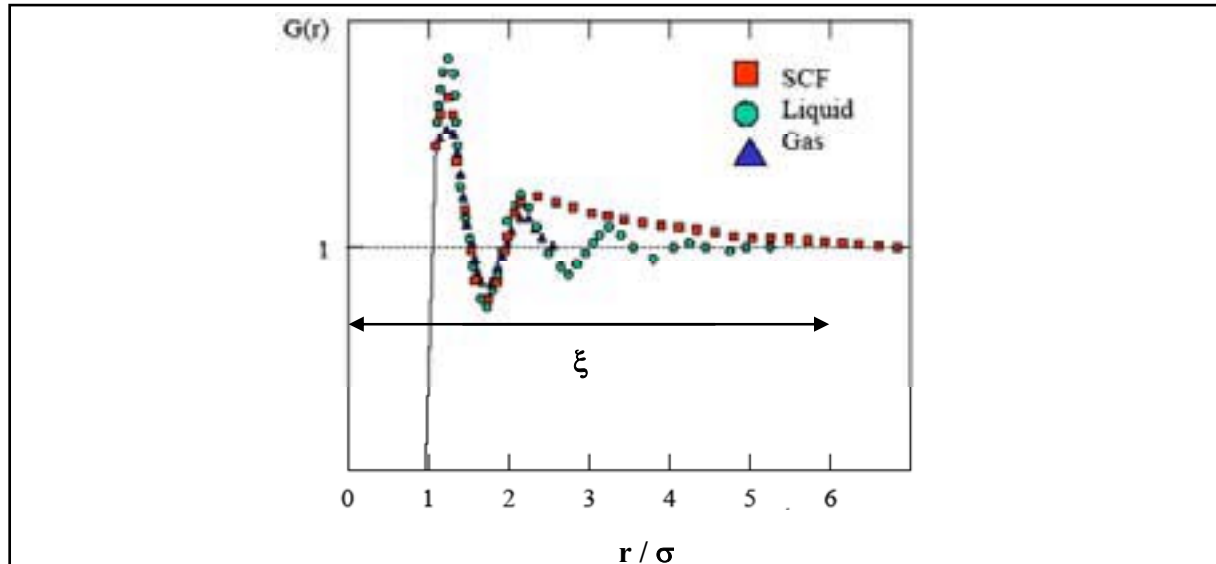
D'un point de vue macroscopique, un fluide supercritique peut être considéré comme homogène, autrement dit, ses grandeurs thermodynamiques sont les mêmes en tous points du fluide.

Toutefois, d'un point de vue microscopique ( $< 10\text{nm}$ ), on observe des fluctuations de la masse volumique sur des grandes distances, comparées à la taille des molécules. Ainsi, il existe des zones dense en molécules, qui s'apparentent à des liquides et des zones pauvres en molécules, plus proche des gaz (Figure 3) :



**Figure 3 :** Représentation de la distribution des molécules dans un fluide supercritique.

Cette distribution est dynamique et en perpétuelle évolution, ce qui explique l'aspect dense mais très compressible des fluides supercritiques. En effet, la longueur de corrélation est plus importante pour un corps pur dans le domaine supercritique que dans son état liquide ou gazeux (Figure 4) [ii] :



**Figure 4 :** Représentation schématique d'une fonction de corrélation de paire :  $G(r)$ .  $\sigma$  = diamètre moléculaire,  $\xi$  = longueur de corrélation.

Le comportement singulier des fluides supercritiques peut donc être mis à profit dans des procédés mettant en œuvre le transport de matière ou les réactions chimiques. En effet, la solubilité des réactifs et des produits peut être contrôlée et les limitations induites par le transport de matière peuvent être réduites.

### **2.3. Solubilité dans les fluides supercritiques**

L'élaboration ou la mise en forme de matériaux par des procédés utilisant les fluides supercritiques nécessite généralement une étape préliminaire de solubilisation d'un soluté dans le milieu.

**A l'échelle microscopique**, l'ajout d'un soluté dans un milieu fluide supercritique va entraîner une réorganisation des molécules de solvant afin de former une couche de solvation autour des molécules de soluté. Cette organisation dynamique possédant des

durées de vie extrêmement limitées (< 100 ps) ne peut être déconnectée des fluctuations locales de masses volumiques des fluides supercritiques.

**A l'échelle macroscopique**, la solubilité d'un soluté dans un fluide supercritique peut être exprimée en fonction de la masse volumique de ce dernier par la relation [iii] :

$$C = \rho^k \exp \left( \frac{a}{T} + b \right)$$

Où  $\rho$  est la masse volumique du milieu,  $a$  et  $b$  s'expriment respectivement selon les relations suivantes :

$$a = \frac{\Delta H_{\text{solvation}} + \Delta H_{\text{vaporisation}}}{R}$$

$$b = \ln (M_A + k.M_B) + q - k.\ln M_B$$

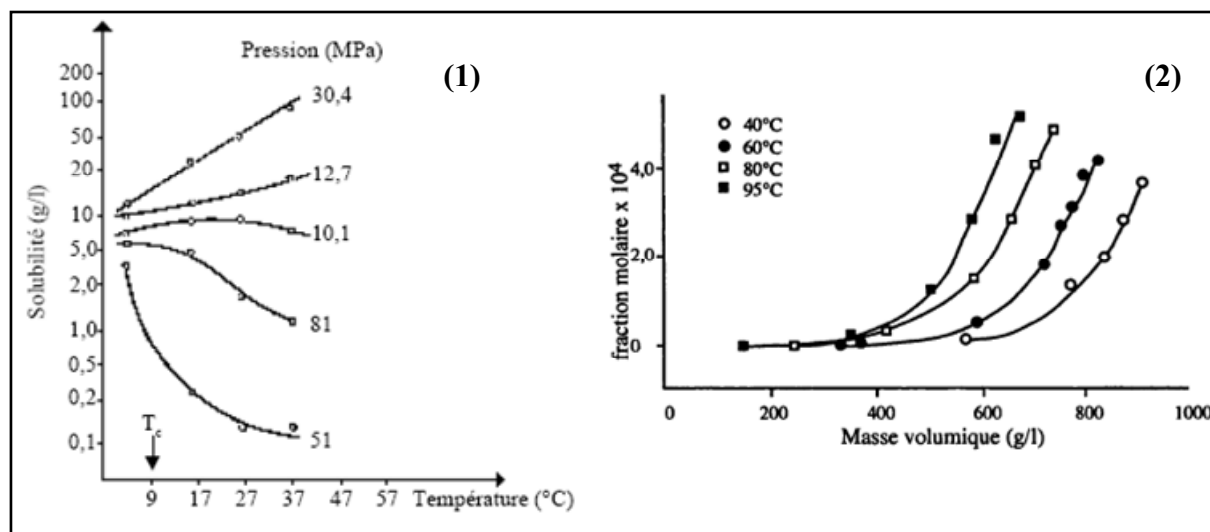
$M_A$  et  $M_B$  sont respectivement les masses molaires du soluté et du solvant et  $q$  est une constante. Le facteur  $k$  représente une valeur ajustable.

Cette formule n'est valable que pour des concentrations inférieures à 200 g par litre mais permet de mettre en évidence la relation directe entre la densité du fluide supercritique et la solubilité.

D'autres modélisations ont été réalisées pour déterminer la solubilité de produits dans les milieux fluides supercritiques [iv,v]. Toutefois, à l'heure actuelle, il n'existe aucune possibilité de prédire la solubilité d'un composé ou l'équilibre des phases sans la réalisation d'expériences permettant de calibrer le modèle. C'est pourquoi on trouve de nombreuses publications sur la détermination de la solubilité ou du comportement des phases.

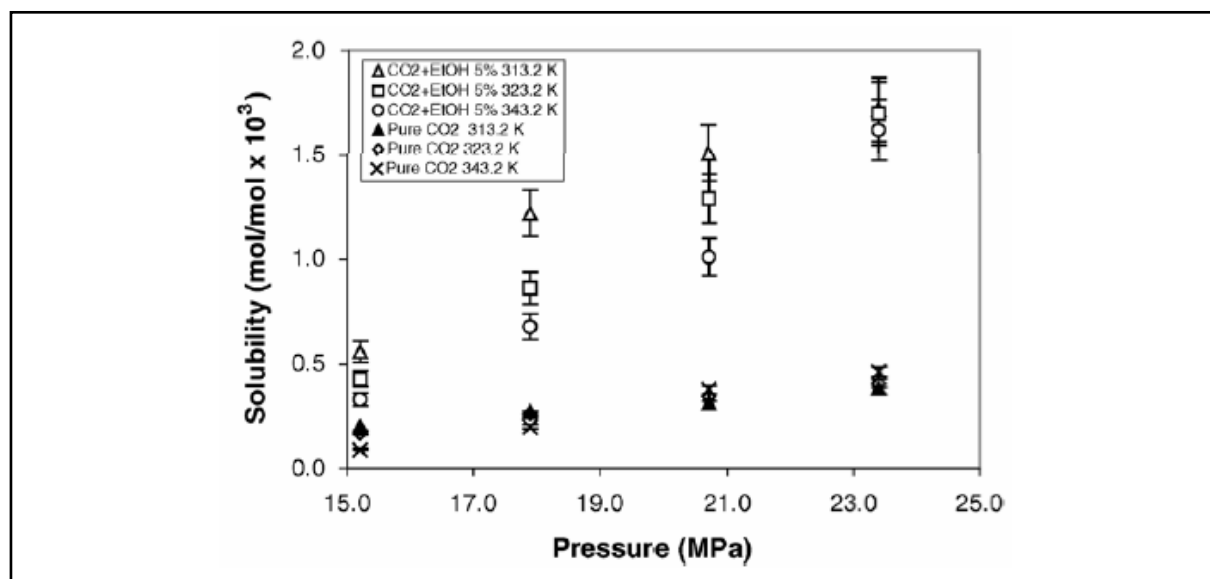
La Figure X montre à titre d'exemple la solubilité de deux produits (Naphtalène et caféïne) dans le scCO<sub>2</sub>. On remarque que des augmentations de pression ont une influence directe sur la solubilité d'un produit dans les fluides supercritiques (Figure 5-1), ce qui peut être utilisé pour des procédés de précipitation et de mise en forme. L'influence de la température sur la solubilité est moins marquée (Figure 5-2). En effet, une augmentation de la température diminue initialement la densité du milieu, mais augmente également la pression de vapeur

saturante du soluté qui croît de manière plus rapide que la baisse de la masse volumique du fluide. Ceci a pour effet d'augmenter, dans un deuxième temps, la solubilité.



**Figure 5 :** (1) Evolution de la solubilité du naphthalène dans le scCO<sub>2</sub> pour différentes pressions en fonction de la température [vi], (2) solubilité de la caféine dans le scCO<sub>2</sub> en fonction de la masse volumique du solvant [vii].

La plupart des applications en milieux fluides supercritiques emploient des cosolvants afin de modifier les propriétés du milieu et notamment accroître la solubilité. Ainsi, on peut augmenter significativement la quantité de produit solubilisé avec un faible taux de cosolvant ajouté (Figure 6) :



**Figure 6 :** Comparaison de la solubilité de la caféine dans le scCO<sub>2</sub> et dans des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub> / éthanol [viii].

Pour illustrer les potentialités d'utilisations de ces fluides supercritiques, nous présentons ci-après quelques applications les utilisant actuellement.

## **2.4. Quelques applications des FSC**

Depuis le début des années 90, les applications utilisant les fluides supercritiques ont connu un développement important. Les fortes potentialités de ces milieux aux propriétés modulables permettent en effet d'envisager de nouvelles méthodes d'extraction ou de synthèse pour pallier aux limitations des procédés classiques [ix].

### **2.4.1. L'extraction**

Les applications les plus connues des fluides supercritiques se situent dans les domaines de l'extraction, notamment pour les produits naturels comme la caféine, la théine ou le houblon, où il existe des unités industrielles de grande taille.

En plus de ces applications industrielles, on retrouve de nombreuses publications sur l'extraction de molécules actives à partir de différents matériaux (huile de poisson [x,xi], cholestérol [xii,xiii] ou encore  $\beta$ -carotène [xiv]).

Par ailleurs, en ajustant les propriétés de solvation des fluides en jouant sur la pression et/ou la température, on peut séparer ou fractionner les extraits dans plusieurs produits, notamment en extrayant l'alcool dans le vin [xv], ce qui est une alternative intéressante aux techniques de distillation lorsqu'on travaille sur des produits thermosensibles.

Les fluides supercritiques sont de plus en plus utilisés du fait des réglementations limitant les quantités de résidus de solvants dans les produits agroalimentaires ou pharmaceutiques. En effet, la plupart des fluides supercritiques utilisés sont des gaz dans les conditions normales de température et de pression, ce qui élimine les étapes de purification.

### **2.4.2. L'oxydation hydrothermale**

La destruction des déchets aqueux provenant de l'industrie, de l'agriculture ou des eaux usées est difficilement réalisable par les procédés classiques. En effet, elle reste chère d'un point de vue énergétique pour l'incinération et trop peu efficace par traitement naturel.

Un procédé original basé sur l'utilisation conjointe d'un milieu « eau supercritique » auquel est adjoint un oxydant [xvi, xvii], permet de traiter efficacement les déchets organiques en récupérant en sortie une phase gazeuse (majoritairement du CO<sub>2</sub>), une phase liquide purifiée (eau) et parfois une phase solide (métaux lourds). Cette technique permet donc également de



concentrer les déchets toxiques comme les métaux lourds, habituellement présents sous forme complexés en phase aqueuse.

### 2.4.3. La synthèse organique

Nous avons vu que les fluides supercritiques peuvent être de bons milieux réactionnels possédant des propriétés de diffusivité importante et permettant d'améliorer de manière conséquente le transport de matière et la réactivité chimique. Ils peuvent donc représenter une alternative intéressante aux milieux réactionnels classiques pouvant être constitués de solvants toxiques. De nombreuses études sont donc réalisées sur la synthèse organique dans ces milieux [xviii-xx], et notamment sur les réactions de polymérisation [xxi]. Les fluides supercritiques en tant que solvants peuvent remplacer leurs homologues conventionnels dans de nombreuses réactions et se positionnent comme des solvants « verts » pour le développement durable.

### REFERENCES

- i J. Fages, J. Letourneau, M. Sauceau, E. Rodier, Elaboration de solides divisés par fluides supercritiques, *Techniques de l'ingénieur*, **2005**, RE-26.
- ii F. Cansell, S. Rey, P. Beslin, Thermodynamic aspect of supercritical fluids processing : application to polymers and wastes treatment, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **1998**, 53, 71-98.
- iii J. Chrastil, Solubility of solids and liquid in supercritical gases, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86 (15), 3016-3021.
- iv C. Ecker, D. Ziger, K. Johnston, S. Kim, Solute partial molar volume in supercritical fluids, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2738-2746.
- v E. Ruckenstein, I. Shulgin, A simple equation for the solubility of a solid in a supercritical fluid cosolvent with a gas or another supercritical fluid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 1106-1110.
- vi R. Rosset, P. Mourier, M. Claude, La chromatographie en phase dioxyde de carbone supercritique : mécanismes de rétention et efficacité, *Actual. Chimique*, **1986**, 9, 17-34.
- vii S. Castellani, Etudes de transferts de matière dans les procédés d'extraction par fluides supercritiques, *Thèse physique, Paris nord*, **1996**.
- viii U. Kopcak, R. Mohamed, Caffeine solubility in supercritical carbon dioxide/co-solvent mixtures, *J. Supercritical Fluids*, **2005**, 34, 209-214.
- ix R. Marr, T. Gamse, Use of supercritical fluids for different processes including new developments – a review, *Chem. Eng. and Proc.*, **2000**, 39, 19-28.
- x L. Coniglio, K. Knudsen, R. Gani, Prediction of supercritical fluid-liquid equilibria for carbone dioxide and fish oil related compounds through the equation of state-excess function (EOS –gE) approach, *Fluid Phase Equilibria*, **1996**, 116, 510.
- xi V. Riha, G. Brunner, Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids*, **2000**, 17, 55 – 64.

- xii N. Foster, H. Singh, S. Yu, D. Tomasko, S. Macnaughton, Polar and nonpolar cosolvent effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2849 - 2853.
- xiii H. Singh, S. Yun, S. Macnaughton, D. Tomasko, N. Foster, Solubility of cholesterol in supercritical ethane and binary gas mixtures containing ethane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2841 - 2848.
- xiv P. Subra, S. Castellani, H. Ksibi, Y. Garrabos, Contribution to the determination of the solubility of b-carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous oxide: experimental data and modelling, *Fluid Phase Equilibria*, **1997**, 131, 269 – 286.
- xv T. Gamse, I. Rogler, R. Marr, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction for utilisation of excess wine of poor quality, *J. Supercritical Fluids*, **1999**, 14, 123 – 128.
- xvi M. Botreau, Hydrothermal oxidation : A new concept for treatment of industrial and urban liquid wastes, *Proceeding of the summer school on Supercritical Fluids and Materials, Biarritz*, **2003**.
- xvii A. Abraham, F. Cansell, P. Beslin, B. Berdeu, Hydrothermal oxidation of model molecules and industrial wastes. Supercritical fluids, *Environmental-progress*, **1998**, 17 (4), 240-245.
- xviii M. Poliakoff, M. Howdle, Supercritical chemistry: a review of chemical reactions in supercritical fluid solution, *3rd international symposium on supercritical fluids: Strasbourg*, **1994**, tome 3: Reactions, material science, chromatography.
- xix L. Dudd, E. Verdardou, E. Garcia-Verdugo, Y. Gorbaty, M. Poliakoff, Screening of organic chemistry in high-temperature water, *3rd international symposium on supercritical fluids: Strasbourg*, **1994**, tome 3: Reactions, material science, chromatography.
- xx D. Prajapati, M. Gahain, Recent advances in the applications of supercritical fluids for carbon – carbon bond formation in organic synthesis, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 815 – 833.
- xxi J. Kendall, D. Canelas, J. Young, J. DeSimone, Polymerizations in supercritical carbon dioxide, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 543 – 563.

## **ANNEXE 2 : Détermination des constantes cinétiques de la réaction de réduction de Cu(hfac)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub> en milieu CO<sub>2</sub>/alcool**

L'ensemble des données cinétiques obtenues dans le cadre de l'étude de la réaction de réduction de Cu(hfac)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub> en milieux CO<sub>2</sub>/alcools (MeOH, EtOH, iPrOH) supercritique est reporté dans le Tableau 1.

**Tableau 1 :** Evolution des concentrations de précurseur présentes dans le mélange réactionnel (en mg) en fonction du temps, de la température et valeurs des constantes cinétiques apparentes et des énergie d'activation des réaction en fonction du cosolvant adjoint pour la réduction par H<sub>2</sub> en milieux CO<sub>2</sub>/Alcool supercritiques.

Alcool	T(°C)	Temps( min)					k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
		0	30	60	90	120		
MeOH	100		24,02	23,20	22,23	20,12	1,6.10 <sup>-3</sup> +/- 0,1.10 <sup>-3</sup>	77 +/- 16
	120		15,83	12,85	9,13	6,38	1,1.10 <sup>-2</sup> +/- 0,08.10 <sup>-2</sup>	
	130		15,17	9,51	6,05	4,41	1,5.10 <sup>-2</sup> +/- 0,07.10 <sup>-2</sup>	
	150		9,61	3,66	1,49	0,61	3,1.10 <sup>-2</sup> +/- 0,1.10 <sup>-2</sup>	
EtOH	100		23,53	22,93	22,65	22,16	1,1.10 <sup>-3</sup> +/- 0,3.10 <sup>-3</sup>	80 +/- 9
	120	25	21,71	20,28	17,42	15,42	4,0.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2.10 <sup>-3</sup>	
	130		21,02	16,87	13,11	11,96	6,5.10 <sup>-3</sup> +/- 0,5.10 <sup>-3</sup>	
	150		10,77	5,82	2,41	1,64	2,4.10 <sup>-2</sup> +/- 0,06.10 <sup>-2</sup>	
iPrOH	100		25	25	24,58	24,37	2,0.10 <sup>-4</sup> +/- 0,8.10 <sup>-4</sup>	104 +/- 15
	120		23,18	21,95	20,42	19,59	2,1.10 <sup>-3</sup> +/- 0,1.10 <sup>-3</sup>	
	130		22,11	20,73	18,16	16,52	3,5.10 <sup>-3</sup> +/- 0,1.10 <sup>-3</sup>	
	150		16,83	12,99	9,84	7,04	1,1.10 <sup>-2</sup> +/- 0,04.10 <sup>-2</sup>	

Dans la Figure 1, nous présentons l'évolution du logarithme népérien de la concentration en fonction du temps, afin de remonter aux constantes cinétiques apparentes pour les différents alcool à différentes températures.

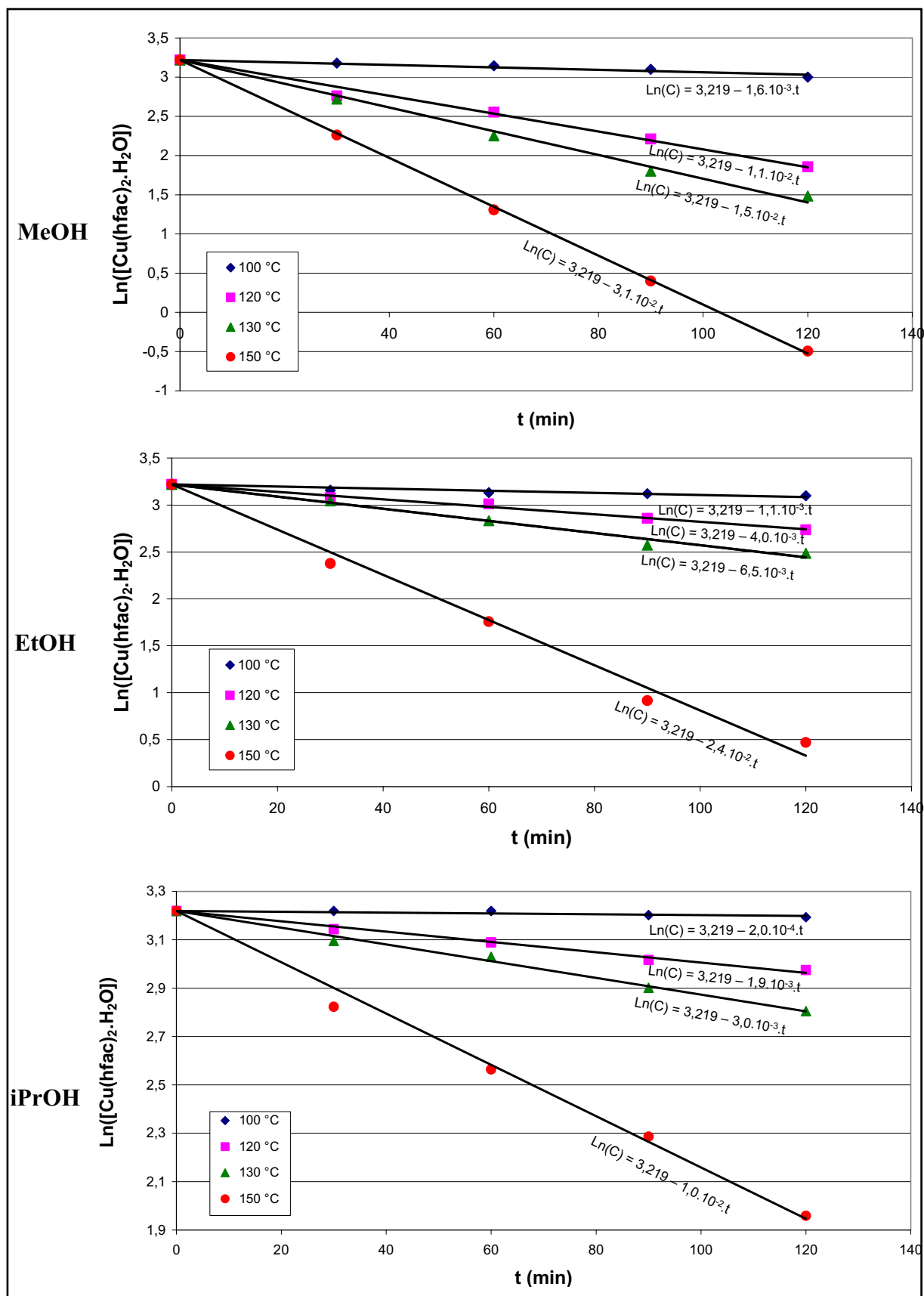
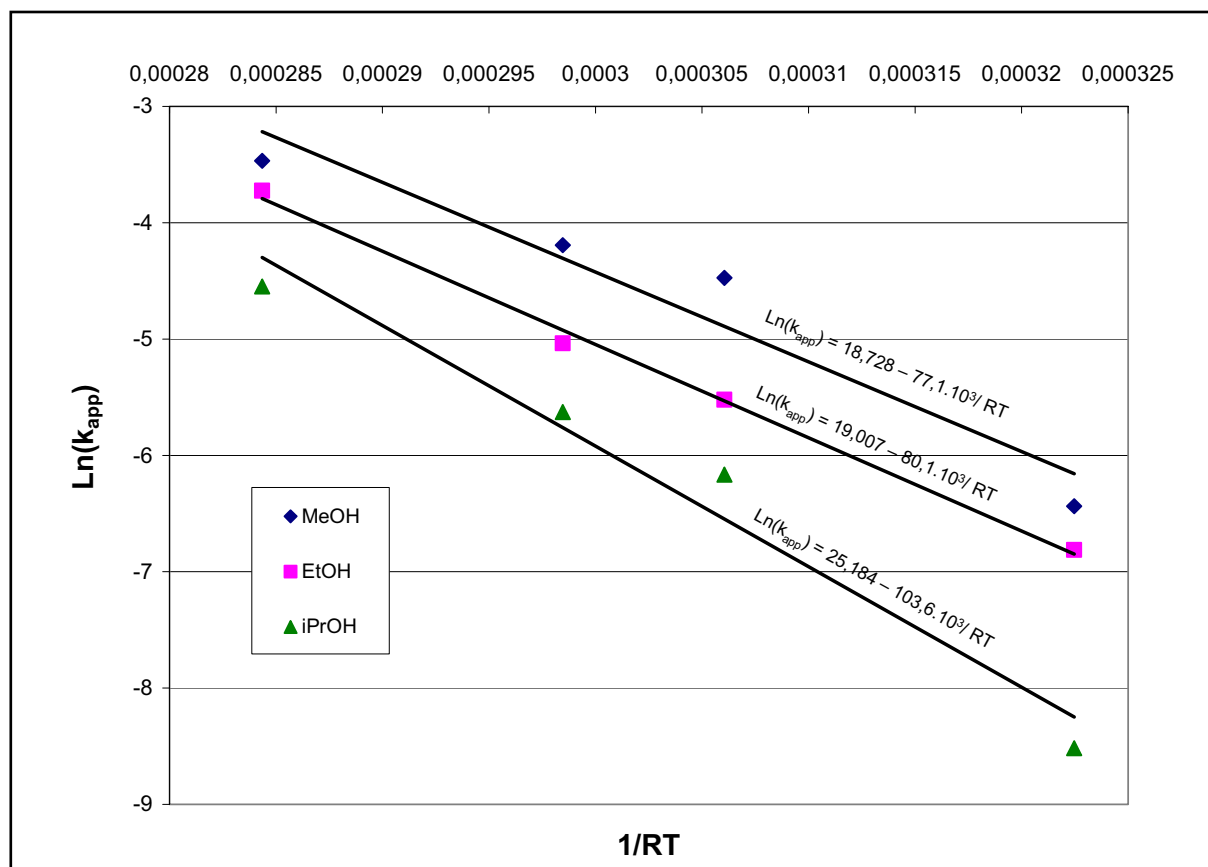


Figure 1 : Evolution de  $\text{Ln}([\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}])$  en fonction du temps pour différentes températures et différents alcools

Afin de déterminer les énergies d'activation des réactions de réduction du précurseur de cuivre par  $\text{H}_2$  en milieu  $\text{CO}_2$ /alcool pour chacun des alcools utilisés, nous avons tracé l'évolution du logarithme népérien des constantes cinétiques apparentes en fonction de  $1/RT$ . La pente nous donne directement l'opposé de l'énergie d'activation suivant la loi d'Arrhénius.

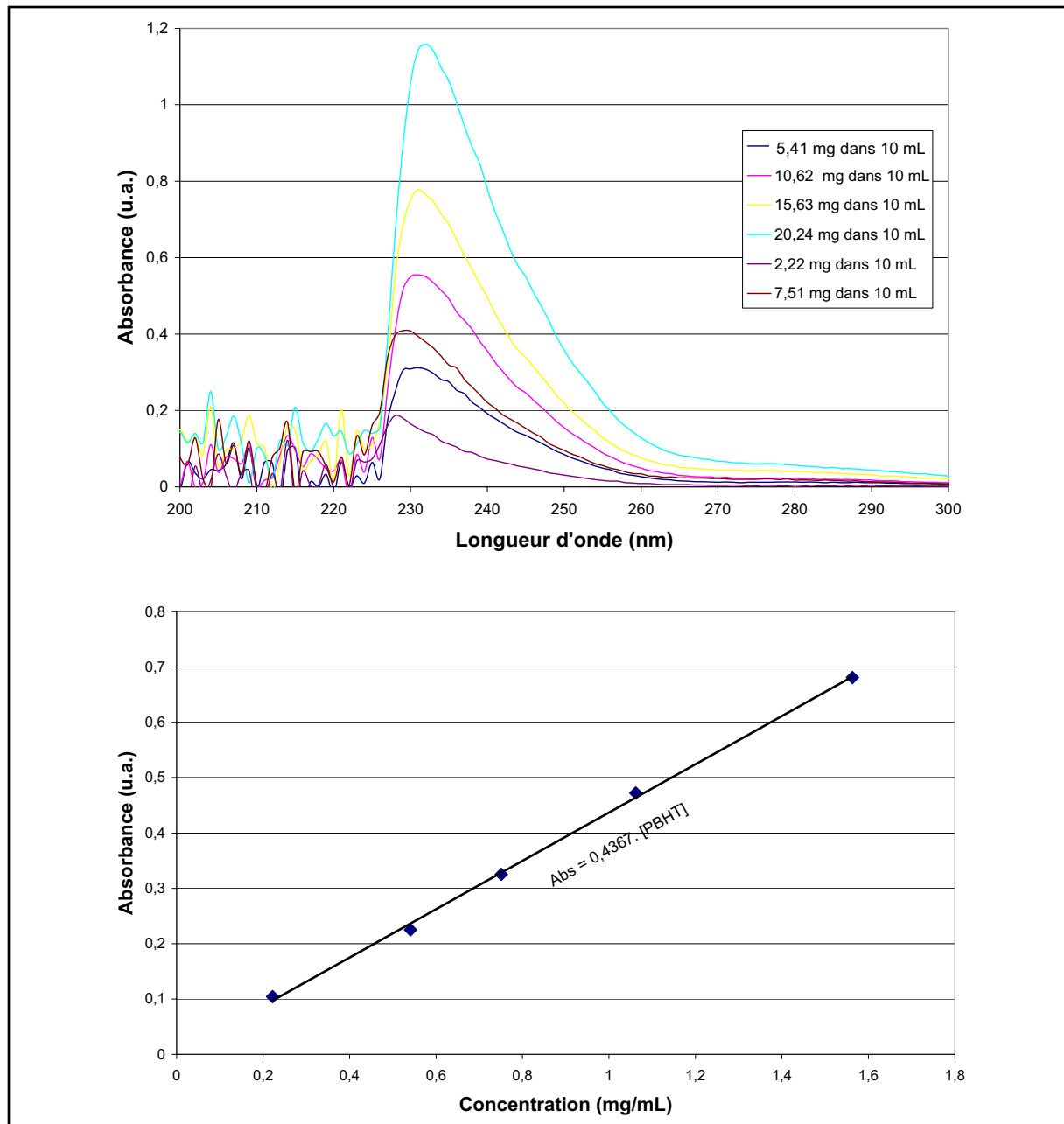


**Figure 2 :** Evolution du logarithme népérien des constantes cinétiques apparentes en fonction de  $1/RT$  pour la détermination des énergies d'activation des réactions de réduction du précurseur en fonction de l'alcool utilisé.



## **ANNEXE 3 : Abaques de dosage en spectroscopie UV-Visible du PBHT et du PEG**

Les Figures 1 et 2 présentent les deux abaques qui ont été réalisés pour le dosage du PBHT et du PEG respectivement en spectroscopie UV-Visible :



**Figure 1** : Abaque de dosage du PBHT dans le dichlorométhane en spectroscopie UV – Visible.

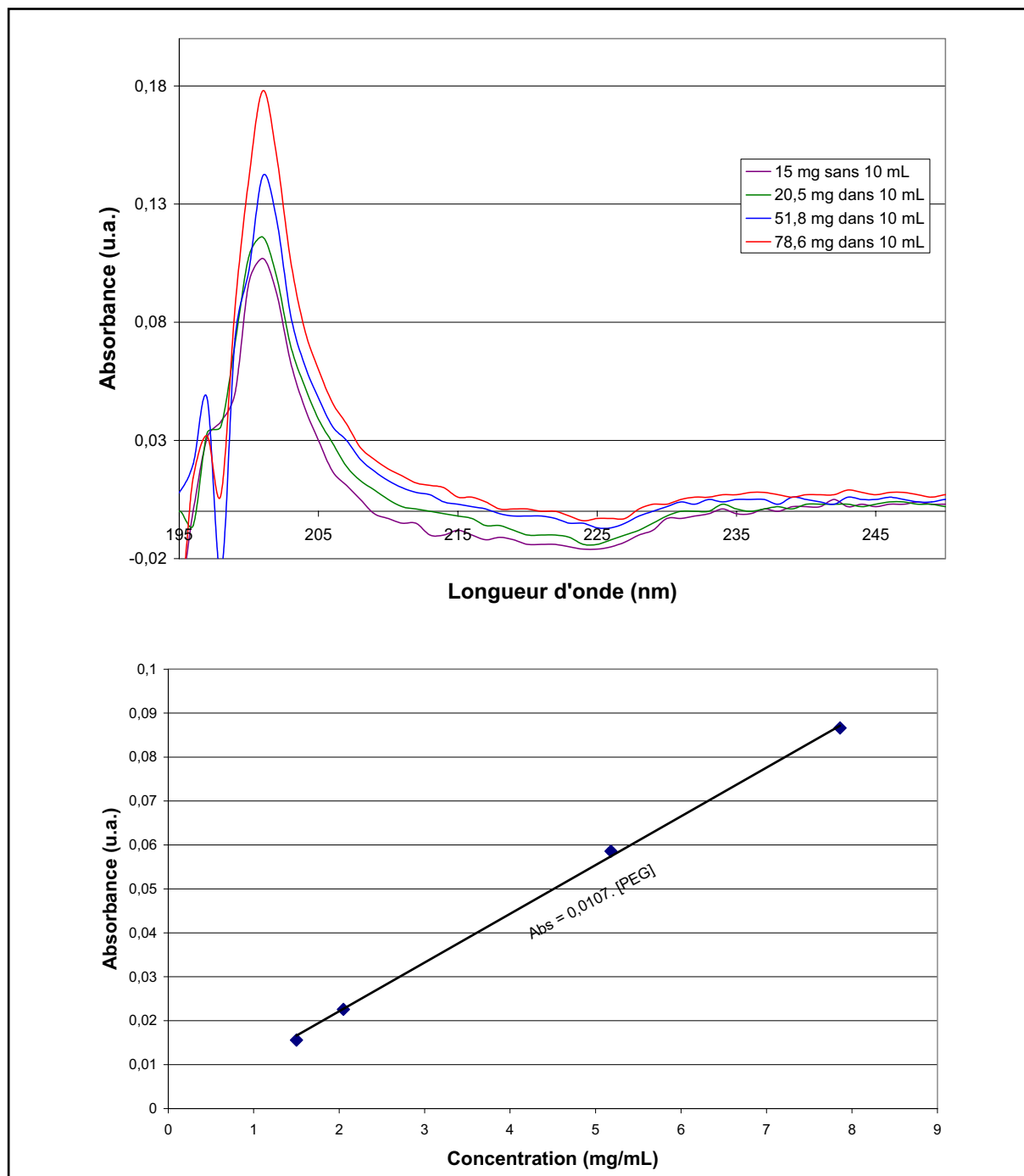


Figure 2 : Abaque de dosage du PEG dans l'éthanol en spectroscopie UV – Visible.



# INGENIERIE DE SURFACE DES MATERIAUX EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES.

## Résumé :

Les récents développements en science des matériaux montrent l'intérêt qu'il y a à combiner différents matériaux pour obtenir des propriétés spécifiques. Une des approches pour élaborer des matériaux multifonctionnels concerne la modification en surface des matériaux. Ainsi, le challenge repose sur un ajustement des propriétés du matériau par un contrôle de la structuration de sa surface à l'échelle nanométrique. La première partie de ce mémoire est dédiée à une étude bibliographique des procédés permettant la modification de surface. Les méthodes conventionnelles de modification de surface présentent certains inconvénients (utilisation de solvants nécessitant des post-traitements (méthodes par voie humide), températures trop importantes (méthodes par voie sèche). Dans ce contexte, les méthodes de modification de surface en milieux fluides supercritiques sont présentées comme des alternatives intéressantes aux méthodes classiques. La suite du manuscrit présente la modification de surface de sphères de silice, utilisées comme substrat modèle, en milieux fluides supercritiques. D'une part par des nanoparticules de cuivre de taille (5 – 17 nm) et de morphologie contrôlables (sphères ou cubes) avec un taux de couverture variable (40 – 80%) et d'autre part par une couche polymères (PEG et PBHT) avec un contrôle de l'épaisseur du dépôt (2 – 30 nm dans les conditions étudiées). L'étude des modifications en surface des billes de silice repose respectivement sur la réduction d'un précurseur métallique en milieux CO<sub>2</sub> / alcool / H<sub>2</sub> et sur la solubilité d'un polymère dans un mélange solvant / antisolvant.

## Mots Clefs :

*Fluides Supercritiques  
Nanoparticules*

*Matériaux Multifonctionnels  
Modification de Surface*

---

## SURFACE NANOENGINEERING IN SUPERCRITICAL MEDIA

### Abstract:

Recent developments in Materials Science point out the interest of combining different materials in order to obtain specific properties. One way towards multifunctional materials deals with the surface modification of materials. Thus, the challenge is to adjust materials properties by a control of the surface structuration at the nanometer scale. The first part of this thesis is dedicated to a bibliographic study of the process allowing the surface modification. Conventional methods exhibit some disadvantages like the use of solvent that require several post-treatments (wet processes) or high temperature (dry processes). In this context, surface modification techniques in supercritical media are presented like interesting alternative to conventional methods. The continuation of this thesis presents the surface modification of silica spheres, used as model substrates, in supercritical media. The modification is realised first with copper nanoparticles of controlled size (5 – 17 nm) and morphology (spheres, cubes) with a tuneable amount of coverage (40 - 80 %); and then with a layer of polymer (PEG, PBHT) with a controlled thickness (2 – 30 nm) in the considered conditions. The modifications of the silica spheres are respectively based on the reduction of a metallic precursor in supercritical CO<sub>2</sub> / Alcohol / H<sub>2</sub> mixtures and on the variation of solubility of a polymer in a solvent / antisolvent mixture.

## Keywords:

*Supercritical Fluids  
Nanoparticles*

*Multifunctional Materials  
Surface Modification*