



HAL
open science

Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques

Vincent Pessey

► **To cite this version:**

Vincent Pessey. Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT : . tel-00003497

HAL Id: tel-00003497

<https://theses.hal.science/tel-00003497>

Submitted on 7 Oct 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Vincent PESSEY**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-chimie de la matière condensée

**ELABORATION DE POUDRES INORGANIQUES NANOSTRUCTUREES
EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES**

Soutenue le 27 Octobre 2000

Après avis favorable de MM. :

M. J.F. BOCQUET, *Professeur, LIMHP, Paris 13*
M. L. COT, *Professeur, LMPM, Montpellier 2*

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

Mme A. PERCHERON-GUEGAN, *Professeur, LCMTR, Thiais*
M. F. WEILL, *Chargé de recherche, ICMCB, Bordeaux I*
M. F. CANSELL, *Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I*
M. B. CHEVALIER, *Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I*
M. J. ETOURNEAU, *Professeur, ICMCB, Bordeaux I*
M. D. GIVORD, *Directeur de Recherche, LLN, Grenoble*
Mme M.P. PILENI, *Professeur, SRSI, Paris*

Présidente
Rapporteur
Examineurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Vincent PESSEY**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-chimie de la matière condensée

**ELABORATION DE POUDRES INORGANIQUES
NANOSTRUCTUREES EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES**

Soutenue le 27 Octobre 2000

Après avis favorable de MM. :

M. J.F. BOCQUET, *Professeur, LIMHP, Paris 13*

M. L. COT, *Professeur, LMPM, Montpellier 2*

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

Mme A. PERCHERON-GUEGAN, *Professeur, LCMTR, Thiais*

M. F. WEILL, *Chargé de recherche, ICMCB, Bordeaux I*

M. F. CANSELL, *Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I*

M. B. CHEVALIER, *Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I*

M. J. ETOURNEAU, *Professeur, ICMCB, Bordeaux I*

M. D. GIVORD, *Directeur de Recherche, LLN, Grenoble*

Mme M.P. PILENI, *Professeur, SRSI, Paris*

Présidente

Rapporteur

Examineurs

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. GENERALITES SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES	7
1.1 APPROCHE MACROSCOPIQUE.....	9
1.2 APPROCHE MICROSCOPIQUE.....	12
2. FLUIDES SUPERCRITIQUES ET SOLUBILITE.....	13
2.1 APPROCHE MACROSCOPIQUE.....	15
2.2 APPROCHE MICROSCOPIQUE.....	17
3. FLUIDES SUPERCRITIQUES ET ELABORATION DE MATERIAUX. 18	
3.1 TRANSFORMATIONS PHYSIQUES.....	19
3.1.1 Expansion de solutions supercritiques : le procédé RESS (Rapid Expansion of a Supercritical Solution)	19
3.1.1.1 Dépôt chimique par la voie fluide supercritique.....	22
3.1.2 Procédés antisolvants	23
3.1.2.1 Le procédé GAS (Gas AntiSolvent).....	23
3.1.2.2 Le procédé PCA (Precipitation with a Compressed Antisolvent)..	24
3.1.2.3 Le procédé PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions).....	25
3.2 TRANSFORMATIONS CHIMIQUES.....	26
3.2.1 Elaboration de particules submicroniques	28
3.2.2 Synthèse de matériaux poreux.....	31
3.2.3 Obtention de composites polymère/métal	34
3.2.4 Imprégnation-desimprégnation	35
3.2.5 Elaboration de couches minces	37
3.2.6 Synthèse de composés définis	38
3.2.7 Synthèse dans des micelles inverses	39
3.2.8 Synthèse solvothermale.....	41
3.2.8.1 Synthèse hydrothermale.....	41
3.2.8.2 Ammonosynthèse.....	43
4. CONCLUSION.....	45
REFERENCES.....	48

CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

1. INTRODUCTION.....	59
2. PRINCIPE GENERAL.....	59
3. MONTAGE EXPERIMENTAL.....	61
4. PRECURSEURS	64
4.1 ETUDE DE LA SOLUBILITE ET DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE Cu(acac) ₂ DANS NH ₃	65

4.2	ETUDE DE LA SOLUBILITE ET DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE Cu(acac) ₂ ET Cu(hfa) ₂ .H ₂ O DANS CO ₂	65
5.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	67
6.	CHAMPS D'APPLICATIONS.....	68
6.1	MILIEU NH ₃	68
6.2	MILIEU CO ₂ /ETHANOL.....	70
6.3	MILIEU CO ₂ /ETHANOL/H ₂ O ₂	72
7.	CONCLUSION.....	74
	REFERENCES.....	76

CHAPITRE 3 : ELABORATION DE POUDRES DE CUIVRE

1.	INTRODUCTION.....	83
2.	ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE Cu(hfa)₂.H₂O.....	83
3.	ELABORATION DE PARTICULES.....	86
3.1	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PRECURSEUR.....	86
3.1.1	Conditions expérimentales.....	86
3.1.2	Nature des poudres.....	86
3.1.3	Granulométrie et morphologie.....	87
3.1.3.1	Elaboration de particules sphériques.....	91
3.1.3.2	Elaboration de polyèdres.....	94
3.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	96
3.3	INFLUENCE DE LA VISCOSITE.....	98
3.3.1	Protocole expérimental.....	98
3.3.2	Choix du polymère.....	99
3.3.2.1	Valeurs des viscosités.....	100
3.3.2.2	Polystyrène (PS).....	100
3.3.2.3	Polydiméthylsiloxane (PDMS).....	101
3.3.2.4	Discussion.....	103
3.4	INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR.....	104
3.4.1	Protocole et conditions expérimentales.....	104
3.4.2	Résultats et discussions.....	105
3.5	DISCUSSION.....	110
3.5.1	Rappel.....	110
3.5.2	Germination/croissance des particules de cuivre.....	112
3.5.3	Modélisation de la formation des particules de cuivre.....	115
3.5.4	Simulation numérique de la formation des particules de cuivre.....	119
3.5.4.1	Hypothèses.....	119
3.5.4.2	Influence du temps sur l'évolution de la taille des particules.....	120
3.5.4.3	Influence de la viscosité sur l'évolution de la taille des particules.....	122
4.	CONCLUSION.....	125
	REFERENCES.....	128

CHAPITRE 4 : PROCEDE D'ENROBAGE

1. INTRODUCTION.....	133
2. PRINCIPE GENERAL.....	136
2.1 MISE EN MOUVEMENT DES PARTICULES.....	137
2.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	141
3. ENROBAGE DE POUDRE DE NICKEL.....	143
3.1 POUDRE INITIALE.....	143
3.2 INFLUENCE DU TRAITEMENT SUPERCRITIQUE.....	143
3.3 ENROBAGE.....	145
3.4 NATURE DU DEPOT.....	147
3.5 PROPRIETES MAGNETIQUES.....	149
3.6 CONCLUSION.....	153
4. ENROBAGE DE POUDRES DE SmCo₅.....	154
4.1 PREPARATION DES POUDRES DE SmCo ₅	154
4.2 INFLUENCE DE LA VITESSE DE BROUYAGE.....	156
4.2.1 Cristallinité.....	156
4.2.2 Morphologie.....	156
4.2.3 Propriétés magnétiques.....	158
4.3 INFLUENCE DU TEMPS DE BROUYAGE.....	158
4.3.1 Cristallinité.....	160
4.3.2 Morphologie.....	160
4.3.3 Propriétés magnétiques.....	160
4.4 DISCUSSIONS.....	162
4.5 ENROBAGE DE POUDRES DE SmCo ₅	167
4.5.1 Influence du traitement supercritique.....	167
4.5.2 Enrobage de SmCo ₅ broyé 2 heures à 250 tours/min.....	167
4.5.3 Enrobage de SmCo ₅ broyé 12 heures à 250 tours/min.....	170
4.5.3.1 Discussions.....	172
5. CONCLUSION.....	175
REFERENCES.....	178

CONCLUSION GENERALE.....	181
---------------------------------	------------

ANNEXE 1 :	187
-------------------------	------------

ANNEXE 2 :	203
-------------------------	------------

Publications

Table des figures

Table des tableaux

Introduction

Générale

La technologie des poudres représente un domaine important de l'activité industrielle et scientifique de nos sociétés aux technologies avancées. Les secteurs d'activités concernés sont variés et nous citerons notamment le bâtiment (ciment, plâtre,...), l'agriculture (engrais,...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, charges inertes,...) et alimentaire (aliments deshydratés,...). Les procédés de production de poudres doivent maîtriser certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille, la distribution en taille, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent des propriétés propres à leurs applications (contrôle de la réactivité, des propriétés optiques, de la frittabilité,...). Ainsi, un nombre important de procédés ont été développés qui peuvent être regroupés en différentes familles en fonction de leurs caractéristiques principales.

La première famille rassemble les procédés où la poudre, obtenue à partir d'un solide préexistant, est amenée dans l'état de dispersion souhaité par une étape de broyage mécanique. A l'inverse, la taille des particules peut être augmentée par agglomération ou granulation.

La deuxième famille concerne les procédés où les matériaux finement divisés sont générés au cours d'un changement d'état physique. La mise en forme se fait par :

- cristallisation, atomisation, pulvérisation à partir d'une solution liquide ;
- granulation-solidification, cristallisation, pulvérisation à partir d'un milieu fondu ;
- évaporation-condensation à partir d'un matériau sublimé.

La troisième famille rassemble les procédés d'élaboration mettant en œuvre une réaction chimique.

- une première voie consiste à mélanger deux fluides miscibles, ce qui conduit à la formation du matériau désiré qui précipite dans le milieu. Dans ce cas, si la réaction chimique a lieu en phase liquide, une suspension est obtenue, en revanche un aérosol de particules solides est élaboré en phase gazeuse. Mais cette précipitation peut se faire, également, en milieu diphasique avec production de micelles ou de micelles inverses ou au cours de réactions de type sol-gel ;
- une deuxième voie, plus récente, consiste à élaborer les poudres par réaction dans un plasma ;
- une troisième voie concerne l'élaboration de poudres par polymérisation en suspension ou en émulsion.

De manière générale, les procédés en phase solide (broyage) sont bien adaptés pour la production d'importants tonnages. Les problèmes de contamination, omniprésents, limitent leur développement dans la fabrication de matériaux ultra-purs à granulométrie contrôlée.

Les procédés en phase gazeuse, quant à eux, sont particulièrement performants pour l'obtention de particules de petites tailles (1-100 nm). Dans ce cas, les réactants ont des temps de contact très courts ce qui implique que le nucléus solide a très peu de temps pour grossir. Les poudres ainsi obtenues sont relativement exemptes de contamination et, à l'exception des métaux, sont généralement peu agglomérées.

Les procédés en phase liquide permettent de produire une plus grande gamme de produits ayant des tailles généralement supérieures à 1 μm . Ils présentent également l'avantage de pouvoir moduler la morphologie des particules en fonction des conditions opératoires tout en préservant une distribution en taille réduite des poudres produites.

Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de nanomatériaux où la diminution en taille des particules présente un vif intérêt d'un point de vue industriel et scientifique. En effet, l'obtention de céramiques hautes performances, la miniaturisation des composants électroniques, le développement de nouveaux catalyseurs requièrent des poudres toujours plus fines. L'intérêt pour les nanoparticules vient du fait que leur petite taille génère de nouvelles propriétés physiques dans des domaines aussi divers que l'optique, le magnétisme et la mise en forme de matériaux.

Concernant plus particulièrement la préparation de nanoparticules métalliques ou de nanocomposites, l'enjeu est de contrôler leur nature, leur structure cristallographique, leur taille et leur distribution en taille.

Dans ce contexte, les milieux fluides supercritiques présentent un intérêt tant industriel que scientifique. En effet, de simples variations de pression et de température permettent de moduler continûment leurs propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, diffusivité,...) du gaz au liquide. De plus, ils peuvent remplacer les solvants industriels toxiques.

L'histoire liant les fluides supercritiques aux matériaux a débuté dès 1880, lorsque Hannay et Hogarth [1] ont montré leurs capacités à dissoudre des composés non-volatils. Les premières applications utilisant les fluides supercritiques concernent le domaine de l'extraction ou de la séparation, où ils remplacent avec succès les solvants toxiques. Ainsi, les premiers brevets sur l'extraction de la caféine à partir des grains de café ou le désasphaltage des produits pétroliers datent des années 1970 et depuis de nombreuses applications ont vu le

[1] J.B. Hannay, J. Hogarth, On the solubility of solids in gases, *Proc. R. Soc. London*, **1879**, vol. 29, p 324-326.

jour à l'échelle industrielle (traitement du houblon, production d'arômes, régénération d'huiles, nettoyage de surface,...). Il faut ensuite attendre le début des années 1980 pour assister aux premières études sur l'élaboration de poudres microniques en milieu fluide supercritique.

L'apport caractéristique des fluides supercritiques dans l'élaboration des matériaux est de pouvoir moduler la taille et la morphologie des particules et d'obtenir celles-ci sèches et non contaminées par le solvant. Ainsi, les étapes généralement coûteuses et techniquement difficiles comme la séparation solide-liquide, sont supprimées. De plus, la possibilité de produire de nombreux matériaux dans des conditions de pression et de température peu élevées a contribué à leur développement.

Dans un premier temps, l'apport des fluides supercritiques s'est fait dans le domaine de la mise en forme des matériaux. Le succès de ces procédés, décrits en détail dans le premier chapitre, réside dans le fait qu'ils apportent des améliorations significatives notamment dans la fabrication de poudres fines de matériaux mécaniquement fragiles (explosifs) ou thermolabiles (médicaments). Depuis une dizaine d'années, ces procédés représentent l'essentiel des publications concernant les fluides supercritiques et les matériaux.

Plus récemment, un deuxième axe de recherche a vu le jour. Il concerne le développement de réactions chimiques en milieu fluide supercritique. En effet, en utilisant les propriétés spécifiques de ces fluides (larges variations continues de la masse volumique, de la viscosité, de la diffusivité et de la solubilité des réactifs pour de faibles modifications de la pression ou de la température), il est possible d'augmenter les vitesses de réaction tout en conservant voire même en améliorant la sélectivité et la séparation des produits. Dans le cas de réactions mettant en jeu des espèces ioniques, les variations de la constante diélectrique et du produit ionique influencent à la fois l'équilibre chimique et l'évolution de l'état de transition permettant d'accéder à de nouvelles voies de synthèse.

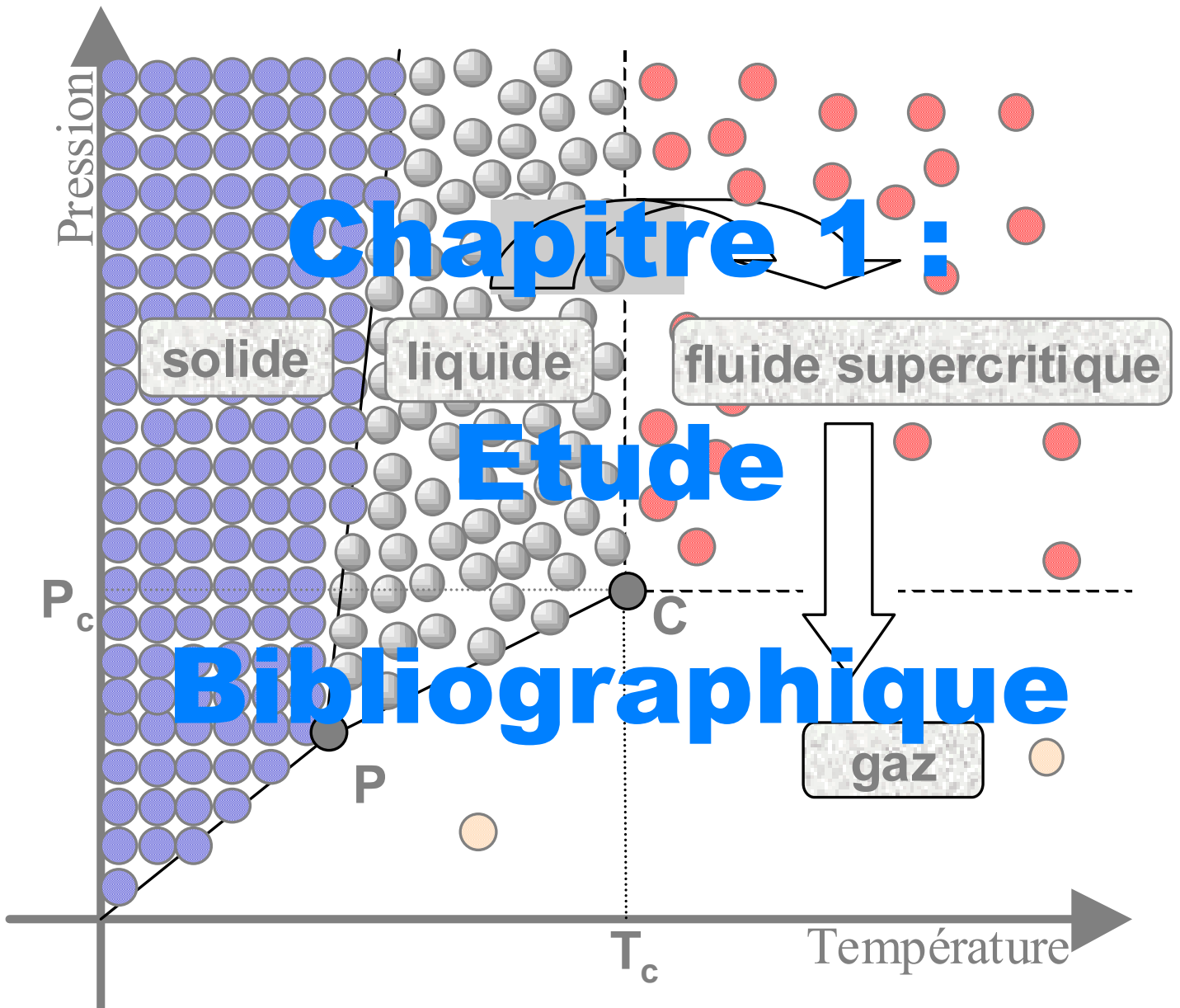
Dans ce contexte, nous avons conçu et développé un nouveau procédé d'élaboration de poudres en milieu fluide supercritique. Il consiste à mettre en œuvre un précurseur qui par transformation chimique génère, dans un milieu fluide supercritique, de fines particules du matériau souhaité.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la présentation des milieux fluides supercritiques et de leurs propriétés. A partir d'exemples, nous mettrons en évidence leurs apports significatifs dans l'élaboration de matériaux puis nous présenterons les différents procédés actuels.

Dans un deuxième chapitre, le procédé développé à l'ICMCB sera présenté. Après avoir décrit les étapes caractéristiques qui le constituent, nous exposerons une série de résultats significatifs des potentialités de ce procédé.

La troisième partie de ce mémoire traitera de l'élaboration de poudres de cuivre en milieu fluide supercritique. Nous donnerons les paramètres pertinents à l'élaboration de particules dont la granulométrie varie de quelques micromètres à quelques nanomètres. Cette étude se terminera par la présentation des différents mécanismes qui régissent la formation des poudres dans nos conditions expérimentales. Le développement d'une simulation numérique de la croissance de particules en milieu fluide supercritique, à partir de l'ensemble de nos résultats, complétera cette étude.

La dernière partie sera consacrée à un nouveau procédé d'enrobage de particules métalliques microniques par du cuivre en milieu fluide supercritique. Nous décrirons comment cette technique met à profit l'étape de génération de fines particules de cuivre, issues de la transformation chimique du précurseur, pour enrober un matériau. Ce chapitre aura pour objectifs de présenter le procédé et de montrer ses potentialités en s'appuyant sur les résultats obtenus lors de l'étude de l'enrobage de poudres magnétiques (nickel et SmCo_5).



1. GENERALITES SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES	7
1.1 APPROCHE MACROSCOPIQUE.....	9
1.2 APPROCHE MICROSCOPIQUE.....	12
2. FLUIDES SUPERCRITIQUES ET SOLUBILITE.....	13
2.1 APPROCHE MACROSCOPIQUE.....	15
2.2 APPROCHE MICROSCOPIQUE.....	17
3. FLUIDES SUPERCRITIQUES ET ELABORATION DE MATERIAUX.....	18
3.1 TRANSFORMATIONS PHYSIQUES.....	19
3.1.1 <i>Expansion de solutions supercritiques : le procédé RESS (Rapid Expansion of a Supercritical Solution)</i>	19
3.1.1.1 Dépôt chimique par la voie fluide supercritique.....	22
3.1.2 <i>Procédés antisolvants</i>	23
3.1.2.1 Le procédé GAS (Gas AntiSolvent).....	23
3.1.2.2 Le procédé PCA (Precipitation with a Compressed Antisolvent).....	24
3.1.3.1 Le procédé PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions).....	25
3.2 TRANSFORMATIONS CHIMIQUES.....	26
3.2.1 <i>Elaboration de particules submicroniques</i>	28
3.2.2 <i>Synthèse de matériaux poreux</i>	31
3.2.3 <i>Obtention de composites polymère/métal</i>	34
3.2.4 <i>Imprégnation-desimprégnation</i>	35
3.2.5 <i>Elaboration de couches minces</i>	37
3.2.6 <i>Synthèse de composés définis</i>	38
3.2.7 <i>Synthèse dans des micelles inverses</i>	39
3.2.8 <i>Synthèse solvothermale</i>	41
3.2.8.1 Synthèse hydrothermale.....	41
3.2.8.2 Ammonosynthèse.....	43
4. CONCLUSION.....	45
REFERENCES.....	48

1. GENERALITES SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

L'état d'un corps pur peut être décrit par les variables pression (P), volume molaire (V) et température (T), qui sont reliées par une équation d'état du type $f(P, V, T) = 0$. Dans l'espace à trois dimensions (P, V, T), cette équation représente une surface comme le montre la figure 1.1. A partir de cette représentation classique, il est facile de différencier les états solide, liquide et gaz. De même, l'identification de l'équilibre liquide-gaz est aisée tant que la température et la pression restent inférieures aux coordonnées du point critique liquide-gaz (noté CP sur la figure 1.1 et appelé par la suite point critique). En ce point et pour des coordonnées (P, T) supérieures à ce point, il n'est plus possible de différencier une phase liquide d'une phase gazeuse. Dans la suite de cet exposé nous utiliserons la notation liquide et gaz pour le domaine de coexistence de ces deux états et la notation fluide pour le reste de l'espace P, V, T (à l'exception de l'état solide). De même, nous parlerons de domaine fluide supercritique et non pas d'état supercritique.

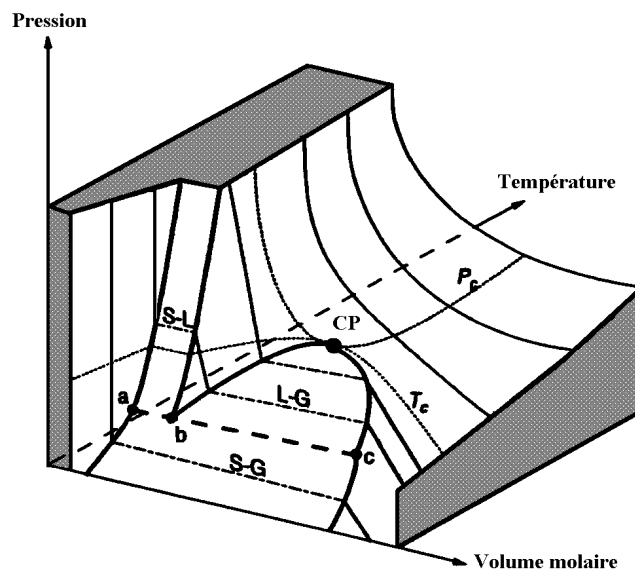


Figure 1.1 : Représentation schématique de la surface des phases pour un corps pur. La ligne (abc) correspond à la coexistence des états solide, liquide et gaz. CP correspond au point critique ; T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critique [1].

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non-condensable, dont les valeurs des variables pression et température sont supérieures à celles du point critique.

Les coordonnées critiques des fluides les plus couramment utilisés sont reportées dans le tableau 1.1.

Au point critique, la masse volumique de la phase gaz devient égale à celle du liquide en équilibre. La compressibilité du fluide diverge ($\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$) ce qui correspond à des fluctuations locales rapides de la masse volumique lors d'une variation isotherme de la pression. Ces fluctuations locales de masse volumique du milieu, dont la grandeur caractéristique est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière d'observation, induisent notamment un phénomène d'opalescence en ce point.

Tableau 1.1 : Coordonnées critiques de composés usuels [2].

Composé	T _c (°C)	P _c (MPa)	ρ _c (kg.m ⁻³)
Dioxyde de carbone (CO ₂)	31,2	7,38	468
Dioxyde d'azote (NO ₂)	36,4	7,24	457
Ammoniac (NH ₃)	132,4	11,29	235
Eau (H ₂ O)	374,1	22,10	317
Ethylène (C ₂ H ₄)	9,5	5,06	220
Ethane (C ₂ H ₆)	32,5	4,91	212
Propane (C ₃ H ₈)	96,8	4,26	225
n-Pentane (C ₅ H ₁₂)	196,6	3,37	232
Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)	279,9	4,03	270
Benzène (C ₆ H ₆)	289,5	4,92	304
Toluène (C ₇ H ₈)	320,8	4,05	290
Méthanol (CH ₄ O)	240,0	7,95	275
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	243,1	6,39	280
Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	235,6	5,37	274
Acétone (C ₃ H ₆ O)	235,0	4,76	273

Intuitivement, l'utilisation d'un fluide supercritique sera intéressante dans la mesure où un même milieu homogène monophasique présente par certains aspects des propriétés proches de celles des liquides et par d'autres celles proches des gaz (tableau 1.2). De plus, ces propriétés vont être modifiées de façon continue sur de larges gammes au voisinage du point critique, pour de faibles variations de température et de pression. C'est pourquoi un grand nombre d'applications des fluides supercritiques se situent dans le domaine $1 < \frac{T}{T_c} < 2$ et

$$1 < \frac{P}{P_c} < 3.$$

Tableau 1.2 : Caractéristiques thermophysiques d'un corps pur à l'état liquide, dans le domaine supercritique et à l'état gaz.

	Liquide	Fluide Supercritique	Gaz (à T et P ambiantes)
Masse volumique : ρ (kg.m ⁻³)	600 - 1600	100 - 900	0,6 - 2
Viscosité dynamique : η (Pa.s)	10 ⁻³	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Coefficient de diffusion pour de petites molécules de solutés dans un solvant : D (m ² .s ⁻¹)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵

1.1 APPROCHE MACROSCOPIQUE

Le comportement macroscopique des fluides au point critique est caractérisé par une instabilité mécanique et thermique qui est le reflet du comportement singulier de certaines propriétés d'équilibre et de transport. Plus précisément, les caractéristiques d'un fluide pur dans des conditions supercritiques sont :

- une variation continue de la masse volumique en fonction des paramètres pression et/ou température (figure 1.2). Au voisinage du point critique, dans le domaine diphasique, la différence des masses volumiques entre liquide et gaz diminue pour s'annuler à la température critique. Au-delà du point critique, à toute augmentation continue de la pression, à température constante, correspond une augmentation continue de la masse volumique. En revanche, pour toute pression supérieure à la pression critique, à volume

constant, la masse volumique diminue continûment avec une augmentation de la température. La masse volumique d'un fluide supercritique est plus proche de celle d'un liquide que de celle d'un gaz (tableau 1.2) ;

- une compressibilité isotherme ($\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ où V est le volume molaire) infinie au point critique et qui reste importante dans la gamme classique des conditions communément utilisées dans les applications des fluides supercritiques (figure 1.3) ;
- une viscosité η qui varie, comme la masse volumique, continûment en fonction de la pression et de la température (figure 1.4). η augmente avec la pression, mais à masse volumique constante, elle dépend peu de la température. En comparaison avec un gaz, à la même température, la viscosité d'un fluide supercritique est typiquement plus grande d'un ordre de grandeur, mais elle reste 10 à 100 fois inférieure à celle des liquides (tableau 1.2) ;
- des coefficients de diffusion à dilution infinie qui sont typiquement plus grands d'un ou de deux ordres de grandeur en comparaison de ceux mesurés en milieu liquide à la même température. Dans le domaine supercritique, ils augmentent quand la pression diminue et la température augmente (figure 1.5) ;
- une conductivité thermique qui augmente fortement dans la région critique (forte grandeur d'excès), alors que la diffusivité thermique tend vers zéro au point critique.

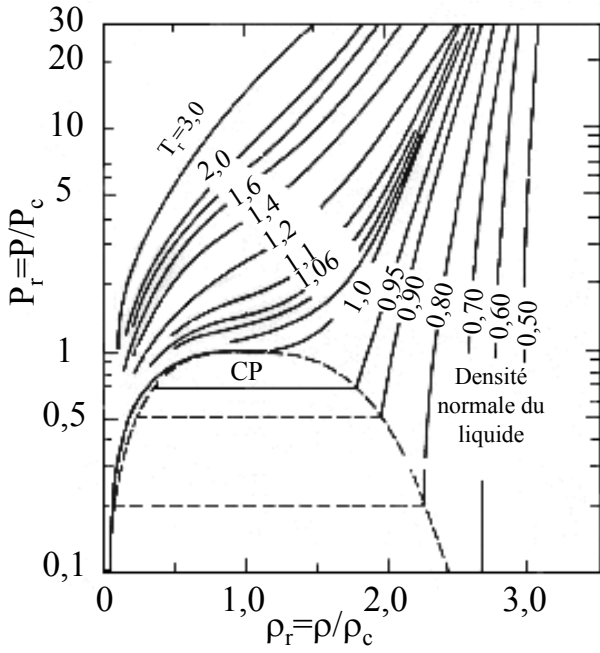


Figure 1.2 : Diagramme pression-masse volumique isotherme pour le dioxyde de carbone [3].

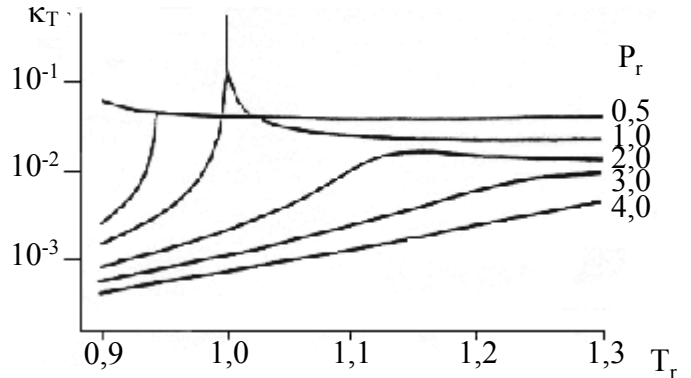


Figure 1.3 : Compressibilité, à différentes pressions réduites ($P_r=P/P_c$), du dioxyde de carbone en fonction de sa température réduite ($T_r=T/T_c$) [4].

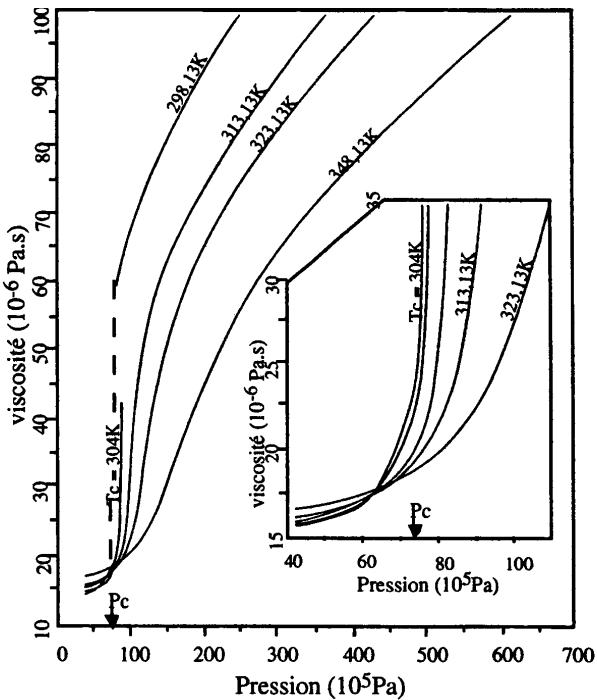


Figure 1.4 : Variation, à différentes températures, de la viscosité du dioxyde de carbone en fonction de la pression [5].

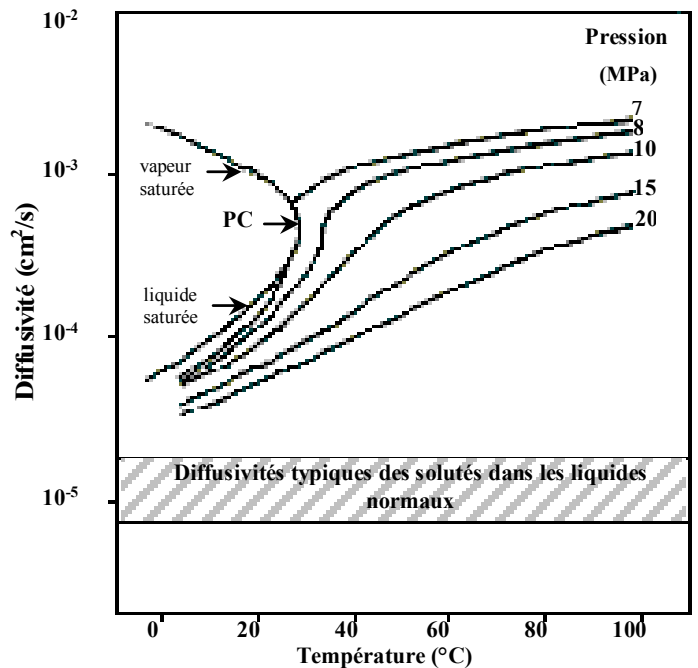


Figure 1.5 : Variation, à diverses pressions, de la diffusivité d'un soluté dans le dioxyde de carbone en fonction de la température [6].

Comme nous l'exposerons par la suite, les comportements singuliers des fluides supercritiques seront mis à profit dans les procédés mettant en œuvre du transport de matière ou des réactions chimiques. Nous notons aussi que les propriétés thermodynamiques et de transport au voisinage du point critique sont décrites par des lois de puissance définies le long de l'isochore ou de l'isotherme critique à partir de la distance au point critique. Nous citons à titre d'exemple la loi de puissance pour la compressibilité isotherme (κ_T) d'un fluide réel le long de l'isochore critique :

$$\frac{\kappa_T}{P_c} = \Gamma((T - T_c)T_c)^{-1,24}$$

où Γ est un nombre sans dimension qui caractérise le corps étudié, T_c et P_c ses coordonnées critiques.

1.2 APPROCHE MICROSCOPIQUE

D'un point de vue microscopique, κ_T peut être décrite à partir des fluctuations locales de densité et notamment par une fonction de corrélation $G(r)$ qui correspond au rapport de la masse volumique locale sur la masse volumique moyenne en fonction de la distance r d'une molécule considérée à l'origine. La fonction $G(r)$ est égale à zéro pour r inférieur au rayon de la molécule (considérée à l'origine) et tend vers 1 pour r grand. La figure 1.6 montre l'évolution schématique de $G(r)$ pour un liquide, un gaz et un fluide près du point critique. Pour un liquide, les oscillations prononcées indiquent une organisation de plusieurs couches de molécules autour d'une molécule donnée. Pour le gaz, après la première couche de coordination, la masse volumique locale est égale à la masse volumique moyenne, il n'y a pas d'organisation à grande distance. Au voisinage du point critique, la divergence de κ_T se traduit par une décroissance asymptotique de $G(r)$. Cette évolution de $G(r)$ implique des fluctuations de masse volumique locale sur des distances très grandes devant la taille de la molécule. Ces fluctuations sont représentées, en deux dimensions, sur la figure 1.7 qui simule un fluide ayant un potentiel de Lennard-Jones. Ces fluctuations sont exprimées à partir d'une longueur de corrélation (ξ) qui, pour un fluide classique, suit une loi de puissance le long de l'isochore critique du type :

$$\xi = \xi_0((T - T_c)T_c)^{-0,5}$$

Pour le dioxyde de carbone, ξ est égal à 1,3 nm à 10°C au-dessus de T_c et à 5,5 nm à 1°C au-dessus de T_c . Ces valeurs de ξ sont à comparer à la taille d'une molécule de CO_2 de 0,4 nm et à la distance moyenne entre deux particules qui est de 0,55 nm lorsque le fluide à une masse volumique égale à la masse volumique critique. Cette comparaison permet d'expliquer le comportement universel de ces fluides près du point critique puisque les valeurs de ξ sont bien supérieures aux valeurs caractéristiques du composé étudié.

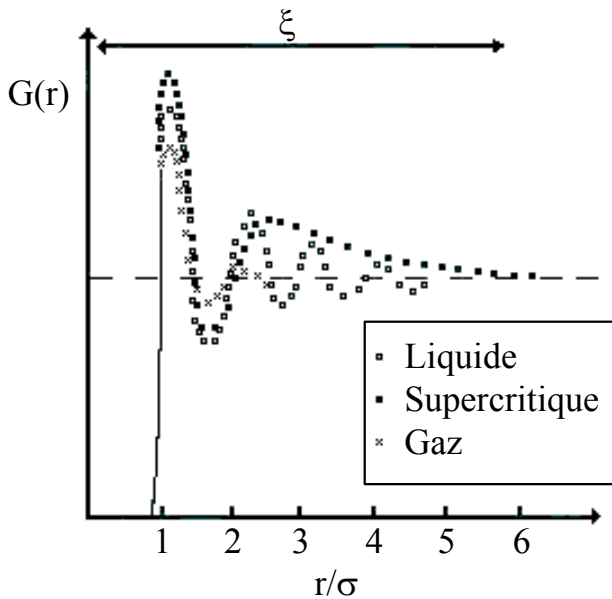


Figure 1.6 : Représentation schématique d'une fonction de corrélation de paire. σ = diamètre moléculaire ; ξ = longueur de corrélation [1].

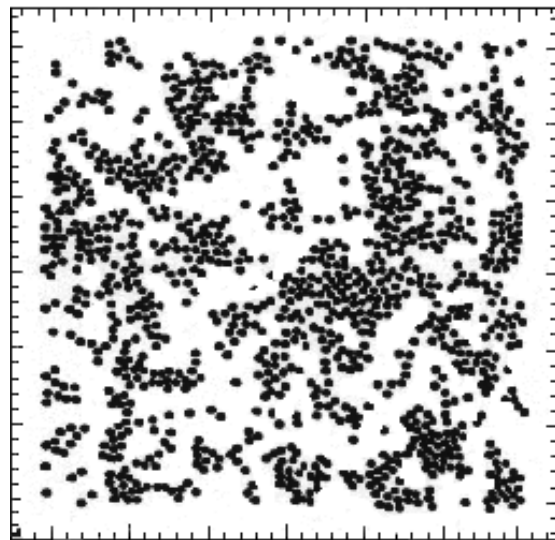


Figure 1.7 : Représentation de la distribution des molécules dans un fluide supercritique [1].

Les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques sont mises à profit dans le domaine de l'élaboration des matériaux. La première étape d'un processus d'élaboration étant la solubilisation des précurseurs, nous la présentons dans le paragraphe suivant.

2. FLUIDES SUPERCRITIQUES ET SOLUBILITE

Généralement, les procédés en milieux fluides qui conduisent à l'élaboration ou à la transformation de matériaux peuvent être schématisés de la manière suivante (figure 1.8) :

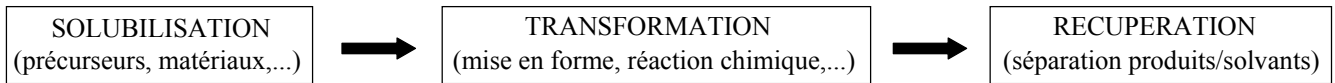


Figure 1.8 : Les étapes principales dans un procédé classique d'élaboration de matériaux.

La première étape clé est donc la phase de transfert de matière. Cela revient à étudier la capacité du fluide à solubiliser le matériau ou le précurseur du matériau choisi. Or, un des premiers intérêts des fluides supercritiques est de présenter une masse volumique suffisante pour solubiliser un composé et donc d'assurer cette première étape. Avant de décrire plus en détails cette étape de solubilisation, il convient de faire la remarque suivante. Dans le cas de l'élaboration de matériaux en milieu supercritique, le fluide à considérer n'est plus un fluide pur mais un mélange fluide/soluté. Nous allons donc manipuler des fluides complexes dont les diagrammes de phases peuvent être très variés [1]. Des informations de base vont donc être nécessaires à leur mise en œuvre, notamment l'évolution des coordonnées critiques et de la solubilité des solutés dans le milieu. Peu d'études ont été réalisées sur l'évolution des coordonnées critiques, ces données étant généralement gérées de manière expérimentale et empirique. Cependant, dans la majorité des cas, les quantités solubilisées sont faibles et nous pourrions donc considérer que le mélange (fluide+soluté) a les mêmes propriétés que le fluide pur. En ce qui concerne la solubilité des solutés en milieux fluides supercritiques et la sélectivité de ces fluides, de nombreux travaux ont été réalisés. Ils reposent comme précédemment sur un travail empirique et expérimental très important. Nous limiterons notre discussion au système binaire fluide/soluté. Le composé solubilisé est généralement moins volatil et de taille plus grosse que le solvant, ce qui implique des mélanges attractifs dans les classifications usuelles. La solubilité du soluté varie de manière significative pour de faibles variations de pression et de température et est exprimée soit à partir de la fugacité ou des paramètres de solubilité ou des coefficients du viriel ou de la masse volumique du fluide. L'expression de la solubilité en fonction de la fugacité permet de relier la solubilité au comportement critique du fluide alors que son expression en fonction de la masse volumique du milieu est plus facile à utiliser pour une mise en œuvre pratique. Nous décrirons successivement ces deux approches.

2.1 APPROCHE MACROSCOPIQUE

La solubilité (C_2) d'un soluté en milieu fluide supercritique peut être exprimée :

- en fonction du coefficient de fugacité du soluté dans la phase fluide (φ_2^f) par la

relation [7] :

$$C_2 = \left(\frac{P_2^s}{P} \right) \left(\frac{1}{\varphi_2^f} \right) \exp \left(\frac{V_2 (P - P_2^s)}{RT} \right) \quad (1)$$

où P_2^s est la pression de vapeur saturante du soluté qui est uniquement dépendante de la température, V_2 son volume molaire dans la phase solide. Ainsi, une relation existe entre la solubilité et les propriétés macroscopiques du milieu ;

- en fonction de la masse volumique du milieu par la relation [8] :

$$C_2 = \rho^k \exp \left(\frac{a}{T} + b \right) \quad (2)$$

où ρ est la masse volumique du solvant, $a = \frac{\Delta H_{\text{solvation}} + \Delta H_{\text{vaporisation}}}{R}$ et $b = \ln(M_A +$

$k.M_B) + q - k.\ln M_B$ (M_A et M_B étant respectivement les masses molaires du soluté et du solvant et q une constante). Cette formule s'applique pour des concentrations inférieures à 200 g/l. L'exposant k n'est pas forcément entier, étant donné qu'il correspond à une valeur moyenne. Cette relation ne permet pas de rendre compte de l'organisation du milieu. En revanche, elle est très facile d'utilisation et met clairement en évidence l'influence de la masse volumique sur la solubilité d'un soluté.

Le premier formalisme **(1)** montre que la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique est reliée à sa pression de vapeur saturante. Plus cette dernière est élevée, plus la solubilité est grande. De la même manière, le deuxième formalisme **(2)** indique que la solubilité à une température donnée augmente avec la pression (donc avec la masse volumique du fluide). Aussi, comme en milieu fluide supercritique, la masse volumique peut varier continûment avec de faibles variations de pression, la solubilité d'un composé pourra être modifiée assez facilement avec de faibles variations de pression (figures 1.9 et 1.10). Ce résultat est très intéressant pour la mise en œuvre de procédés de séparation sélective [9].

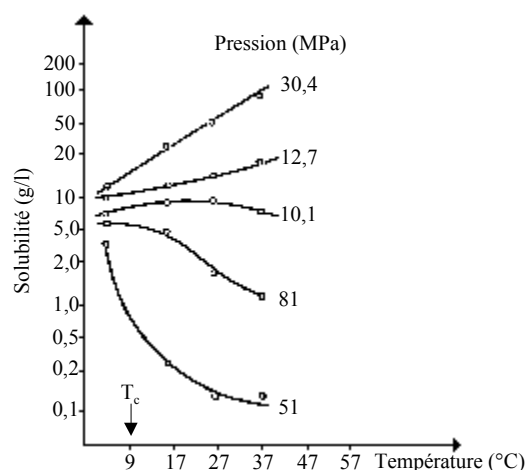


Figure 1.9 : Variation, pour différentes pressions, de la solubilité du naphthalène dans l'éthylène supercritique en fonction de la température [10].

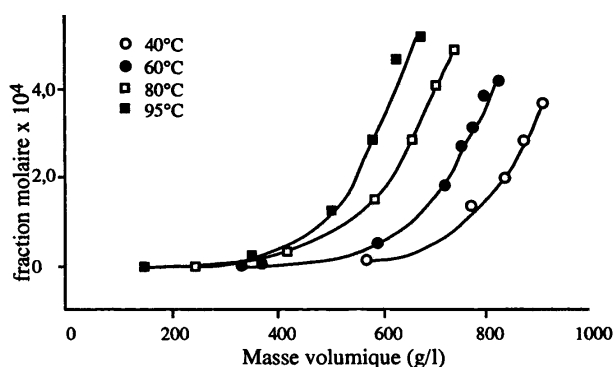


Figure 1.10 : Solubilité du système caféine + CO₂, pour différentes températures, en fonction de la masse volumique du solvant [11].

En revanche, il est plus difficile de déterminer un comportement général de la solubilité d'un soluté avec la température. Ceci est en particulier dû aux effets conjugués de la pression de vapeur saturante et de la masse volumique qui conduisent à des comportements singuliers. Ainsi, le chauffage d'une solution supercritique, à partir de T_c , à pression constante, conduit initialement à une chute de la solubilité. Ceci est lié à la baisse de la masse volumique du fluide. Puis, la hausse de température conduit à une augmentation de la solubilité car l'accroissement de la pression de vapeur du soluté est plus rapide que la diminution de la masse volumique du fluide. Cette région (appelée région de solubilité rétrograde) a été très largement utilisée pour séparer des mélanges binaires. En comparaison, le chauffage d'une solution à volume constant ne conduit pas à une modification importante de la solubilité puisque la masse volumique reste constante.

Il est courant, dans les procédés utilisant des fluides supercritiques, d'employer un cosolvant pour modifier les propriétés du fluide pur, notamment la capacité à solubiliser. Dans de tels cas, il est alors crucial de s'assurer que le mélange solvant/cosolvant génère un mélange supercritique homogène.

Enfin, pour illustrer cette partie et montrer les grandes potentialités de ces fluides, nous allons aborder le principe de l'extraction par les fluides supercritiques. L'emploi du CO₂

a permis de développer des procédés d'extraction de substances organiques (café, houblon, polluants organiques,...). Le succès de ces procédés repose en grande partie sur le fait que le CO₂ est un composé inerte, bon marché, non toxique et présentant une température critique proche de l'ambiante. Après extraction, il ne reste plus de trace de CO₂. Il n'y a donc pas altération des propriétés de la matière extraite.

Aujourd'hui, une nouvelle voie de recherche concerne l'extraction des métaux lourds des sols. De nombreux articles ont été publiés par Wai *et al.* à ce propos [12]. La nature apolaire du CO₂ supercritique signifie que la plupart des sels métalliques ne peuvent être dissous directement. C'est pourquoi il faut utiliser des cosolvants ou des agents complexants pour augmenter la solubilité des ions métalliques dans la phase supercritique. Ainsi l'utilisation d'éthanol affecte la solubilité de deux manières :

- en coordonnant le centre métallique, ce qui réduit la polarité du complexe de coordination. Il y aura donc augmentation de la solubilité dans le CO₂ supercritique ;
- en rendant le CO₂ plus polaire, ce qui permet ainsi de mieux dissoudre les complexes métalliques.

Une autre stratégie consiste à utiliser des agents chélatants (par exemple des acétylacétonates) afin de piéger et solubiliser directement les ions métalliques [13]. Dans tous les cas, l'avantage est de pouvoir moduler continûment la solubilité des composés en jouant sur les conditions expérimentales. Or, suivant la nature du complexant utilisé et du métal considéré, les chélates obtenus présenteront des solubilités très diverses. L'utilisation de fluides supercritiques permet ainsi de réaliser des extractions sélectives.

2.2 APPROCHE MICROSCOPIQUE

D'un point de vue microscopique, la description classique de la solvatation prend en compte les interactions à courtes distances alors que celles à longues distances, dues au comportement critique du fluide, sont prises en compte dans l'évolution du volume molaire partiel du soluté qui est une grandeur macroscopique. Cette contraction volumique importante est interprétée en terme de structure du solvant et de forces intermoléculaires. Dans le cas d'un mélange attractif, l'addition du soluté provoque une modification de l'organisation du solvant et entraîne autour du soluté des agrégations de molécules de solvant. Ce phénomène ne peut être déconnecté des fluctuations locales de masse volumique. Cette organisation du

milieu correspond à des structures dynamiques (durée de vie ≈ 100 ps) qui interagissent avec le milieu [14].

Cette organisation en microdomaines est clairement mise en évidence dans des travaux récents sur la solvataion de copolymères à blocs ayant une branche hydrophile (poly(oxyde d'éthylène)) et une autre hydrophobe (polystyrène) en milieu supercritique [15].

Après avoir décrit le comportement des milieux fluides supercritiques sur la solubilisation de solutés, nous abordons les phases de transformation et de récupération qui sont les deux autres étapes classiques dans les procédés d'élaboration (figure 1.8).

3. FLUIDES SUPERCRITIQUES ET ELABORATION DE MATERIAUX

Cette partie a pour but de donner au lecteur un aperçu des différentes méthodes d'élaboration de matériaux, en se limitant aux matériaux inorganiques, utilisant les fluides supercritiques [16, 17, 18]. Comme nous l'avons déjà signalé, l'engouement pour les fluides supercritiques dans l'élaboration des matériaux est très récent (début des années 80).

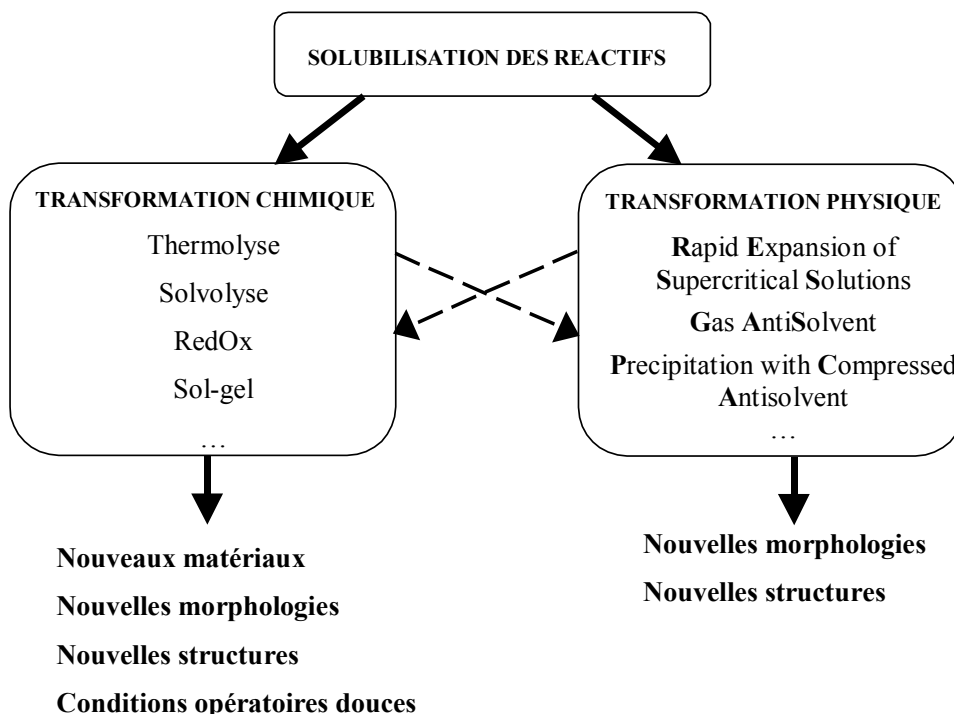


Figure 1.11 : Représentation schématique de l'élaboration de matériaux en milieu fluide supercritique.

Les exemples et les champs d'application sont très divers. Aussi, par soucis de clarté, nous regrouperons ces différents procédés en deux grandes catégories (figure 1.11).

- la première traite des applications dans lesquelles il n'y a pas de transformation chimique de la matière. Il s'agit donc de procédés de mise en forme basés sur la modification d'une ou plusieurs grandeurs physiques. Ce type de transformation est généralement utilisé pour la génération de poudres organiques microniques de composés thermolabiles ;
- la deuxième concerne la mise en œuvre de fluides supercritiques en tant que milieu réactionnel. Le matériau final résulte donc d'une transformation chimique dans laquelle le fluide supercritique pourra parfois jouer le rôle de réactif. Ces procédés permettent d'obtenir une large gamme de produits, tels que des matériaux submicroniques, des composés définis, des composites polymère/métal, des aérogels, des couches minces,...

3.1 TRANSFORMATIONS PHYSIQUES

3.1.1 EXPANSION DE SOLUTIONS SUPERCRITIQUES : LE PROCÉDE **RESS** (**R**APID **E**XPANSION OF A **S**UPERCRITICAL **S**OLUTION) [19, 20]

L'idée principale, à la base du procédé RESS, est de mettre en forme un matériau en le précipitant au cours d'une dépressurisation ultra-rapide du milieu.

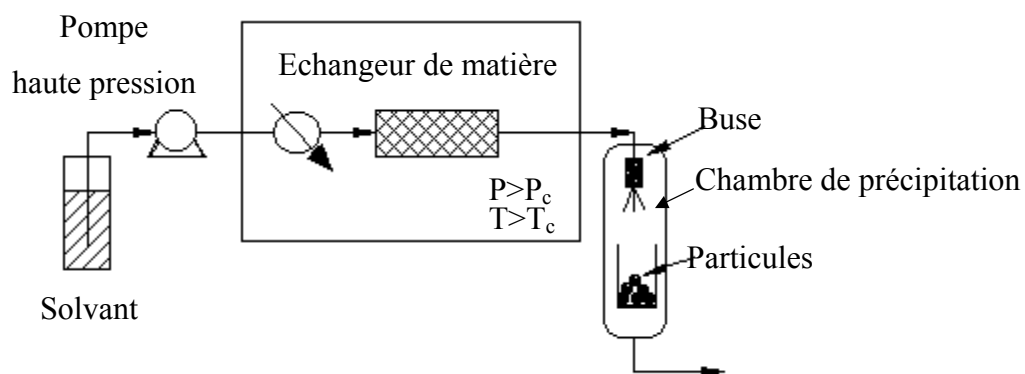


Figure 1.12 : Schéma représentatif du procédé RESS.

Dans ce procédé (figure 1.12), la première étape consiste à solubiliser le matériau initial. A cet effet, un fluide est mis au contact du matériau dans un échangeur de matière. La pression, la température et le débit permettent de moduler la solubilité. Généralement cette

étape se fait en milieu fluide supercritique. En arrivant dans la chambre de précipitation, le mélange est chauffé et pressurisé afin de se trouver dans des conditions supercritiques. Dans cette chambre, le mélange supercritique est détendu rapidement à travers un capillaire. La chute rapide de la pression induit une forte sursaturation du soluté qui précipite. Après détente, la poudre est recueillie sèche, sans trace de solvant.

Ces sursaturations élevées (dues à la chute rapide de la solubilité du soluté) sont un trait caractéristique du procédé RESS, qui conduit à la production de particules qui se différencient de la poudre initiale par une taille plus petite et une distribution en taille plus resserrée.

Dans le procédé RESS, l'aspect du produit final (morphologie, taille, cristallinité,...) est influencé par un certain nombre de paramètres expérimentaux. Il a été montré que [21] :

- la taille des particules s'accroît avec une augmentation de la température du mélange avant la détente ;
- la taille des particules diminue lorsque la variation de pression est augmentée ;
- l'augmentation de la concentration initiale en soluté génère de plus grandes sursaturations, ce qui se traduit par des particules plus petites ;
- la géométrie de la buse joue un rôle important sur les produits recueillis [22].

Suivant les conditions expérimentales choisies, deux grandes familles de produits sont préparées.

Si les étapes de germination/croissance sont minimisées au cours de la détente, un « spray moléculaire » est réalisé à partir duquel des couches minces de soluté peuvent être déposées. Pour cela, il faut utiliser des solutions très diluées associées à des buses extrêmement fines. Ainsi, des films d'alumine ont été déposés sur différents substrats par expansion d'une solution d'alumine dans de l'eau portée dans les conditions $T=400-550^{\circ}\text{C}$ et $P=25-40\text{ MPa}$ [23].

Si, au contraire, les étapes de germination/croissance sont favorisées au cours de la détente (mise en œuvre de solutions plus concentrées), de petites particules de soluté sont formées. Des poudres de SiO_2 et GeO_2 ont été obtenues à partir de solutions de ces composés dissous dans de l'eau, la température de la buse étant fixée à 450°C ou 500°C et la pression dans l'installation à 58 MPa. Une pression de 10^{-2} MPa est maintenue dans la chambre d'expansion. Le diamètre de la buse est de 60 μm , sa longueur 5 mm. Dans le cas de la silice,

la distribution granulométrique est étroite pour de faibles concentrations. L'addition de sel (10^{-3} M de KI) favorise l'agglomération des particules. Celles-ci sont amorphes [24].

Le procédé RESS permet d'accéder à des structures et morphologies originales. De plus, il présente un certain nombre d'avantages, en particulier :

- les températures de travail sont relativement basses (par comparaison avec les procédés plasma ou pulvérisation). Ce point est intéressant pour des applications pharmaceutiques où les principes actifs sont très souvent sensibles à la chaleur ;
- l'obtention directe de produits « propres ». Il n'est pas nécessaire de passer par une étape d'évaporation du solvant (ce qui est généralement le cas dans les techniques de spray) ;
- l'obtention d'une large gamme de produits : inorganiques, organiques, pharmaceutiques, polymères ;
- l'obtention de produits sous des formes très diverses : films, poudres fines avec une distribution en taille réduite ;
- la possibilité de stabiliser des produits dans des formes « hors équilibre » : obtention de poudre amorphe alors que le produit de départ est cristallisé.

Cependant, ce procédé connaît un certain nombre de limitations :

- celle due aux faibles solubilités rencontrées dans les fluides supercritiques (notamment pour les matériaux inorganiques). De ce fait, les rapports $\frac{\text{solvant (gaz)}}{\text{soluté}}$ seront importants ;
- si les conditions de pré- et de post- détente ne sont pas convenablement choisies, une phase liquide peut apparaître au cours de la détente. Le matériau obtenu devra donc être « séché » ;
- lorsque la concentration en soluté est trop importante, il apparaît des phénomènes d'accumulation dans la buse de détente conduisant à la formation d'agglomérats dans la poudre finale ;
- ce procédé nécessite parfois l'utilisation de pression et/ou de température importantes ;
- ce procédé est incapable de déposer directement certains types de matériaux (notamment les métaux). C'est pourquoi une modification a été apportée à ce procédé et une nouvelle méthode a vu le jour : le dépôt chimique par la voie fluide supercritique.

3.1.1.1 Dépôt chimique par la voie fluide supercritique

Pour former un métal ou un oxyde, la première étape est de dissoudre, dans un fluide, un précurseur ou un mélange de précurseurs, contenant le métal choisi. Ce mélange est ensuite détendu comme dans le procédé RESS classique. La nouveauté réside dans le fait que les fines particules formées par la détente sont décomposées au voisinage ou sur le substrat qui est chauffé. Suivant les conditions opératoires, différentes réactions chimiques sont possibles (oxydation, hydrolyse, pyrolyse,...) [25]. De ce fait, la poudre ou le film formé a une nature chimique différente du matériau initial.

Cette méthode offre des avantages par rapport aux méthodes classiques de dépôt (CVD, MOCVD*) :

- le contrôle de la stœchiométrie se fait par simple pesée des précurseurs à décomposer. C'est un avantage sur les procédés de type CVD où l'obtention d'un mélange de métaux nécessite le contrôle précis des flux et des températures des différentes sources ;
- le précurseur ne doit pas être forcément volatil : tout composé soluble dans un fluide supercritique peut être utilisé comme source ;
- il y a un gain d'énergie dans la mesure où les températures généralement mises en jeu et les conditions de détente et de recompression demandent moins d'énergie que l'évaporation d'un produit.

Une grande variété de films a été ainsi élaborée : film métallique d'aluminium, de chrome, de nickel, de palladium sur un substrat de silicium ou de silice par décomposition d'un complexe β -dicéonate du métal correspondant, dissous dans des solvants tels que l'acétone, le pentane, le diéthyléther ou même le CO_2 [26]. La température du substrat est de l'ordre de 630°C . Les films obtenus sont de quelques microns d'épaisseur. Le dépôt est uniforme et très réfléchissant. Par la même technique, des films d'oxydes ont été préparés à partir des mêmes précurseurs mais en milieu oxydant (N_2O) [27]. En ce qui concerne les dépôts multi-composants, nous pouvons citer les travaux de Popov *et al.* [28]. Une solution de triphenylphosphine (C_6H_5)₃P et de tri(2,4-pentanedionato) Indium (III) ($\text{In}(\text{acac})_3$) dans du xénon supercritique est détendue au voisinage d'un substrat de InP chauffé dans la gamme $550\text{-}620^\circ\text{C}$. Des films d'InP sont ainsi réalisés sans contamination.

*CVD = Chemical Vapor Deposition, MOCVD = Metal Organic Chemical Vapor Deposition.

3.1.2 PROCÉDES ANTISOLVANTS [29]

Les procédés antisolvants ont été développés afin de pallier les faibles rendements du procédé RESS. Avant de présenter ces procédés, nous allons brièvement décrire l'effet antisolvant. Considérons deux fluides A et B complètement miscibles et considérons un soluté S soluble dans A mais insoluble dans B, soit une solution de S dans A. L'ajout d'une certaine quantité de B dans ce mélange conduit à diminuer la solubilité de S dans le nouveau solvant (A + B). Cette diminution de la solubilité génère des sursaturations suffisantes pour que le soluté précipite.

Plusieurs procédés combinent cet effet à l'utilisation d'un fluide supercritique.

3.1.2.1 Le procédé GAS (Gas AntiSolvent)

Un fluide supercritique (généralement du CO_2) est injecté dans un mélange liquide (soluté + solvant organique) (figure 1.13). Le CO_2 va diminuer la solubilité du soluté dans le nouveau mélange formé. Il précipite alors en microparticules. La taille des particules, mais aussi la morphologie et la distribution en taille, peuvent être ajustées par :

- la pression et la température du fluide supercritique ajouté ;
- la quantité de fluide supercritique ajouté ;
- la concentration initiale en soluté.

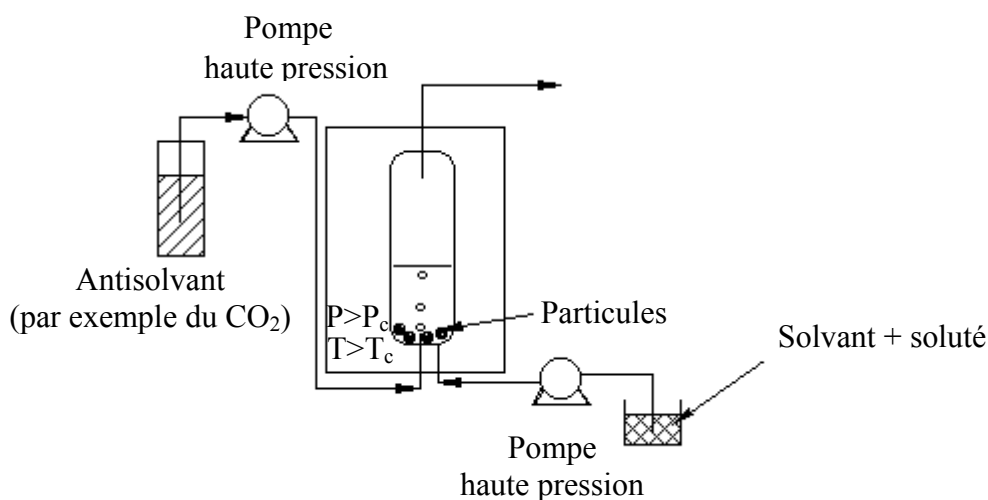


Figure 1.13 : Schéma représentatif du procédé GAS.

A titre d'exemple, nous présentons la formation de particules de BaCl_2 par le procédé GAS. Du CO_2 supercritique (37°C , $9,5\text{ MPa}$) est injecté dans une solution de chlorure de baryum (BaCl_2) ou de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). L'évolution des caractéristiques des poudres recueillies (taille, morphologie,...) est étudiée en fonction de la vitesse de pressurisation. La taille des particules diminue lorsque la vitesse de pressurisation augmente. A cette diminution de taille s'ajoute une modification de la morphologie. Ainsi dans le cas de BaCl_2 , les particules passent d'une forme cubique à une forme en étoile [30].

3.1.2.2 Le procédé PCA (Precipitation with a Compressed Antisolvent) [31]

Ce procédé consiste à vaporiser à travers un capillaire la solution liquide contenant le ou les solutés dans un récipient contenant un fluide supercritique (le CO_2 par exemple) (figure 1.14).

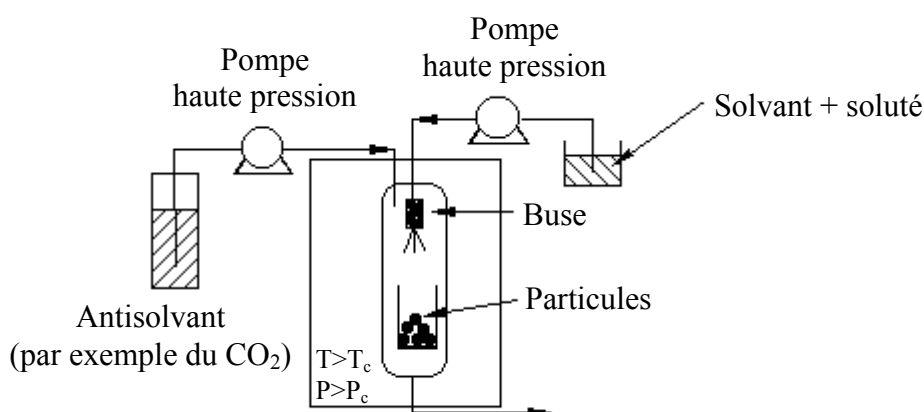


Figure 1.14 : Schéma représentatif des procédés PCA/ASES/SEDS.

Quand la solution liquide est pulvérisée dans le fluide supercritique, celui-ci pénètre rapidement dans les gouttes, créant une sursaturation importante et engendrant la précipitation. La taille des gouttes aura donc une influence sur la taille des particules finales. Elle est liée au volume d'expansion du liquide dans le fluide supercritique. Pour des volumes d'expansion très importants, des nanoparticules sphériques sont obtenues alors que des volumes d'expansion plus faibles donneront des agrégats. Les paramètres pertinents pour le procédé PCA sont :

- la température et la pression du système ;

- la concentration initiale en soluté ;
- la nature du solvant et de l'antisolvant.

L'exemple suivant présente l'élaboration de poudres d'acétate d'yttrium par le procédé PCA. Une solution d'acétate d'yttrium (AcY) dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) est détendue dans du CO₂ supercritique. Les températures et pressions mises en œuvre sont respectivement dans la gamme 40-70°C et 7-16 MPa. Suivant les concentrations d'AcY dans le DMSO, les particules recueillies ont une taille allant de 0,1 à 7 µm. Le résultat intéressant est que pour une température de 40°C et une pression supérieure à 12 MPa, des particules sphériques et submicroniques (le diamètre moyen est de 0,2 µm) d'acétate d'yttrium sont obtenues avec une granulométrie resserrée (écart-type=0,05 µm).

Une limitation importante de ce procédé est la faible quantité de produit recueillie. Pour résoudre ce problème, deux variantes ont été proposées. Le procédé ASES (Aerosol Solvent Extraction System) est basé sur le même principe, mais fonctionne en mode semi-continu [32]. En effet, après détente, le fluide supercritique, récupéré sous forme de gaz, est facilement séparé de la phase liquide. Après purification, il peut être à nouveau recomprimé. Ce procédé ne peut s'appliquer aux systèmes aqueux car le CO₂ (fluide le plus couramment utilisé en ASES) ne présente pas une solubilité suffisante avec l'eau pour jouer son rôle d'antisolvant. C'est pourquoi le procédé SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids) a été développé [33]. Il consiste à détendre simultanément, à travers une buse, une solution aqueuse et le fluide supercritique. Dans ce cas, le rôle principal du fluide supercritique est de réduire significativement la taille des gouttelettes après détente dans la buse.

3.1.2.3 Le procédé **PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions)**

Ce procédé est basé sur le fait que les gaz présentent une bonne solubilité dans les liquides (typiquement de 5 à 50 % en masse). Le matériau à mettre en forme est donc fondu. Un fluide supercritique est alors dissous dans cette solution. Le mélange saturé obtenu est détendu au travers d'une buse. Le fluide est alors évaporé alors que la solution est refroidie par la détente (effet Joule/Thomson). Au cours de ce refroidissement, la température de cristallisation est atteinte conduisant à la formation de particules. Ce procédé a été utilisé pour la mise en forme de composés pharmaceutiques comme la nifedipine. Suivant les conditions opératoires (175-185°C, 10-20 MPa) la taille moyenne des particules se réduit de 50 à 15 µm.

De plus, il a été montré que cette réduction de taille est directement liée à la chute de pression lors de la détente [34].

Généralement les procédés antisolvant sont adaptés pour la réduction et le contrôle de la taille de substances qui ne peuvent être micronisées par les méthodes classiques (spray-drying, broyage,...) [35]. L'utilisation des fluides supercritiques dans ces procédés amène d'autres avantages :

- ils présentent des coefficients de diffusion plus élevés et une viscosité plus faible que les liquides. Ainsi, très rapidement de violentes sursaturations pourront être générées. Elles donneront naissance à un nombre important de germes, ce qui aura pour conséquence de limiter la croissance des particules. De plus, la morphologie et la taille des particules seront facilement contrôlées par modification de la pression et de la température des fluides ;
- les champs d'applications sont importants : ces procédés se sont développés dans de nombreux domaines, notamment dans la mise en forme d'explosifs, de polymères, d'aliments, de produits pharmaceutiques, dans la conception de colorants et de catalyseurs. De plus, en comparaison avec les procédés liquide-liquide, les traces de solvants organiques peuvent être supprimées par évaporation du milieu fluide supercritique. Dans ce cas, des particules sèches et sans traces de solvant sont élaborées.

Néanmoins, les faibles quantités généralement produites et l'emploi d'un solvant organique ont considérablement ralenti le développement de ce concept de procédé.

3.2 TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Afin de mettre en évidence l'intérêt des milieux fluides supercritiques, nous présentons un bref rappel sur l'effet de la pression sur la cinétique d'une réaction chimique. Dans le cadre de la théorie de l'état de transition, nous considérons la réaction entre les composés A et B donnant un produit P et nécessitant la formation d'un complexe intermédiaire noté M^* :



A partir de la concentration en M^* , la vitesse de production de P s'exprime par $k_2^* [M^*]$, où k_2^* est la constante de vitesse de la transformation de M^* en P. La concentration

en M^* est, quant à elle, en équilibre thermodynamique avec celles des réactifs :

$$[M^*] = K^* [A][B] \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{M^*}} \right), \text{ où } K^* \text{ est en } \text{l.mol}^{-1}, [A] \text{ et } [B] \text{ sont les concentrations respectives en}$$

réactifs A et B, γ_A , γ_B et γ_{M^*} sont respectivement les coefficients d'activité des composés A, B et M^* (ces coefficients sont généralement pris égaux à 1). La vitesse globale de la réaction s'exprime par la relation suivante : $V_t = k[A][B]$ avec k = constante de vitesse globale de la réaction en $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La dérivée du logarithme de cette constante k par rapport à la pression peut être exprimée par la relation suivante : $\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} - \kappa_T$, où ΔV^* est le volume d'activation de la réaction ($\Delta V^* = V_{M^*} - V_A - V_B$; V_{M^*} , V_A et V_B sont respectivement les volumes molaires de l'état de transition et des réactifs A et B) et κ_T est la compressibilité isotherme.

Cette équation peut être généralisée par :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} + \beta \kappa_T \quad (4)$$

où β est la différence entre le nombre de produits et le nombre de réactifs.

L'évolution de ΔV^* apporte des informations sur l'état de transition, complémentaires à celles relatives à l'enthalpie et l'entropie d'activation. Pour les fluides incompressibles, le terme $\beta \kappa_T$ est négligé et les valeurs de ΔV^* sont comprises entre -50 et 30 cm^3 . Si le volume d'activation ΔV^* est négatif, la réaction sera favorisée par une augmentation de pression. Expérimentalement, des volumes d'activation fortement négatifs ($|\Delta V^*| > 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ont été observés dans le cas où le soluté est très dilué et dans des conditions proches du point critique du milieu. Les valeurs élevées de ΔV^* ne sont pas uniquement dues aux variations de la compressibilité en fonction de la pression et de la température, mais aussi aux modifications des propriétés du milieu. ΔV^* peut être séparée en deux contributions, la première (ΔV_{intr}^*), liée aux effets mécaniques de la pression, reflète la modification des longueurs et des angles de liaison durant la formation de l'état de transition. La deuxième contribution, quant à elle, prend en compte les phénomènes de diffusion (ΔV_{diff}^*), les interactions électrostatiques ($\Delta V_{\text{élec}}^*$), la compressibilité de la phase fluide ($\Delta V_{\text{comp}}^* = \beta \kappa_T$) et l'évolution des équilibres de phases (ΔV_p^*). Les réactions mettant en évidence un effet

prédominant tel que le contrôle d'une réaction par la diffusion ou par la cinétique font l'objet d'une littérature abondante et ne seront pas détaillées dans ce travail.

Nous allons décrire les différents travaux relatifs à la synthèse et l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques. Nous limiterons notre présentation aux matériaux inorganiques et hybrides. Nous rappelons cependant que la première réaction de polymérisation en milieu supercritique a été découverte par le groupe ICI en 1933 par la formation d'une cire solide blanche qui fut caractérisée par la suite comme étant du polyéthylène. Actuellement une grande partie de la production de polyéthylène est réalisée par des procédés haute pression dont les conditions opératoires sont les suivantes : $130 \text{ MPa} < P < 270 \text{ MPa}$; $176^\circ\text{C} < T < 290^\circ\text{C}$; temps de séjour ≈ 5 minutes ; $30\% < \text{rendement} < 90\%$. Dans la suite, les différents exemples que nous allons développer ont été choisis afin de donner un aperçu des multiples champs d'applications offerts par les fluides supercritiques.

3.2.1 ELABORATION DE PARTICULES SUBMICRONIQUES

Généralement dans les procédés de mise en forme de céramiques, l'étape déterminante est l'élaboration de la poudre initiale. Les qualités finales d'un matériau dépendent des propriétés de cette poudre, comme en particulier sa pureté, son homogénéité chimique, sa taille et sa répartition granulométrique. Jusqu'à présent, les poudres obtenues par des voies classiques nécessitent un retraitement (broyage, calcination, recristallisation,...) pour pouvoir atteindre des tailles submicroniques voire nanométriques. Ces traitements sont longs et présentent souvent des inconvénients (pollution des échantillons, inadaptation à des composés ayant des comportements mécaniques particuliers tels que les explosifs ou qui sont thermolabiles). L'emploi de milieux fluides supercritiques permet l'élaboration de particules nanométriques, tout en s'affranchissant des problèmes liés à la contamination par le milieu réactionnel. Ce sujet a donné lieu à une littérature abondante et nous présentons ici les résultats les plus significatifs.

Des poudres très fines de TiO_2 et de MgAl_2O_4 ont été obtenues par décomposition thermique d'alcoxydes métalliques dans l'éthanol supercritique [36, 37]. A partir de l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}[(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4]$) ou de butoxyde mixte d'aluminium et de magnésium ($\text{Mg}[\text{Al}(\text{O}-\text{secBu})_4]$), TiO_2 et MgAl_2O_4 sont synthétisés à 360°C et 8 MPa , sous

forme de particules de 20 à 60 nm, faiblement associées en agglomérats « mous » sphériques de 1 à 2 μm . Les produits obtenus secs et sans trace de solvant, sont bien cristallisés : TiO_2 sous sa forme anatase et MgAl_2O_4 sous sa forme spinelle.

L'élaboration de TiO_2 en milieu fluide supercritique peut être comparée à celle mettant en jeu un milieu liquide (sol-gel) ou un gaz [38]. La réaction sol-gel conduit à une poudre amorphe qui doit être traitée à plus de 500°C pour stabiliser la forme anatase. La décomposition en phase gaz conduit à une pollution du matériau final par des résidus organiques. Dans les deux cas, la poudre est très fine (<20 nm) mais très fortement agrégée en agglomérats de 0,5 à 2 μm .

Dans le cas de la préparation de TiO_2 , le CO_2 supercritique peut également servir de milieu réactionnel [39]. Dans ce cas, l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}[(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4]$ est mélangé dans du CO_2 supercritique avec une solution aqueuse de surfactant (Zonyl FSJ). Le système est ensuite chauffé à la température de réaction (51°C ; 9,9 MPa ; 4 heures). Après détente, une poudre blanche de particules amorphes, sphériques polydisperses (0,1-2 μm) est recueillie.

Plus récemment, des études similaires ont été effectuées sur la préparation de l'oxyde de magnésium MgO par décomposition thermique de chélate ou d'acétate de magnésium [40]. Si cette réaction est menée en milieu liquide (éthanol avec des traces d'eau) un solide amorphe, à structure lamellaire de composition $[\text{Mg}(\text{OR})_x(\text{OH})_{4-x}]_n$ est préparé. Un traitement thermique ultérieur à 400°C conduit à l'obtention de l'oxyde MgO bien cristallisé. En milieu supercritique (mélange CO_2 /éthanol) une poudre de MgO est directement élaborée, présentant les mêmes caractéristiques morphologiques que les poudres de TiO_2 et de MgAl_2O_4 précédentes.

D'autres voies ont été développées pour élaborer des poudres submicroniques de SnO_2 et de BaTiO_3 par séchage supercritique [41, 42]. Dans le cas de SnO_2 , une réaction sol-gel classique est d'abord réalisée. Un séchage supercritique conduit à la formation d'un aérogel sec qui est transformé en poudre nanométrique (2-10 nm) par calcination à 500°C pendant 2 à 4 heures (figure 1.15). Dans le cas de BaTiO_3 , une voie de préparation originale a été récemment proposée en semi-continu. Elle consiste, dans une première étape, en une réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde $\text{BaTi}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_6$ dans de l'isopropanol ($T = 150-230^\circ\text{C}$; $P = 10$ MPa). Le produit ainsi formé est alors traité en milieu fluide supercritique ($T = 300^\circ\text{C}$). Ces deux étapes successives se font à l'intérieur de deux réacteurs en série. L'élaboration en semi-

continu permet d'éliminer les sous-produits de réaction (toute contamination est ainsi évitée). Le traitement supercritique permet d'obtenir directement et pour des températures basses, une poudre de BaTiO_3 sèche et bien cristallisée. La taille des particules est de l'ordre de 10 nm [43].

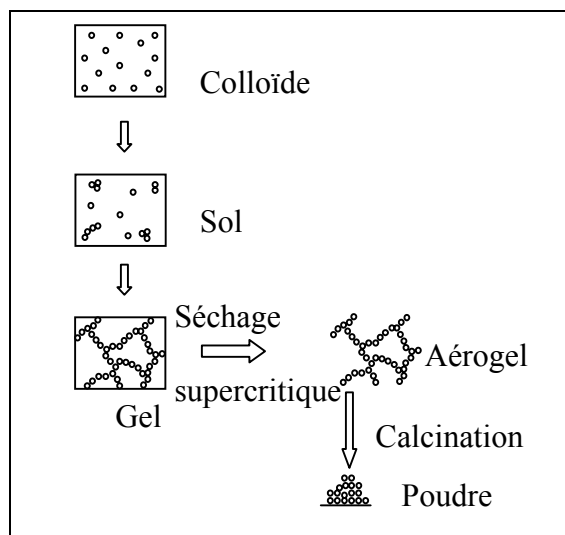


Figure 1.15 : La réaction sol-gel, suivie d'un séchage supercritique, permet de générer des structures poreuses ou des poudres.

L'utilisation des fluides supercritiques a également été mise à profit dans l'élaboration de composites alumine/zircone dopés à l'yttrium et au cérium. Les céramiques TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals) dopés à l'yttrium présentent d'excellentes propriétés de tenue mécanique. Mais ces dernières peuvent être dégradées lorsque le matériau est recuit vers 200°C en atmosphère humide. Ceci est dû, en partie, à l'apparition de micro-fissures provenant de la transformation de phase de la zircone (tétraogonal \rightarrow monoclinique) généralement favorisée par la présence d'eau. Récemment, il a été montré qu'un dopage au cérium et à l'yttrium permettait d'augmenter la stabilité de la phase tétraogonale en milieu humide [44]. Pour cela, une solution aqueuse de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est réalisée. Une solution aqueuse de NH_4OH est ajoutée et l'ensemble est vigoureusement agité pour produire un gel amorphe $(\text{Ce}, \text{Y})\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette solution est lavée plusieurs fois à l'eau puis au méthanol. Enfin, le gel obtenu est cristallisé dans du méthanol supercritique (5 heures à 250°C). La poudre cristalline est séchée en milieu supercritique par détente du méthanol à température constante ($T=250^\circ\text{C}$). Les échantillons sont frittés à environ 1200°C . Le traitement supercritique permet de réduire les températures de frittage de quelques centaines de degrés.

L'emploi des fluides supercritiques ne se limite pas à la préparation de poudres d'oxydes, ils sont également utilisés pour produire directement des poudres métalliques [45]. Dans ce cas, un précurseur de métal, généralement un sel métallique (sulfate, nitrate, acétyl,...) est solubilisé dans un solvant puis décomposé dans les conditions supercritiques. Le fluide est éliminé par détente et des particules généralement sphériques sont récupérées. Elles ont un diamètre d'environ 1 μm et peuvent se combiner pour former des structures poreuses de 5 à 25 μm . Des aérogels de cuivre ont ainsi été obtenus en dissolvant de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans un mélange d'eau et de méthanol préchauffé à 55°C [46]. Un traitement à 275°C et 14,4 MPa pendant 1h30 permet d'obtenir un aérogel de cuivre. Cette structure, ressemblant à un corail, est en fait constituée de cubes extrêmement poreux de cuivre métallique ayant des arêtes de 3 à 10 μm . Ces cubes sont eux-mêmes composés de particules submicroniques qui commenceraient à fritter à des températures relativement basses.

3.2.2 SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX POREUX

Les matériaux à très forte porosité présentent des propriétés particulièrement intéressantes dans des domaines aussi différents que la catalyse, l'optique, l'isolation phonique et thermique. Parmi les techniques développées, la méthode sol-gel est celle qui est la plus utilisée. Avant de présenter l'apport des fluides supercritiques, nous allons faire un bref rappel de cette technique.

Au cours d'une réaction sol-gel (figure 1.15), une agrégation lente et contrôlée de particules en solution est provoquée. Au départ, les particules formées dans une solution s'agrègent partiellement pour former des amas lacunaires : c'est la formation du sol. Lorsque la réaction se poursuit, il arrive un moment où l'amas lacunaire remplit tout l'espace de la solution. Il y a alors percolation des amas et la solution prend en masse pour donner un gel : c'est la transition sol-gel. Le gel est un réseau tridimensionnel de particules où les pores emprisonnent le solvant. Typiquement, à ce stade le matériau a une porosité d'environ 90%. L'évaporation du solvant est une étape délicate et souvent limitante. Classiquement, une évaporation même lente du solvant produit des tensions très importantes dues à l'interface liquide-gaz (figure 1.16). Un retrait de la structure est alors observé qui conduit au mieux à

l'apparition de fissures mais qui peut aussi provoquer la destruction du matériau. Dans tous les cas un mauvais séchage est dommageable pour les propriétés finales du matériau.

Afin d'éviter le développement de forces capillaires, le séchage est réalisé au-dessus du point critique du solvant (figure 1.16). En contournant ce point, les tensions interfaciales dues à l'apparition de l'interface liquide-gaz sont supprimées [47].

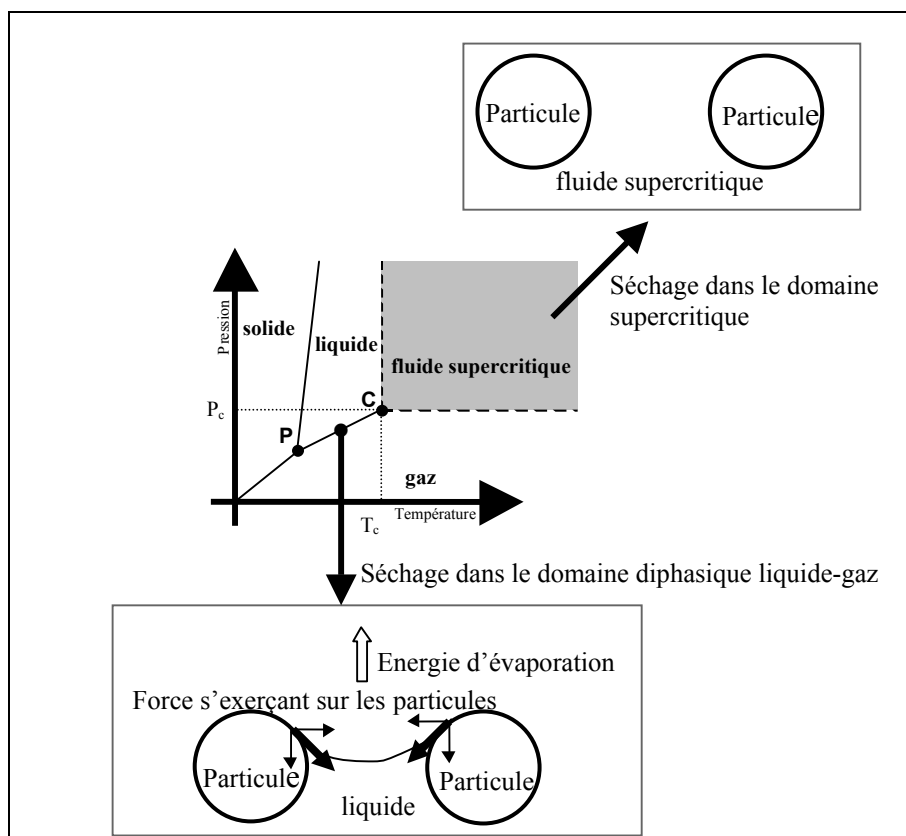


Figure 1.16 : Différence entre le séchage à l'air et celui opéré en milieu supercritique.

Prenons l'exemple d'un gel de silice élaboré dans l'éthanol [48]. Une fois l'étape de percolation atteinte, la température est élevée très lentement (de 0,2 à 0,5°C/min) pour atteindre des conditions supercritiques ($T=272^{\circ}\text{C}$; $P=12\text{ MPa}$). Ensuite, une dépressurisation lente (en 48 heures) est effectuée afin de limiter l'apparition d'éventuelles fissures. S'il reste des traces d'éthanol, un traitement thermique à 500°C permet d'obtenir un aérogel parfaitement sec.

Cependant, suivant le solvant utilisé (éthanol ou eau en particulier), le séchage supercritique nécessite des pressions et des températures relativement élevées ce qui augmente les coûts et rend cette opération plus délicate. Une étape supplémentaire peut alors

être rajoutée au procédé précédent en remplaçant le solvant par du CO₂ liquide puis en réalisant le séchage en milieu supercritique à des pressions et des températures plus basses.

Les exemples de séchages supercritiques avec changement de solvant sont nombreux. Citons, par exemple, la formation d'aérogels résultants de la polycondensation de résorcinol avec du formaldéhyde [49]. Après le point de gélation, plusieurs lavages à l'acétone sont réalisés pour enlever l'eau résiduelle. Ensuite, le gel est placé dans du CO₂ liquide. Plusieurs lavages successifs permettent d'extraire l'acétone. Puis le système est chauffé à la température constante de 45°C avant la détente du CO₂. Un gel transparent est alors obtenu.

Récemment, pour éviter cette étape supplémentaire d'extraction du solvant, des réactions sol-gel ont été réalisées directement dans le CO₂ supercritique [50]. Typiquement, de l'acide formique est mélangé avec du tétraméthoxysilane. La solution est mélangée avec du CO₂ supercritique (35-40°C ; 41,4 MPa). Au bout de 12 heures le gel est formé, puis il est laissé ainsi une quinzaine d'heures. Ensuite, la décompression est réalisée très lentement (pendant 8 à 18 heures). Cette méthode permet de réduire le temps de gélification du milieu. Les aérogels obtenus sont opaques. Ceci est dû, en partie, à la structure agrégée du matériau qui diffracte la lumière. Une étude en microscopie électronique révèle une structure très poreuse, composée de particules interconnectées. Les monolithes préparés par cette méthode présentent des particules de tailles plus grandes (100-200 nm) et davantage de macroporosité que les aérogels préparés dans une solution d'éthanol puis séchés en supercritique (20-40 nm). Ces différences de microstructures peuvent s'expliquer par le fait que le CO₂ supercritique soit un meilleur solvant que l'éthanol pour le grossissement des polymères de silice formant les particules.

Enfin, il est intéressant de noter une nouvelle approche dans la réalisation d'aérogels à base de SiO₂ et de TiO₂ [51] : dans un premier temps un alcogel de silice est réalisé classiquement. Ensuite cet alcogel est imprégné pendant 48 heures par une solution d'isopropoxyde de titane (Ti[O-iC₃H₇]₄) et d'acétylacétone dans de l'éthanol. Le mélange est décomposé en milieu supercritique (280°C ; 11 MPa) puis un séchage supercritique est effectué (la dépressurisation est réalisée à 4 MPa/h). Au niveau des propriétés, l'alcogel obtenu est plus dense sans qu'il n'y ait plus de fissures. Dans ces structures, de fines particules de TiO₂ sont observées (100-250 nm), mais du titane pénètre également dans la matrice. Cette méthode permet donc de contrôler la microstructure de l'aérogel, renforçant ainsi l'intérêt de ces matériaux pour la catalyse.

3.2.3 OBTENTION DE COMPOSITES POLYMERE/METAL

L'élaboration de composite polymère/métal est actuellement un domaine prometteur car il doit permettre l'obtention de nanoparticules stabilisées dans une matrice polymère. Cette matrice évite les phénomènes d'agrégation omniprésents dans la fabrication de nanoparticules. De plus, il est aussi possible d'accéder à de nouvelles voies de mise en forme pour des domaines d'applications aussi divers que la catalyse, l'optique, l'électronique.

Actuellement peu de méthodes permettent d'obtenir simplement et directement de tels nanocomposites. Les fluides supercritiques, quant à eux, présentent, pour ce type d'élaboration, de nombreux avantages :

- le taux de pénétration du fluide supercritique dans un polymère (gonflement) est très grand. Ceci est dû, en partie, à sa faible viscosité et à son fort coefficient de diffusion ;
- la densité du milieu est facilement ajustable en fonction de la pression, ce qui permet de moduler le gonflement du polymère et donc la quantité de précurseurs dissoute ;
- de nombreux précurseurs (organiques ou organométalliques) sont solubles dans un milieu fluide supercritique ;
- la récupération du matériau se fait par simple détente du fluide. La destruction du matériau est donc évitée (voir le paragraphe 3.2.2 : séchage en milieu supercritique).

La fabrication d'un composite polymère/métal en milieu supercritique se fait généralement de la manière suivante : le précurseur du métal est dissous dans le fluide supercritique et le mélange gonfle le polymère. Ensuite le précurseur est réduit avant ou après la détente du solvant. Dans les deux cas le composite est obtenu directement.

Ainsi, il est mentionné dans la littérature la préparation d'un composite platine/poly(4-méthyl-1-pentène) (PMP) [52]. Un film de PMP (1×5 cm, épaisseur 0,23 cm) est imprégné par une solution de diméthyl(cyclooctadiène) de platine (II) (CODPtMe₂) dans du CO₂ supercritique, pendant 4 heures à 80°C et 15,5 MPa. Trois préparations distinctes sont réalisées :

- 1- après détente, le précurseur est réduit pendant 24 heures par hydrogénolyse (60°C sous 7 MPa d'H₂) ;
- 2- avant la détente un excès d'H₂ est introduit pour que l'hydrogénolyse se produise en milieu supercritique (4 heures à 80°C et 15,5MPa) ;

3- avant la décompression, le précurseur est décomposé par thermolyse dans du CO₂ supercritique (140°C, pression finale 26,5 MPa).

Dans les trois cas un composite noir est obtenu. L'analyse par microscopie électronique révèle que :

- dans la première méthode, une distribution discrète et homogène de particules de platine de diamètre de l'ordre de 15 nm est obtenue ;
- dans la deuxième, une distribution discrète et homogène de particules plus grosses (50 nm) est obtenue. Ceci peut être attribué aux coefficients de diffusion plus élevés en milieu supercritique ;
- enfin, dans la troisième expérience, des agrégats d'environ 50 nm composés de particules plus petites sont récupérés.

3.2.4 IMPREGNATION-DESIMPREGNATION

Les procédés d'imprégnation se heurtent principalement à des problèmes de mouillage. Il faut trouver le bon système qui va pouvoir pénétrer au mieux les pores du matériau à imprégner. Aussi, l'utilisation d'un fluide supercritique va être bénéfique pour plusieurs raisons :

- un fluide supercritique présente une viscosité très faible (10 à 100 fois plus faible que celle d'un liquide). Il va donc avoir une résistance plus faible qu'une solution liquide pour pénétrer dans les pores, même très petits. Ainsi, dans un temps plus court, un fluide supercritique aura une surface de contact dans un milieu poreux beaucoup plus importante qu'une solution liquide ;
- la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique est facilement modulable avec la pression, il sera donc facile de faire précipiter, à l'intérieur des pores, le soluté désiré par simple décompression ;
- les fluides supercritiques généralement utilisés sont CO₂, N₂O ou des hydrocarbures légers, c'est-à-dire des composés gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Le solvant sera donc facilement récupérable une fois le matériau traité. Le produit final obtenu sera sec et dépourvu de pollution chimique liée à des additifs.

Les procédés d'imprégnation mettant en œuvre un fluide supercritique sont utilisés pour améliorer les propriétés catalytiques de certains matériaux (figure 1.17). Une méthode consiste à dissoudre un précurseur du métal à déposer (souvent un sel métallique comme un

sulfate, un nitrate, un acetyl,...) dans un fluide supercritique [53]. Le mélange obtenu est laissé en contact avec le support poreux pour que l'imprégnation soit la meilleure possible. La durée est fonction de la taille des pores et de la surface spécifique du substrat. Le solvant est éliminé soit par une diminution de la pression, soit par une augmentation de la température. Le sel métallique est alors déposé en surface des pores. Une étape de calcination, sous atmosphère réductrice, permet la transformation du sel en métal. Du nickel, du fer, du palladium peuvent ainsi être déposés dans des substrats à base d'alumine et/ou de zircone.

Des composés comme le SiC ont été utilisés pour imprégner les micro-porosités des composites à matrice fibre de carbone [54]. Le matériau ainsi obtenu présente des performances intéressantes pour des applications dans le domaine de l'aérospatiale. Pour cela du polycarbosilane est solubilisé dans du propane supercritique (100-200°C ; 4-60 MPa). Cette solution est introduite dans une matrice carbone-carbone. La pression du système est réduite pour déposer uniformément le polycarbosilane. Il est ensuite décomposé en SiC par un traitement thermique à 1000°C sous atmosphère d'argon.

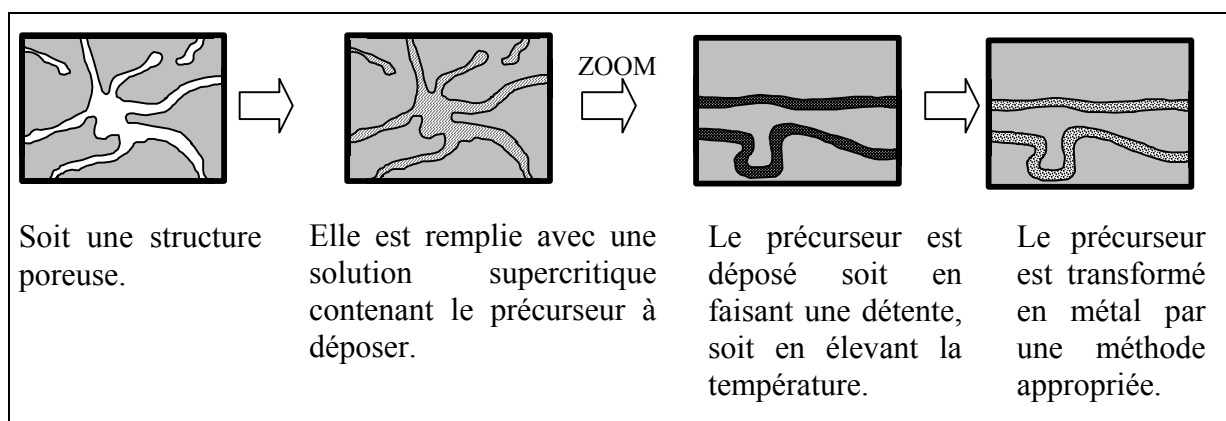


Figure 1.17 : Schéma du protocole expérimental de l'imprégnation.

Actuellement, la voie d'imprégnation en milieu supercritique est envisagée pour des procédés de coloration de fibres polymères [55] ou pour des applications pharmaceutiques en vue d'améliorer la phase de libération des principes actifs [56].

Récemment, une étude a été menée pour modifier la porosité des membranes à base d'alumine. Pour cela, des nanoparticules sont générées à l'intérieur de la membrane. La réaction de décomposition de l'isopropoxyde de titane dans du propan-2-ol supercritique conduit à la formation de nanoparticules de TiO₂ ([38]). Cette technique permet donc à la fois de déposer une fine couche (1-3 µm) de TiO₂ en surface et dans les macropores de la

membrane. Le fluide pénètre la membrane sur une épaisseur de 30 μm environ. Une diminution du diamètre des pores d'un facteur 60 est ainsi observée [57, 58].

Basé sur le même principe, il existe des procédés dans lesquels le fluide supercritique vient au contact d'une surface pour solubiliser préférentiellement (suivant les conditions opératoires) certains produits, le déliantage en est un exemple [59]. Lors de la mise en forme des céramiques, un grand nombre d'additifs (liants, lubrifiants, floculants, dispersants,...) sont ajoutés pour faciliter leur mise en œuvre notamment au moment du compactage. Ces additifs, généralement des composés organiques à faible masse moléculaire, doivent être éliminés avant le frittage pour que la céramique conserve toutes ses performances. Leur extraction par un fluide supercritique est une alternative aux méthodes classiques de pyrolyse qui, dans certains cas, laissent dans le matériau des résidus gênants.

3.2.5 ELABORATION DE COUCHES MINCES

Le dépôt chimique en milieu fluide supercritique est un nouveau procédé de préparation de couches minces. Dans cette méthode, le précurseur est dissous dans un fluide supercritique avant d'être déposé sous forme de film sur une surface dont la température permet la transformation chimique du précurseur. Une telle méthode présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes classiques telles que la CVD. Pour cette dernière, les précurseurs volatils sont vaporisés sous pression réduite à des températures inférieures à leur température de décomposition. Ils sont transportés à l'aide d'un gaz vecteur vers le substrat. Ce dernier est chauffé à de hautes températures et la thermolyse s'effectue près ou sur la surface du substrat, ce qui conduit au dépôt du film désiré. Généralement, les vitesses de dépôt sont lentes. Dans le cas de dépôts de composés complexes, il est nécessaire d'avoir un contrôle précis des sources de précurseurs (notamment des vitesses d'évaporation) pour que la stœchiométrie soit respectée. Le précurseur doit être volatil et souvent sa toxicité élevée est une limitation.

Les procédés en milieux fluides supercritiques présentent moins de limitations puisqu'ils permettent l'utilisation de précurseurs non volatils, souvent peu toxiques et bon marché. Cela permet à la fois d'élargir considérablement la nature des dépôts et de faire ainsi de nombreuses combinaisons pour obtenir soit des métaux, soit des semi-conducteurs, soit des matériaux diélectriques. Le contrôle de la stœchiométrie est réalisé par simple pesée. Le mélange des précurseurs est obtenu par dissolution dans un fluide supercritique. Enfin, des

précurseurs thermiquement instables peuvent être utilisés dans la mesure où des fluides à basses coordonnées critiques peuvent être choisis.

Mentionnons à ce propos l'élaboration de couches minces de cuivre (0,05 à 5 μm) présentant un bon état de surface et des propriétés d'adhésion acceptables [60]. L'hexafluoroacétylacétonate de cuivre ($\text{Cu}(\text{hfa})_2$) est dissous dans une solution supercritique de C_2F_6 ($T=27^\circ\text{C}$; $T_c=17^\circ\text{C}$; $P=3,5 \text{ MPa}$; $P_c=3,04 \text{ MPa}$). Dans la cellule de réaction est placé un substrat de silice, chauffé à l'aide d'une résistance, à une température de l'ordre de 600-800°C. Le fluide est laissé ainsi en contact avec le substrat pendant une dizaine de minutes puis le solvant est éliminé. La composition chimique et la stœchiométrie des films sont déterminées à l'aide de la spectroscopie Auger. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des films d'une grande pureté puisque des traces d'oxygène et de carbone sont détectées. L'oxygène provient de la décomposition du précurseur, alors que le carbone présent surtout en surface, provient sans doute d'une précipitation (due à la détente en fin de procédé) des molécules de précurseurs décomposés.

Plus récemment, une nouvelle méthode de dépôt de couches minces a été développée [61]. Dans un premier temps le précurseur du matériau à déposer est dissous dans un fluide (supercritique ou non). Le solvant est ensuite porté dans des conditions supercritiques puis mis en contact avec le substrat. Un additif est dissous dans cette solution pour initier une réaction chimique (par exemple une réduction du précurseur). Le matériau est alors déposé sur le substrat. Ainsi, du platine ou du palladium ont pu être déposés. Dans le cas du platine, une réduction du diméthyl(cyclooctadiène) de platine (II) (CODPtMe_2) par de l'hydrogène est réalisée dans du CO_2 supercritique. CODPtMe_2 est dissous dans du CO_2 supercritique à 80°C et 15,5 MPa. Cette solution est laissée pendant deux heures en contact avec un substrat de silice. Un excès de H_2 est ajouté pour réduire le précurseur, ce qui provoque la précipitation du platine sur le substrat. Des couches de 1,3 μm d'épaisseur, sans contamination par les ligands du précurseur sont ainsi obtenues. Cette méthode peut être également étendue à des dépôts dans des solides poreux.

3.2.6 SYNTHÈSE DE COMPOSÉS DÉFINIS

W. Kobos *et al.* ont utilisé l'ammoniac supercritique pour élaborer de nouveaux semi-conducteurs quaternaires à base de sulfure d'antimoine (KAg_2SbS_4 et $\text{RbAg}_2\text{SbS}_4$) [62]. Le

mélange stœchiométrique K_2S_4 , K_2CO_3 , Ag, Sb_2S_3 (pour l'élaboration de KAg_2SbS_4) ou K_2S_4 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Sb_2S_3 (pour l'élaboration de $RbAg_2SbS_4$) est laissé pendant 4 jours dans de l'ammoniac supercritique à 160°C et 22 MPa. Des cristaux, de très bonne qualité, sont obtenus grâce aux propriétés de transport spécifiques des fluides supercritiques. En se basant sur ce protocole expérimental, d'autres nouveaux composés peuvent être obtenus. Ainsi, la réaction de NH_4F avec AlN ou InN dans de l'ammoniac supercritique à 400°C conduit à la formation des phases $AlF_3(NH_3)_2$ et $InF_2(NH_2)(NH_3)$ [63].

Le composé $FeOF_{1-x}(OH)_x.nH_2O$ ($x < 0,2$, $n < 0,4$) à structure ouverte, de type hollandite, a été préparé à partir de NH_4FeF_3 en milieu CO_2 supercritique [64]. Le fer de NH_4FeF_3 est oxydé par H_2O_2 en solution dans H_2O et $EtOH$, le tout étant dissous dans du CO_2 porté à la pression de 20 MPa et à la température de 200°C. Il faut noter que ce composé $FeOF_{1-x}(OH)_x.nH_2O$ ($x < 0,2$, $n < 0,4$), préparé par voie supercritique, présente des raies de diffraction X plus fines que celles obtenues sur les composés préparés par voie liquide. Une étude complémentaire est en cours à ce jour.

3.2.7 SYNTHÈSE DANS DES MICELLES INVERSES

Les microémulsions inverses sont généralement des systèmes composés de fines gouttes de solutions aqueuses stabilisées par des surfactants et uniformément dispersées dans un fluide de faible polarité. La taille de ces gouttes est petite (3 à 20 nm) et dépend fortement

du rapport molaire $R = \frac{\text{eau}}{\text{surfactant}}$.

Dans la plupart des systèmes de microémulsions, il existe un rapport R_{limite} en dessous duquel les gouttes ne sont plus stabilisées. Chacune d'elles peut jouer le rôle d'un mini-réacteur, capable de travailler avec des espèces hydrophiles dans un environnement hydrophobe. Typiquement, les sels de départ sont dissous en grande quantité dans l'eau des micelles, qui jouent le rôle de nucléi. Ces dernières sont séparées les unes des autres par un environnement non-aqueux. Les ions contenus dans la micelle inverse peuvent être quantitativement réduits en particules ultrafines dans le cas où :

- la solubilité des ions n'est pas restreinte par des interactions avec le surfactant ;
- les agents de réduction ne réagissent pas avec d'autres composés, à l'exception des ions ;
- la vitesse de réaction n'est pas trop lente.

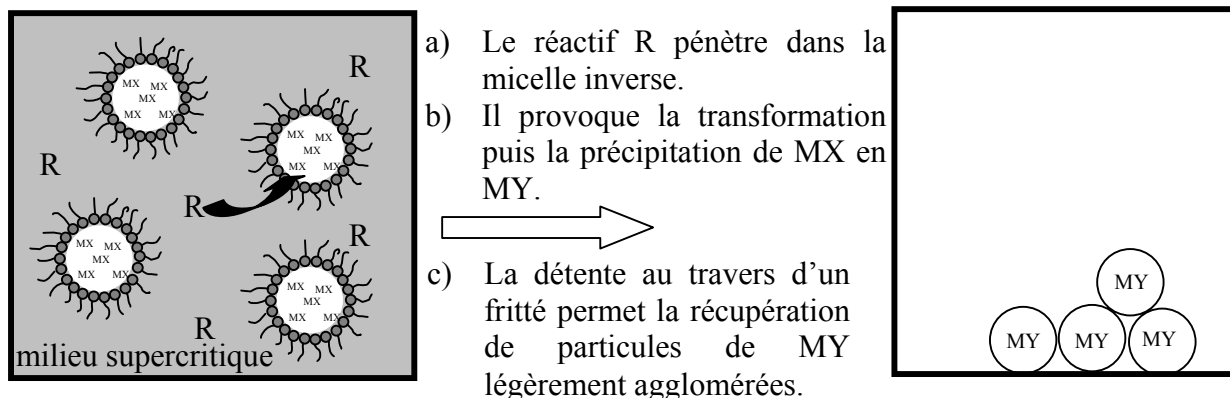


Figure 1.18 : Micelles inverses en milieu fluide supercritique.

Plus récemment, l'emploi de fluides supercritiques a permis d'augmenter les potentialités des systèmes micellaires (figure 1.18) [65, 66]. En effet, de tels systèmes peuvent à la fois combiner les propriétés des microémulsions inverses formées dans des liquides conventionnels et celles, caractéristiques, des fluides supercritiques :

- la diffusion des espèces réactives à travers le fluide est considérablement améliorée (les coefficients de diffusion sont 100 fois plus grands dans un fluide supercritique que dans un liquide alors que la viscosité est 100 fois plus faible), ce qui accroît les cinétiques des réactions limitées par la diffusion ;
- l'utilisation d'un fluide supercritique permet de stabiliser le système micellaire à des températures plus hautes que dans un liquide ce qui peut être intéressant d'un point de vue réactionnel ;
- la pression a une influence directe sur le rapport R. En effet, une augmentation de pression permet d'augmenter la valeur de R. Dans ce cas, la quantité d'eau contenue dans les micelles est augmentée. Par exemple, à 103°C et 10 MPa, le rapport maximal d'eau par rapport au surfactant AOT (bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium) pour un système micellaire inverse dans une phase continue de propane est de 4. Cette valeur atteint 12 à la même température et pour une pression de 30 MPa [67]. La solubilité des espèces dissoutes pourra être plus grande. De ce fait, les fluides supercritiques offrent la possibilité de contrôler la quantité de réactant nécessaire à la fabrication de poudre. La taille des particules pourra donc être contrôlée précisément ;

- le comportement particulier de la masse volumique des fluides supercritiques avec la pression offre des avantages supplémentaires. En effet, une légère baisse de la masse volumique permet de modifier la taille des micelles et même de les « décharger » et de récupérer le produit final, alors qu'une légère augmentation de la pression permet de reformer les micelles. Un contrôle aussi précis est difficile dans un liquide où le pH est généralement utilisé pour modifier les transitions de phases.

Par cette méthode, de fines particules sphériques de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont été obtenues [67]. Une solution aqueuse $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ est mélangée avec le surfactant AOT. Ce mélange, chauffé à 110°C , est pressurisé à 20 MPa avec du propane ($T_c=96,8^\circ\text{C}$; $P_c=4,2$ MPa). Après quelques minutes d'agitation apparaît une solution stable et limpide, contenant des micro-goutelettes d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution aqueuse. De l'ammoniac, qui présente une bonne solubilité dans le propane, est ensuite injecté. Quelques minutes plus tard, des particules $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipitent dans le réacteur. La poudre est recueillie sur un fritté avant la détente du fluide. Les particules sont faiblement agrégées et présentent une taille de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$. En faisant varier la concentration initiale en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, la taille des particules pourra être modulée.

3.2.8 SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE

La synthèse solvothermale est un terme générique utilisé pour toutes réactions sous pression et en température, sans positionnement précis autour du point critique du milieu réactionnel. De plus, le fluide qui est plus classiquement utilisé comme solvant de la réaction peut aussi être un réactif participant à l'élaboration du matériau. Nous limiterons notre présentation aux procédés de synthèse hydrothermale et aux procédés d'ammonosynthèse.

3.2.8.1 Synthèse hydrothermale

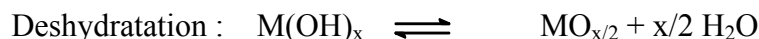
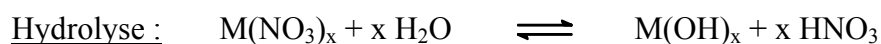
Le mot hydrothermal est employé pour des procédés mettant en jeu l'eau comme solvant majoritaire, sous pression et en température (généralement autour ou très largement au-dessus du point critique de l'eau : $T_c = 374,1^\circ\text{C}$; $P_c = 22,05$ MPa).

Les procédés de synthèse hydrothermale permettent l'élaboration de monocristaux de taille relativement importante. Dans ce cas, le matériau est d'abord dissous dans l'eau, soit subcritique, soit supercritique et le soluté est transporté par convection thermique vers une région plus froide de l'autoclave où il y a croissance du cristal. La durée de croissance est

modulée en fonction de la taille du monocristal désirée. L'un des avantages de ce procédé est de permettre l'élaboration de monocristaux inorganiques (oxydes, sulfures,...) à des températures beaucoup plus basses qu'avec des méthodes mettant en œuvre la fusion et la cristallisation de ces matériaux. De plus, dans certains cas, il est possible d'obtenir des formes cristallines stables à basse température (quartz α par exemple), synthèse difficile à réaliser par d'autres techniques.

Plus récemment, les procédés de synthèse hydrothermale ont été utilisés pour produire de fines poudres d'oxydes. Les propriétés singulières des fluides supercritiques (grande diffusivité, variation continue de la masse volumique avec la pression et/ou la température) permettent d'une part d'obtenir des temps de réaction très courts (généralement inférieurs à 2 minutes) et d'autre part, de contrôler la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules. Des phases chimiquement pures sont recueillies. Il faut cependant noter que ces réactions hydrothermales ne reposent pas uniquement sur le caractère supercritique du milieu. Elles mettent en œuvre des hautes pressions et températures pour contrôler les réactions chimiques.

Typiquement, dans le réacteur a lieu une réaction chimique de la forme :



Les paramètres déterminants pour le contrôle de la taille, de la forme et de la nature des particules sont la pression et la température, le pH de la solution, l'addition de minéraux dissous dans l'eau pour faciliter les réactions ou la solubilisation des précurseurs et la concentration initiale en précurseur.

Par rapport aux méthodes classiques de préparation des poudres (sol-gel, coprécipitation,...), les étapes contraignantes de broyage et de calcination sont évitées. Les poudres sont fines et présentent une grande pureté chimique. Elles ont des distributions en taille homogènes. Les vitesses de réactions sont élevées. De plus, des orientations cristallines spécifiques peuvent être stabilisées. En revanche, cette méthode met en jeu des pressions et des températures souvent élevées. De plus, il est nécessaire de filtrer la solution aqueuse pour récupérer la poudre. Enfin, les problèmes de corrosion des installations sont omniprésents.

Il a ainsi été possible d'élaborer de nombreuses poudres d'oxydes métalliques par synthèse hydrothermale [68]. Nous pouvons citer, par exemples les travaux de Arai et *al.* [69, 70, 71] qui ont synthétisé un grand nombre d'oxydes comme Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CeO_2 ,

ZrO₂, TiO₂, et BaO·6Fe₂O₃. Des solutions aqueuses de différents sels métalliques ont été traitées (400-500°C ; 30-35 MPa) pendant environ deux minutes et ont permis d'obtenir des poudres parfaitement cristallisées. Les particules ont des diamètres compris entre 5 et 600 nm avec une distribution en taille réduite.

Dans le cas de la synthèse d'AlOOH à partir de Al(NO₃)₃ [72, 73], les conditions de pression, de température et les concentrations initiales permettent d'accéder à différentes morphologies et tailles de particules. Pour des températures et concentrations faibles ([Al(NO₃)₃]=0,0059 mol/l ; T=350°C ; P=35 MPa) des particules en forme de feuillets, de structure rhomboédrique, sont obtenues. A haute température et forte concentration ([Al(NO₃)₃]=0,05 mol/l ; T=400°C ; P=40 MPa), les particules conservent leur forme de feuillets mais ont une structure hexagonale. Au-dessus du point critique (374,1°C ; 22,05 MPa) les particules récupérées ont une forme d'aiguilles, alors que pour des températures plus basses (300°C) les particules sont lamellaires et de forme sphérique. De plus, alors qu'en milieu liquide la pression et la température n'influent pas sur la taille des particules, en condition de synthèse hydrothermale la taille peut varier avec la pression et la température de 0,1 à 1,5 µm.

Les synthèses hydrothermales peuvent être couplées avec une étape de frittage réactif pour obtenir directement des matériaux denses à des températures généralement plus basses que celles classiquement utilisées. Ainsi de fines particules (20-30 nm) d'oxyde d'hafnium HfO₂ sont obtenues par synthèse hydrothermale en réacteur fermé (300-700°C ; 100 MPa) [74]. Si des températures plus élevées (≥ 900°C) sont mises en œuvre pendant 3 heures et à 100 MPa, un frittage est réalisé conduisant à un matériau dense. La densité augmente avec la température. La densité relative passe de 0,92 à 900°C à une densité de 0,98 à 1200°C [75]. Cette méthode permet également d'obtenir des céramiques denses de Cr₂O₃, LaCrO₃ et ZrO₂ [76, 77].

3.2.8.2 Ammonosynthèse

La deuxième grande famille de synthèse solvothermale concerne l'ammonosynthèse qui utilise de l'ammoniac sous haute température et haute pression pour élaborer des nitrures [78, 79]. Des cristaux de quelques micromètres de GaN, d'une très bonne qualité, sont ainsi obtenus en mettant au contact du gallium avec de l'ammoniac supercritique (550°C ; 100-

500 MPa) contenant de l'amide de lithium ou de potassium [80]. Ce dernier joue un rôle capital dans la croissance cristalline de GaN. Mais il existe d'autres voies pour obtenir des nitrures métalliques, basées sur la décomposition d'un précurseur [81, 82]. Nous pouvons citer la formation de la phase Cu_3N par décomposition de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]\text{NO}_3$ ($x=2-3$) dans de l'ammoniac supercritique ($350 < T < 580^\circ\text{C}$; $P=600$ MPa) [83].

4. CONCLUSION

En conclusion de cette première partie, il faut retenir que les **propriétés modulables** des fluides supercritiques sont particulièrement bien adaptées à l'étude générale des mécanismes de solvation. En effet, il est possible de faire varier la solubilité du milieu par simple modification de la pression et/ou de la température, conduisant ainsi à une modification de la couche de solvation en gardant tous les autres paramètres constants (interactions soluté-solvant,...). Ce résultat est très intéressant et il est à la base de nombreux procédés où la solubilité des solutés est un paramètre déterminant.

Par ailleurs, nous avons vu que ces milieux présentent une masse volumique ρ élevée pour des viscosités η relativement faibles. Ceci implique qu'ils présentent une viscosité cinématique ($\nu = \frac{\eta}{\rho}$) très faible comparée à celle des liquides ou des gaz. Cette caractéristique est très importante pour tout ce qui concerne le transfert de matière puisque la convection naturelle est inversement proportionnelle au carré de la viscosité cinématique.

L'objet de ce premier chapitre était de faire le point sur la synthèse et l'élaboration des matériaux par des transformations menées en milieu fluide supercritique. Au cours des vingt dernières années, l'élaboration des matériaux en milieux fluides supercritiques est apparue comme une **alternative** à de nombreuses méthodes classiques. Ces nouveaux procédés permettent d'obtenir une très large gamme de produits (organiques ou inorganiques) tout en présentant des avantages significatifs par rapport aux procédés déjà existants. Sans entrer dans chacun des domaines qui ont été traités ici, il faut rappeler que cet engouement repose en particulier sur la possibilité de travailler avec un milieu dont les **propriétés** (masse volumique, viscosité, diffusivité,...) sont **continûment ajustables par simples modulations de la température et/ou de la pression**. Ils sont donc particulièrement intéressants d'un point de vue fondamental pour étudier les mécanismes de synthèse et d'élaboration des matériaux. De plus, le contrôle de la qualité des matériaux obtenus (taille, distribution, morphologie, stoechiométrie) est de ce fait plus aisé. Il faut noter que le fluide le plus couramment utilisé est le **CO₂**. Sa non-toxicité, son faible coût et ses conditions d'utilisation peu contraignantes en font actuellement un solvant de tout premier choix.

La modélisation de ces milieux supercritiques n'a pas été abordée et nous mentionnerons simplement que l'hydrodynamique et les transferts de chaleur sont bien décrits avec des codes de calcul commerciaux lorsque nous nous éloignons du point critique ($T_c \pm 10^\circ\text{C}$; $P_c \pm 1 \text{ MPa}$). En revanche, un travail important doit être mené sur le développement d'outils permettant de prédire la solubilité des solutés mis en jeu et leur réactivité dans des milieux fluides supercritiques multicomposants.

- NOTES -

REFERENCES

- [1] F. Cansell, S. Rey, P. Beslin, Thermodynamic aspect of supercritical fluids processing : applications to polymers and wastes treatment, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **1998**, vol. 53, p71-98.
- [2] N.B. Vargaftik, Table on the thermophysical properties of liquids and gases, Hemisphere Publishing Corporation, London, **1975**.
- [3] Supercritical fluids-Fundamentals for application, Ed. E. Kiran, J.M.H. Sengers, Nato ASI Series, Serie E : Applied Sciences, Kluwer, Dordrecht, **1994**, vol. 273.
- [4] IUPAC, International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide, Pergamon Press, Oxford England, **1976**.
- [5] K. Stephan, K. Lucas, Viscosity of dense fluids, Plenum Press New-York, **1979**.
- [6] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The properties of gases and liquids, Mac Graw Hill, 3th edition, **1977**, p391.
- [7] C.A. Eckert, D.H. Ziger, K.P. Johnston, S. Kim, Solute partial molar volumes in supercritical fluids, *J. Phys. Chem.*, **1986**, vol. 90, p2738-2746.
- [8] J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.*, **1982**, vol. 86, p3016-3021.
- [9] N. Saïto, Y. Ikushima, T. Goto, Liquid/solid extraction of acetylacetonate chelates with supercritical carbon dioxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, vol.63, p1532-1534.
- [10] R. Rosset, P. Mourier, M. Claude, La chromatographie en phase dioxyde de carbone supercritique : mécanisme de rétention et efficacité, *Actual. Chim.*, **1986**, vol. 9, p17-34.
- [11] S. Castellani, Etudes des transferts de matière dans les procédés d'extraction par fluide supercritique, Th : Phys, Univ. Paris Nord, **1996**.
- [12] N.G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A.A. Clifford, M.D. Burford, C.M. Wai, Solubility of chelating agent and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide, *Talanta*, **1997**, vol. 44, p137-150.
- [13] N. Saito, Y. Ikushima, T. Goto, Liquid/solid extraction of acetylacetonates chelates with supercritical fluid carbon dioxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, vol. 63, p1532-1534.

- [14] C.A. Eckert, B.L. Knutson, Molecular charisma in supercritical fluids, *Fluid Phase Equilib.*, **1993**, vol. 83, p93-100.
- [15] S. Rey, F. Baudet, F. Cansell, in redaction.
- [16] D.W. Matson, R.D. Smith, Supercritical fluid technologies for ceramic-processing applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, vol. 72, n°6, p871-881.
- [17] P. Subra, P. Jestin, Powders elaboration in supercritical media : comparison with conventional routes, *Powder Technol.*, **1999**, vol. 103, p2-9.
- [18] R. Marr, T. Gamse, Use of supercritical fluids for different processes including new developments-a review, *Chem. Eng. Proc.*, **2000**, vol. 9, p19-28.
- [19] J.W. Tom, P.G. Debenedetti, Particles formation with supercritical fluids-a review, *J. Aerosol Sci.*, **1991**, vol. 22, n°5, p555-584.
- [20] M. Türk, Formation of small organic particles by RESS : experimental and theoretical investigations, *J. Supercrit. Fluids*, **1999**, vol. 15, p79-89.
- [21] R.S. Mohamed, P.G. Debenedetti, R.K. Prud'Homme, Effects on process conditions on crystals obtained from supercritical mixture, *AIChE J.*, **1989**, vol. 35, n°2, p325-328.
- [22] H. Ksibi, P. Subra, Influence of nozzle design on the nucleation conditions in the RESS process, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **1996**, vol. 10, n°2, p69-73.
- [23] J.I. Brand, D.R. Miller, Ceramics beam and thin film growth, *Thin Solid Films*, **1988**, vol. 166, p139-148.
- [24] D.W. Matson, J.L. Fulton, R.C. Petersen, R.D. Smith, Rapid expansion of supercritical fluid solutions : solute formation of powder, thin films and fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, vol. 26, p2298-2306.
- [25] D.W. Matson, J.C. Linehan, R.M. Bean, Ultrafine iron oxide powders generated using a flow-through hydrothermal process, *Mat. Lett.*, **1992**, vol. 14, p222-226.
- [26] B.M. Hybertson, B.N. Hansen, R.M. Barkley, R.E. Siervers, Deposition of palladium film by a novel supercritical fluid transport-chemical deposition process, *Mat. Res. Bull.*, **1991**, vol. 26, p1127-1133.
- [27] B.N. Hansen, B.M. Hybertson, R.M. Barkley, R.E. Siervers, Supercritical fluid transport-chemical deposition of films, *Chem. Mater.*, **1992**, vol. 4, p749-752.

- [28] V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, E.N. Antonov, D.A. Lemenovski, Supercritical fluid chemical deposition of thin InP films. A new approach and precursors, *Thin Solid Films*, **1996**, vol. 279, p66-69.
- [29] E. Reverchon, Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano- particles, *J. Supercrit. Fluids*, **1999**, vol. 15, p1-21.
- [30] S.D. Yeo, J.H. Choi, T.J. Lee, Crystal formation of BaCl₂ and NH₄Cl using a supercritical fluid antisolvent, *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, vol. 16, p235-246.
- [31] E. Reverchon, C. Celano, G. Della Porta, A. Di trolino, S. Pace, Supercritical antisolvent precipitation : a new technique for preparing submicronic yttrium powders to improve YBaCuO superconductors, *J. Mater. Res.*, **1998**, vol. 13, n°2, p284-289.
- [32] J. Thies, B.W. Müller, Size controlled production of biodegradable microparticles with supercritical gases, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **1998**, vol. 45, p67-74.
- [33] R. Ghaderi, P. Atursson, J. Carlfors, A new method for preparing biodegradable microparticles and entrapment of hydrocortisone in DL-PLG microparticles using supercritical fluids, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2000**, vol. 10, n°1, p1-9.
- [34] P. Sencar-Bozic, S. Srcic, Z. Knez, J. Kerc, Improvement of nifepidine dissolution characteristics using supercritical CO₂, *International Journal of Pharmaceutics*, **1997**, vol. 148, p123-130.
- [35] P.M. Gallagher, M.P. Coffey, V.J. Krukonis, Gas Anti-solvent recrystallization of RDX : formation of ultra-fine particles of a difficult-to-comminute explosive, *J. Supercrit. Fluids*, **1992**, vol. 5, p130-142.
- [36] C. Pommier, K. Chhor, J.F. Bocquet, The use of supercritical fluids as reaction medium for ceramic powder synthesis, *Silic. Ind.*, **1994**, vol. 3-4, p141-143.
- [37] J.F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier, A new TiO₂ film deposition process in a supercritical fluid, *Surf. Coat. Technol.*, **1994**, vol. 70, p73-78.
- [38] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommier, Syntheses of submicron TiO₂ powders in vapor, liquid and supercritical phases, a comparative study, *Mater. Chem. Phys.*, **1992**, vol. 32, p249-254.

- [39] M.E. Tadros, C.L.J. Adkins, E.M. Russick, M.P. Youngman, Synthesis of titanium dioxide particles in supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, **1996**, vol. 9, p172-176.
- [40] K.Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommier, Syntheses of submicron magnesium oxide powders, *Mater. Chem. Phys.*, **1995**, vol. 40, p63-68.
- [41] F. Lu, S. Chen, S. Peng, Ultrafine SnO₂ prepared by supercritical fluid drying technique (SCFDT) for gas sensors, *Catal. Today*, **1996**, vol. 30, p183-188.
- [42] D.Y. Lim, J.O. Kim, H.Y. Seok, S.O. Oh, Z. Nakagawa, Application of supercritical fluids for formation of ferroelectric fine powder, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **1993**, vol. 14A, p751-754.
- [43] J.F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier, Barium titanate powders synthesis from solvothermal reaction and supercritical treatment, *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, vol. 57, p273-280.
- [44] S. Yin, Y. Fujishiro, S. Uchida, T. Sato, Low temperature sintering and characterisation of ceria and yttria codoped zirconia/alumina composites crystallised in supercritical methanol, *Br. Ceram. Trans.*, **1998**, vol. 97, n°2, p55-60.
- [45] Allied Corporation, Preparation of metal powders, J.N. Armor, E.J. Carlson, Preparation of metal powders, United States, US n° 4615736, 7 octobre **1986**.
- [46] J.N. Armor, E.J. Carlson, G. Carrasquillo, Metallic aerogels : a novel synthesis of very fine copper powder, *Mater. Lett.*, **1986**, vol. 4, n°8-9, p373-376.
- [47] G.M. Pajonk, A short story of the preparation of aerogels and carbogels, *Sol-Gel Processing and Application*, Ed. Y.A. Attia, Plenum Press, New York, **1994**, p201-219.
- [48] P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus, Advances in production of transparent silica aerogels for window glazing, *Proceedings of the First International Symposium on Aerogels*, **1985**, p31-37.
- [49] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, **1989**, vol. 24, p3221-3227
- [50] D.A. Loy, E.M. Russick, S.A. Yamanaka, B.M. Baugher, Direct formation of aerogels by sol-gel polymerizations of alkoxysilanes in supercritical carbon dioxide, *Chem. Mater.*, **1997**, vol. 9, p2264-2268.

- [51] S. Yoda, Y. Tasaka, K. Uchida, A. Kawai, S. Ohshima, F. Ikasaki, TiO₂-impregnated SiO₂ aerogels by alcohol supercritical drying with zeolite, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, vol. 225, p105-110.
- [52] J.J. Watkins, T.J. McCarthy, Polymer/Metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂, *Chem. Mater.*, **1995**, vol. 7, n°11, p1991-1994.
- [53] Westinghouse Electric Corp., Catalyst preparation using supercritical solvent, D.F. McLaughlin, M.C. Skriba, United States, US n° 4916108, 10 avril **1990**.
- [54] R.A. Wagner, V.J. Krukonis, Supercritical fluid applications in advanced materials processing, *Better Ceramics Chem.*, **1988**, vol. 3, p711-716.
- [55] A. Akgerman, B. Guzel, Natural fibers mordant dyeing from supercritical fluids, *Proceeding of the 5th Meeting on supercritical fluids*, Nice, France, T1, **1998**, p351-356.
- [56] C. Domingo, J. Garcia-Carmona, J. Llibre, R. Rodriguez-Clemente, Impregnation of porous support by solute diffusion from SC CO₂. A way of preparing controlled drug delivery systems, *Proceeding of the 6th Meeting on supercritical fluids Chemistry and Materials*, Nottingham, England, **1999**, p101-106.
- [57] J. Brasseur-Tilmant, K. Chhor, P. Jestin, C. Pommier, Ceramic membrane elaboration using supercritical fluid, *Mat. Res. Bull.*, **1999**, vol. 34, n°12/13, p2013-2025.
- [58] J. Brasseur-Tilmant, C. Pommier, K. Chhor, Synthesis of supported TiO₂ membranes using supercritical alcohol, *Mater. Chem.*, **2000**, vol. 64, p156-165.
- [59] T. Chartier, M. Ferrato, J.F. Baumard, Supercritical debinding of injection molded ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, vol. 78, p1787-1792
- [60] O.A. Louchev, V.K. Popov, E.N. Antonov, The morphological stability in the supercritical fluid chemical deposition of films near the critical point, *J. Cryst Growth*, **1995**, vol. 155, p276-285.
- [61] University of Massachussetts, Method of chemically depositing material onto a substrate, J.J. Watkins, T.J. McCarthy, United States, US n° 5789027, 4 août **1998**.
- [62] G.L. Schimek, W.T. Pennington, P.T. Wood, J.W. Kolis, Supercritical ammonia synthesis and characterization of four new alkali metal silver antimony sulfides : MAg₂SbS₄ and M₂AgSbS₄ (M = K, Rb), *J. Solid State Chem.*, **1996**, vol. 123, p277-284.

- [63] D.R. Ketchum, G.L. Chimek, W.T. Pennington, J.W. Kolis, Synthesis of new group III fluoride-ammonia adducts in supercritical ammonia : structure of $\text{AlF}_3(\text{NH}_3)_2$ and $\text{InF}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)$, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, vol. 294, p200-206.
- [64] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis, *J. Mater. Chem.*, **1999**, vol. 9, p67-75.
- [65] E.L.V. Goether, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, Opportunities for process intensification using reverse micelles in liquid and supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, vol. 54, p1589-1596.
- [66] Y. Ikushima, Z. Shervani, N. Saito, K. Hatakeda, O. Sato, T. Aizawa, M. Arai, Acceleration of chemical reaction by AOT micelles under supercritical conditions, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, vol. 54, p2859-2864.
- [67] D.W. Matson, J.L. Fulton, R.D. Smith, Formation of fine particles in supercritical fluid micelle systems, *Mater. Lett.*, **1987**, vol. 6, n°1-2, p31-33.
- [68] D. Chen, R. Xu, Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline γ - Fe_2O_3 particles, *J. Solid State Chem.*, **1998**, vol. 137, p185-190.
- [69] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, vol. 75, n°4, p1019-1022.
- [70] Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai, Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**, vol. 17, p1211-1213.
- [71] Y. Hakuta, T. Adschiri, T. Suzuki, T. Chida, K. Seino, K. Arai, Flow method for rapidly producing barium hexaferrite particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, vol. 81, n°9, p2461-2464.
- [72] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, vol. 75, n°9, p2615-2618.
- [73] Y. Hakuta, T. Adschiri, H. Hirakoso, K. Arai, Chemical equilibria and particle morphology of boehmite (AlOOH) in sub and supercritical water, *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, vol. 158-160, p733-742.

- [74] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, Preparation of fine monoclinic hafnia powders by hydrothermal oxidation, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, vol. 65, n°5, C-72.
- [75] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, Hydrothermal reaction-sintering of monoclinic HfO₂, *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, vol. 65, n°9, C-159-160.
- [76] M. Yoshimura, S. Somiya, Fabrication of dense, nonstabilized ZrO₂ ceramics by hydrothermal reaction sintering, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1980**, vol. 59, n°2, p246.
- [77] S. Hirano, S. Somiya, Hydrothermal reaction sintering of pure Cr₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, vol. 59, n°11-12, p534.
- [78] D.V. Baxter, M.H. Chisholm, G.J. Gama, V.F. Distasi, Molecular routes to metal carbides, nitrides, and oxides. 2. Studies of the ammonolysis of metal dialkylamides and hexamethyldisilylamides, *Chem. Mater.*, **1996**, vol. 8, p1222-1228.
- [79] C. Collado, G. Demazeau, B. Berdeu, A. Largeteau, J.C. Garcia, J.L. Guyaux, J. Massies, Nouvelle voie d'élaboration de GaN : la synthèse solvothermale, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.2, Série IIC, **1999**, p483-485.
- [80] R. Doradzijnski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, GaN synthesis by ammonothermal method, **1995**, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 88, p833-836.
- [81] H. Jacobs, C. Stuve, Hochdrücsynthese der η-phase im system Mn-N : Mn₃N₂, *J. Less-Comm. Met.*, **1984**, vol. 96, p323-329.
- [82] H. Jacobs, J. Bock, Einkristallzüchtung von γ'-Fe₄N in überkritischem ammoniak, *J. Less-Comm. Met.*, **1987**, vol. 134, p215-220.
- [83] U. Zachwieja, H. Jacobs, Ammonothermalsynthese von Küpferrnitrid, Cu₃N, *J. Less-Common Met.*, **1990**, vol. 161, p175-184.



Chapitre 2 :
Présentation
du
Procédé

1. INTRODUCTION	56
2. PRINCIPE GENERAL	56
3. MONTAGE EXPERIMENTAL	58
4. PRECURSEURS	61
4.1 ETUDE DE LA SOLUBILITE ET DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE Cu(acac) ₂ DANS NH ₃	62
4.2 ETUDE DE LA SOLUBILITE ET DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE Cu(acac) ₂ ET Cu(hfa) ₂ .H ₂ O DANS CO ₂	62
5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	64
6. CHAMPS D'APPLICATIONS	65
6.1 MILIEU NH ₃	65
6.2 MILIEU CO ₂ /ETHANOL	67
6.3 MILIEU CO ₂ /ETHANOL/H ₂ O ₂	69
7. CONCLUSION	71
REFERENCES	73

1. INTRODUCTION

Le but de ce travail de thèse est d'étudier une nouvelle voie d'élaboration de poudres en milieu fluide supercritique. Ce chapitre est donc dédié à la présentation du procédé que nous avons développé. Dans une première partie, nous détaillerons les différentes étapes qui mènent du précurseur au matériau final. Puis, nous aborderons la présentation du montage utilisé au cours de cette étude. Ensuite, nous mettrons l'accent sur le choix des précurseurs et des solvants mis en œuvre dans notre procédé. Enfin, la dernière partie permettra au lecteur de se familiariser avec cette nouvelle technique basée sur l'utilisation de fluides en condition supercritique. Trois exemples seront abordés afin de mettre en évidence les potentialités de ces fluides dans l'élaboration de matériaux inorganiques.

2. PRINCIPE GENERAL

Le procédé consiste, dans un premier temps, à solubiliser, dans une cellule pressurisée, une quantité connue de précurseur du matériau à élaborer. Tout au long de ce travail, le terme « précurseur » désigne le complexe métallique constitué d'une partie organique et du métal que nous souhaitons préparer. Dans un deuxième temps, le précurseur est décomposé en milieu fluide supercritique. Après détente et retour à l'ambiante, nous récupérons directement une poudre sèche.

Au cours du procédé, il y a déplacement dans l'espace des phases, en particulier de la phase liquide vers la phase gazeuse en passant par le domaine supercritique. Pour mieux comprendre ce cheminement considérons la figure 2.1.

- Au point ❶, une quantité connue de précurseur est placée dans une cellule haute pression qui est ensuite remplie par un volume déterminé de fluide en phase liquide. La solution (fluide + précurseur) est ensuite chauffée. Comme le système est fermé, cette augmentation de température s'accompagne d'une élévation de pression. Cette étape correspond à la solubilisation du précurseur.
- Au point ❷, la pression et la température sont supérieures aux coordonnées critiques du mélange et correspondent au domaine supercritique. Le système continue à être chauffé jusqu'à la température de décomposition du précurseur (point ❸). Cette décomposition entraîne l'apparition de particules métalliques qui vont ensuite évoluer dans le milieu fluide supercritique pour former un matériau (croissance, agglomération,...).

- Lorsque la réaction de décomposition est terminée, le système est détendu à température constante (point ④). Le retour à la température ambiante se fait sous une surpression du fluide utilisé, afin que la poudre obtenue ne refroidisse pas à l'air. A la fin, des particules sèches sans trace de solvant sont directement récupérées (point ⑤). Il n'y a donc plus d'étapes d'élimination du solvant, généralement coûteuses, rencontrées dans les procédés en voie liquide, pour récupérer les poudres.

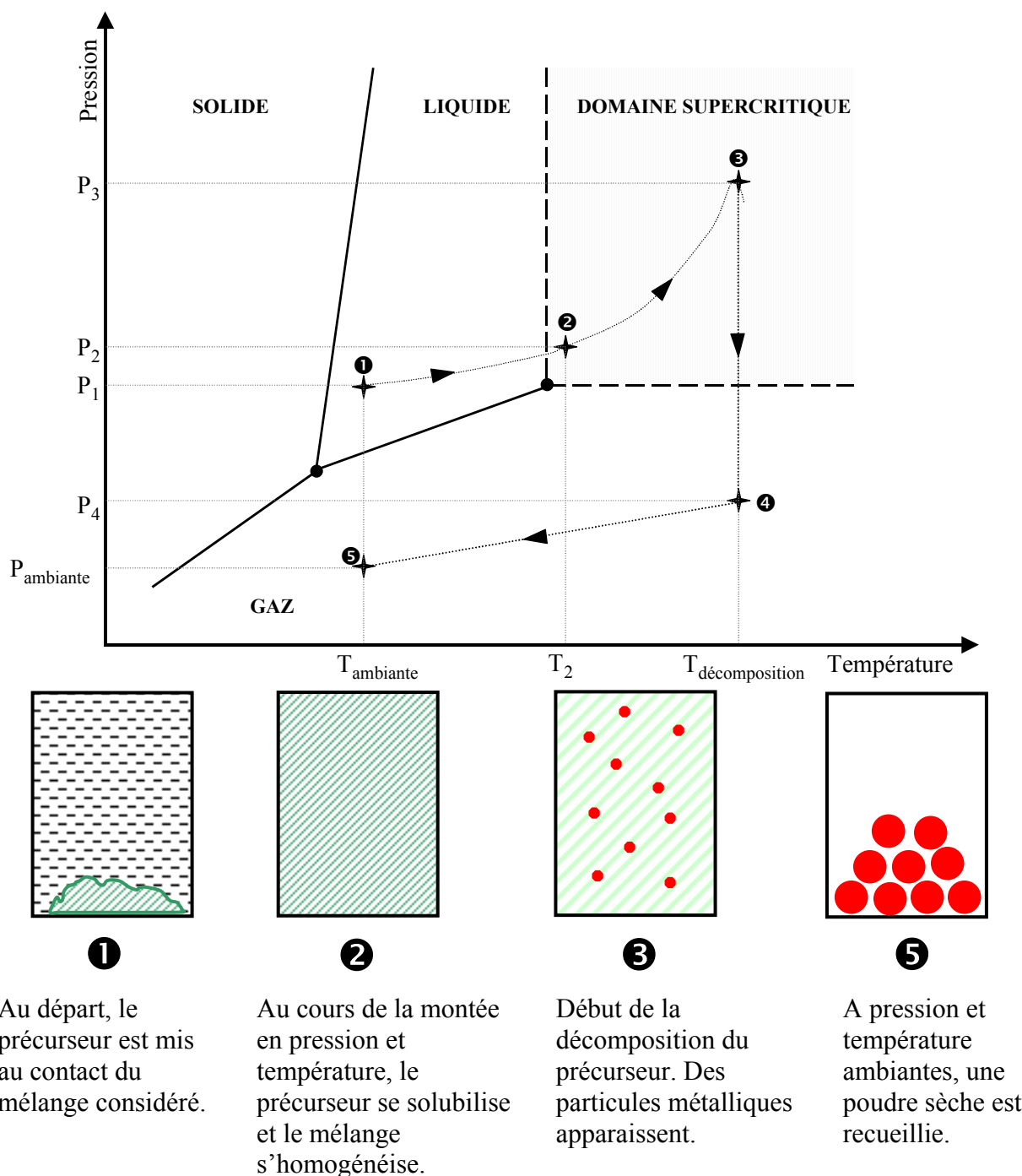


Figure 2.1 : Représentation des différentes étapes qui constituent notre procédé.

3. MONTAGE EXPERIMENTAL

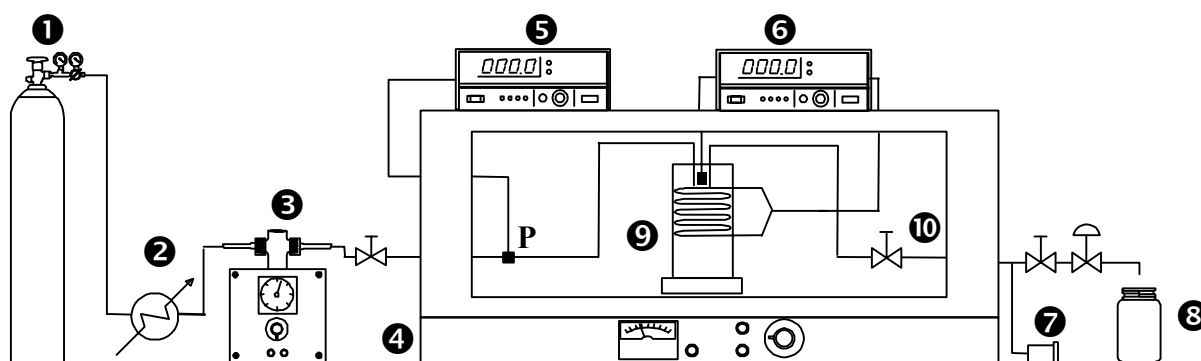


Figure 2.2 : Le montage expérimental : ①- source de solvant ; ②- réfrigérant ; ③- pompe haute pression ; ④- étuve ventilée ; ⑤- contrôleur de pression (mesurée en P) ; ⑥- contrôleur de température ; ⑦- disque de rupture ; ⑧- piège à solvant ; ⑨- cellule de décomposition ; ⑩- vanne.

La figure 2.2 représente le montage utilisé au cours de ce travail. Nous décrivons brièvement les différentes parties qui le constituent.

La source de solvant ① est constituée d'une bouteille de type tube-plongeur. Le plus souvent nous utiliserons du dioxyde de carbone (CO_2), de l'ammoniac (NH_3). Un cosolvant (éthanol, eau oxygénée) pourra également être ajouté. Le montage est alimenté en solvant à l'aide d'une pompe ③ de type chromatographie (Thermo Separation Products CM 3200 P/F). Pour éviter tout phénomène de cavitation au niveau des têtes de pompe, le solvant est refroidi (② système de refroidissement par recirculation d'eau HAAKE). Suivant l'expérience envisagée (utilisation d'un cosolvant ou non), nous utiliserons une pompe à simple ou à

double tête. Deux modes de fonctionnement pourront être envisagés dont les dénominations seront conservées tout au long de ce travail :

- un mode dit « FERME » (mode FERME) : le solvant et le précurseur sont introduits dès le départ dans le réacteur. Pendant toute la durée de la réaction, la vanne ⑩ est fermée. Elle est ouverte à la fin de l'expérience pour chasser le solvant et récupérer la poudre ;
- un mode dit « CONTINU » (mode CONTINU) : le précurseur est apporté tout au long de la réaction. Pour cela une solution de précurseur dans de l'éthanol est directement pompée et mélangée en continu avec le CO₂. Au niveau du montage, la vanne ⑩ est nécessairement ouverte pendant toute l'expérience.

Un capteur, placé au point P, mesure la pression qui est constante dans toute l'installation. La partie centrale du procédé se situe dans une étuve ventilée ④. Cette dernière permet de préchauffer l'installation. Le cœur du montage est constitué par une cellule haute pression ⑨. Suivant le type d'expériences envisagées, différentes cellules pourront être utilisées (figure 2.3) :

- des réacteurs en acier inoxydable (acier inox 316) de différents volumes dans lesquels sont effectuées les réactions de décomposition ;
- une cellule en acier inoxydable munie de deux faces en quartz. Elle permet de suivre *in situ*, par absorption UV-Visible, la réaction jusqu'à 200°C et 20 MPa ;
- une cellule constituée d'un tube en saphir. Elle offre la possibilité de contrôler l'évolution du milieu réactionnel (solubilisation, décomposition,...).

Dans le cas des réacteurs en acier inoxydable, ils sont munis d'une résistance chauffante externe pour atteindre plus rapidement la température de décomposition du précurseur. Le contrôle de la température se fait à l'aide de thermocouples de type K (Thermocoax) généralement placés dans l'étuve et dans le réacteur (⑥). La puissance de chauffe des différents éléments est assurée par des régulateurs de type Eurotherm. En sortie de montage, un disque de rupture ⑦ taré à 40 MPa assure le rôle de soupape de sécurité. Enfin, les parties organiques issues de la décomposition du précurseur sont piégées en sortie d'installation ⑧. Toutes les parties du montage sont connectées entre elles à l'aide de tubes haute pression en acier inoxydable de diamètre intérieur $\phi = 0,16$ cm.

Comme nous pourrons le voir, le montage peut facilement être adapté, selon l'expérience à effectuer.

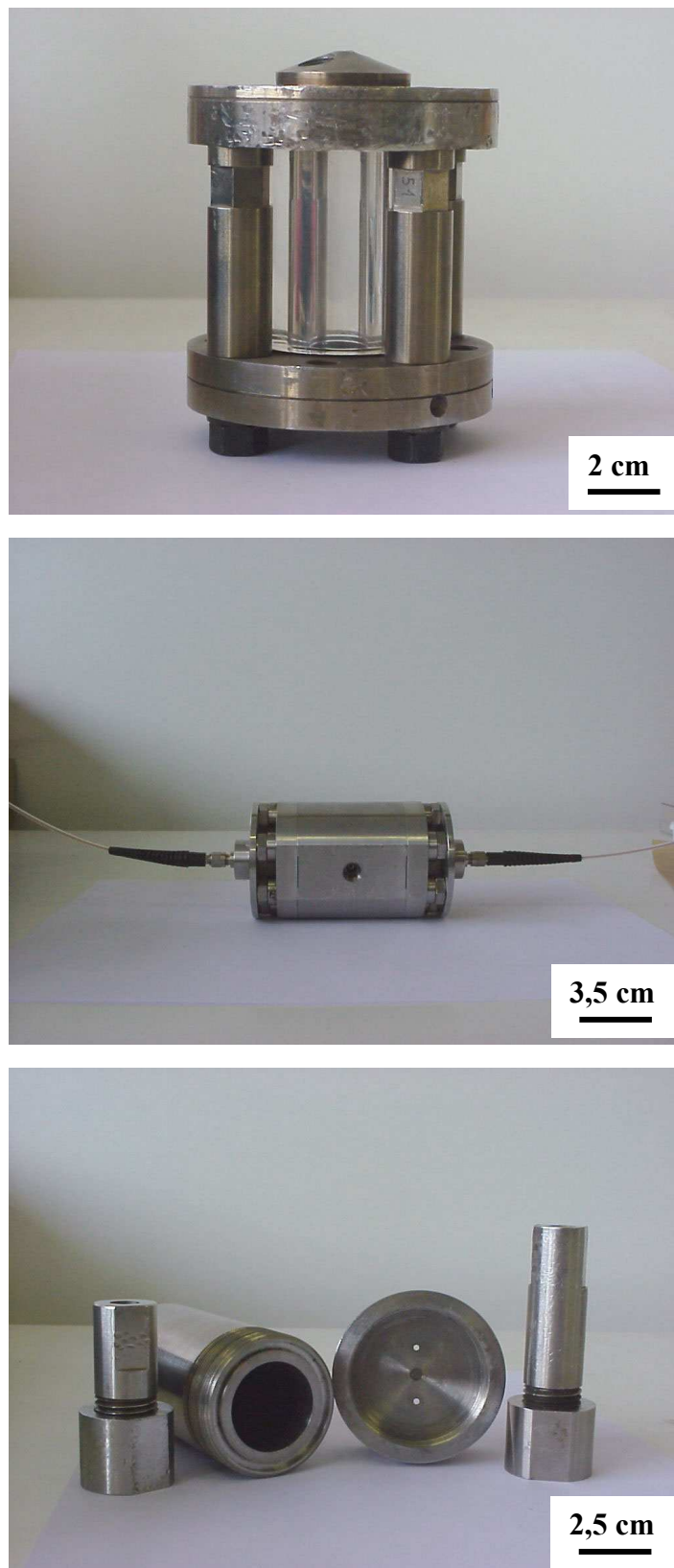


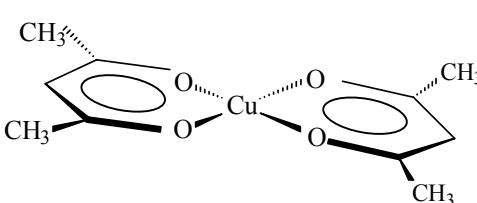
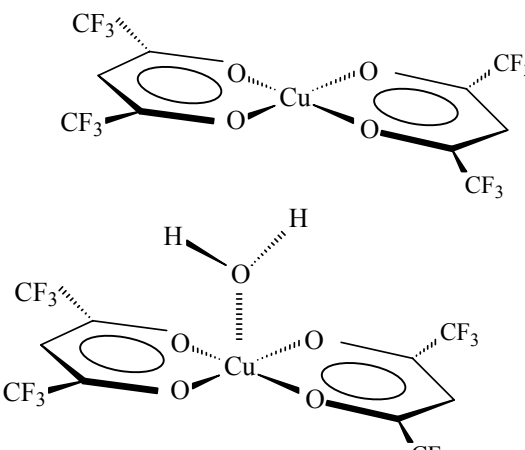
Figure 2.3 : Différents types de cellules utilisées. En haut : cellule à fenêtres saphir (volume interne : $8,8 \text{ cm}^3$) ; au milieu : cellule optique UV-Visible reliée au spectromètre (Varian Cary EN61010-1) par des fibres optiques (chemin optique : 1,08 cm) ; en bas : réacteurs de décomposition de différents volumes.

4. PRECURSEURS

Pour pouvoir être mis en œuvre dans notre procédé, les précurseurs doivent présenter une bonne solubilité dans les solvants habituels (CO_2 , NH_3) et par ailleurs leur décomposition ne doit pas entraîner de pollution des particules métalliques générées.

Les procédés classiques d'élaboration de métaux ou d'oxydes par CVD utilisent, avec succès, des précurseurs de la famille des acétylacétonates [1, 2, 3, 4]. Dans le cas du cuivre, deux composés commerciaux peuvent être envisagés : l'acétylacétonate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et son homologue fluoré l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre (II) hydraté ($\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Le tableau 2.1 rappelle certaines propriétés de ces deux composés. Ils sont constitués d'un atome central de cuivre entouré de deux groupements organiques [5]. Le cuivre est en coordinance 4 dans un plan carré d'oxygène. Dans le cas de la forme hydratée, la molécule d'eau place le cuivre en coordinance 5 dans une pyramide à base carrée d'oxygène.

Tableau 2.1 : Quelques propriétés relatives aux précurseurs utilisés.

	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{hfa})_2 / \text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formule moléculaire	$(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3)_2 \text{Cu}$	$(\text{CF}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CF}_3)_2 \text{Cu} / (\text{CF}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CF}_3)_2 \text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	261	477 / 495
Représentation		

Pour mettre en œuvre ces précurseurs dans notre procédé, il faut tout d'abord nous assurer de leur bonne solubilité dans les solvants supercritiques considérés, puis vérifier que les liaisons Cu-O sont bien rompues tout en préservant les édifices organiques afin d'éviter toute pollution du matériau final. A ce propos, Temple *et al.* [6] ont montré, dans le cas de procédés de type CVD, que des températures de décomposition trop élevées entraînaient une

pollution du cuivre par du carbone, du fluor et de l'oxygène. Enfin, pour que les réactions se produisent en milieu supercritique, les températures de décomposition devront être supérieures aux coordonnées critiques des fluides utilisés.

4.1 ETUDE DE LA SOLUBILITE ET DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE $\text{Cu}(\text{acac})_2$ DANS NH_3

Une étude préalable de Cansell *et al.* [7] a permis de déterminer la solubilité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans l'ammoniac liquide. A 90°C et 10 MPa, elle est de l'ordre de $5,8 \times 10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$. De plus, nous avons vérifié que $\text{Cu}(\text{acac})_2$ se décompose dans l'ammoniac supercritique ($T_c=132,4^\circ\text{C}$; $P_c=11,3 \text{ MPa}$) à partir de 190°C (paragraphe 6.1). La réaction de décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est donc parfaitement envisageable dans l'ammoniac supercritique, puisque d'une part la température de décomposition n'est pas trop élevée et d'autre part elle est supérieure à la température critique du solvant. De plus, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ présente une solubilité suffisante dans NH_3 pour pouvoir être mis en œuvre.

4.2 ETUDE DE LA SOLUBILITE ET DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DE $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ET $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ DANS CO_2

Comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, le CO_2 supercritique est très largement utilisé puisqu'il est non toxique, bon marché et abondant. C'est pourquoi il nous est apparu intéressant de pouvoir le mettre en œuvre dans notre procédé.

Tableau 2.2 : Comportement thermique des précurseurs étudiés. Entre parenthèses, les produits de décomposition obtenus [11]. (*) Deux mélanges CO_2 /éthanol ont été étudiés (composition molaire 85/15 et 75/25). Dans les deux cas, la température de décomposition est de 160°C .

	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{hfa})_2$
Etat solide (par DSC)	230°C (cuivre)	210°C (cuivre)
Ethanol liquide	200°C (cuivre)	135°C (cuivre)
CO_2 supercritique	200°C (cuivre)	230°C (cuivre)
$(\text{CO}_2 + \text{éthanol})$ supercritique*	-	160°C (cuivre)

De nombreuses données relatives à la solubilité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le CO_2 supercritique sont disponibles (figure 2.4) [8, 9]. Cependant ces valeurs restent faibles, quel que soit le domaine de température et de pression envisagé. Or, dans notre procédé, la phase de solubilisation est essentielle puisqu'elle va conditionner la quantité de matière disponible pour élaborer les particules. Il est donc intéressant d'avoir les solubilités les plus importantes possibles. Des mesures réalisées dans le CO_2 supercritique montrent que la solubilité de $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ est nettement plus élevée que celle de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [10]. Il apparaît également dans ces mêmes conditions que la forme monohydrate est sensiblement moins soluble que $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ (figure 2.4).

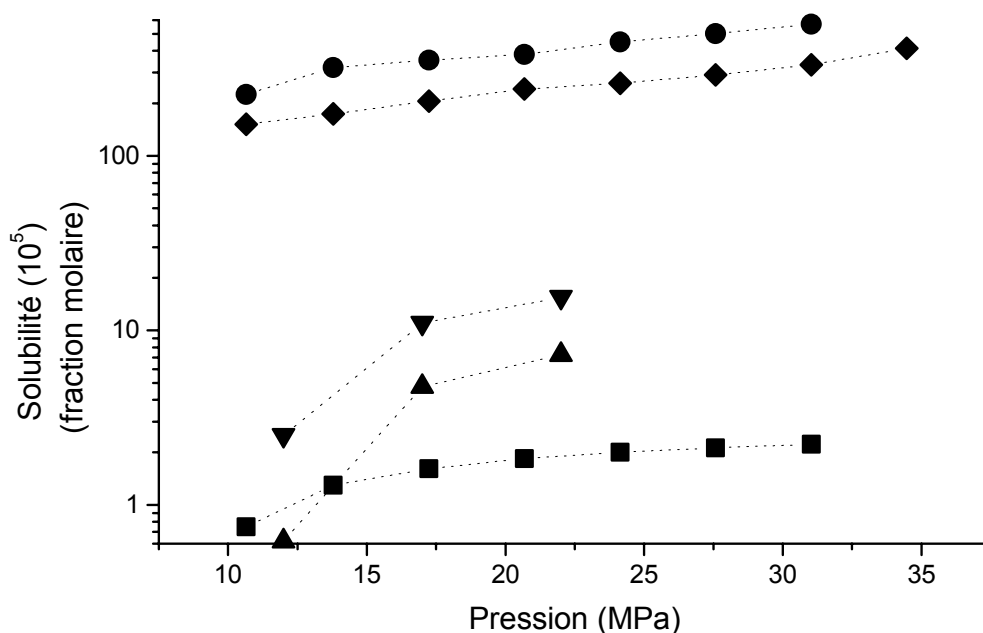


Figure 2.4 : Solubilité expérimentale (fraction molaire) de différents précurseurs dans CO_2 supercritique. (■) solubilité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 40°C [10]. (▲) solubilité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 150°C [11]. (▼) solubilité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 170°C [11]. (◆) solubilité de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 40°C [10]. (●) solubilité de $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ à 40°C [10]. La solubilité (fraction molaire) de $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ dans le CO_2 à 170°C et 12 MPa est supérieure à 10^{-1} [11].

De plus, Bocquet *et al.* [11] signalent que l'ajout d'éthanol (jusqu'à 25% molaire) permet d'abaisser les températures de décomposition d'une trentaine de degrés (tableau 2.2).

Afin de vérifier certains résultats issus de la littérature, la décomposition de $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ et $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été réalisée dans un mélange supercritique CO_2 /éthanol de composition molaire 80/20 (CO_2 /EtOH 80/20), cette décomposition étant suivie par absorption UV-Visible [12]. Pour cela, une cellule optique munie de faces de quartz est montée en sortie du réacteur dans lequel se produit la réaction. L'expérience se fait en mode CONTINU. Une solution de

précurseur dans de l'éthanol est donc directement pompée. Les détails de cette expérience sont présentés dans l'annexe 1 et l'étude cinétique sera reprise en détail dans le chapitre 3. En ce qui concerne la réaction de décomposition, nous avons obtenu les résultats suivants : dans la gamme de température 20°C-190°C, pour des temps de séjour courts (de l'ordre de 30 s), le spectre d'absorbance de la solution $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'évolue pas. De plus, aucune trace de cuivre n'est observée dans le réacteur. A partir de 195°C, l'absorbance diminue et des traces de cuivre apparaissent dans la cellule de décomposition. Nous vérifions bien que la température de décomposition du $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est supérieure à la température critique du mélange $\text{CO}_2/\text{éthanol}$ (80/20 molaire) (figure 2.5) [13].

La décomposition de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans un mélange CO_2/EtOH de composition molaire 80/20, peut donc être envisagée pour des températures de l'ordre de 200°C.

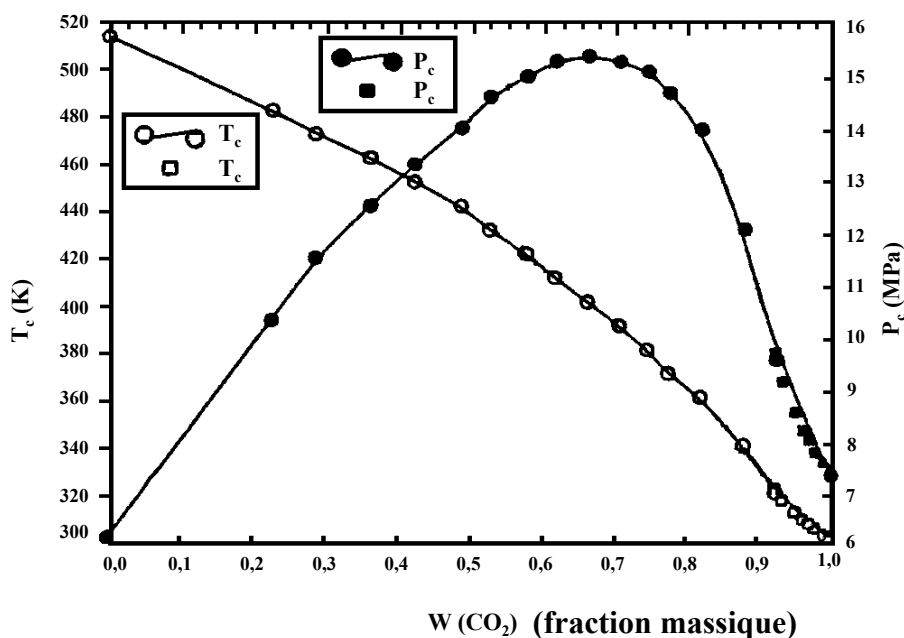


Figure 2.5: Température et pression critiques du mélange binaire CO_2 / éthanol [13].

5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Au cours de ce travail, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre :

- La nature des poudres est contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractomètre utilisé est constitué d'un goniomètre Phillips PW 1820 fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano θ -2 θ avec un monochromateur arrière (radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre).

Les acquisitions se font en continu (6°/min) sous une tension et une intensité de travail respectivement de 40kV et 40mA.

- La morphologie et la taille des particules sont déterminées par microscopie électronique. Suivant les dimensions des objets observés, deux techniques sont mises en œuvre :
 - dans la gamme 1-10 μm , un microscope électronique à balayage (MEB) (Jeol 840A Scanning microscope) est utilisé ;
 - dans la gamme 0,01-1 μm , un microscope électronique en transmission (MET) (Jeol 2000 FX) est utilisé.

6. CHAMPS D'APPLICATIONS

Le but de cette partie est de familiariser le lecteur à notre procédé d'élaboration de matériaux en milieu fluide supercritique [14]. Elle permet également d'attirer l'attention sur un paramètre important dans notre étude : le solvant. D'autres paramètres pertinents (température, viscosité, temps de séjour) seront abordés dans le chapitre suivant.

6.1 MILIEU NH_3

Dans cette expérience, 1 g de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est introduit dans une cellule haute pression. Elle est ensuite pressurisée sous 1,5 MPa de NH_3 . Dans un premier temps, le système est porté à une température de 130°C. Cette première étape a pour but de solubiliser le précurseur dans le fluide. Ensuite, la température de la cellule de décomposition est portée à 200°C, puis maintenue à cette température et à 17 MPa pendant une heure. A la fin, le système est partiellement dépressurisé puis le chauffage est arrêté. Le système revient à température ambiante sous une surpression de NH_3 .

Une poudre de couleur verte est récupérée. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre révèle la présence du nitrure Cu_3N et du cuivre (figure 2.6). L'intérêt de cette expérience est l'obtention d'un nitrure bien cristallisé à environ 200°C et 20 MPa. Ces température et pression sont nettement inférieures à celles relevées dans la littérature pour la nitruration de métaux (chapitre 1, paragraphe 3.2.8.2, [15, 16, 17]). En ce qui concerne les poudres obtenues, elles sont composées de particules dont la taille se situe autour de 300 nm (figure 2.7).

A ce jour, la formation de la phase Cu_3N n'est pas clairement explicitée. Nous pouvons considérer que la décomposition du précurseur dans le milieu supercritique libère des

particules métalliques extrêmement petites (<1 nm, voir chapitre 3). Elles présentent donc une grande surface ce qui entraîne une réactivité importante vis-à-vis du milieu. La réaction de nitruration avec le solvant est alors favorisée, ce qui permet l'obtention de la phase Cu_3N .

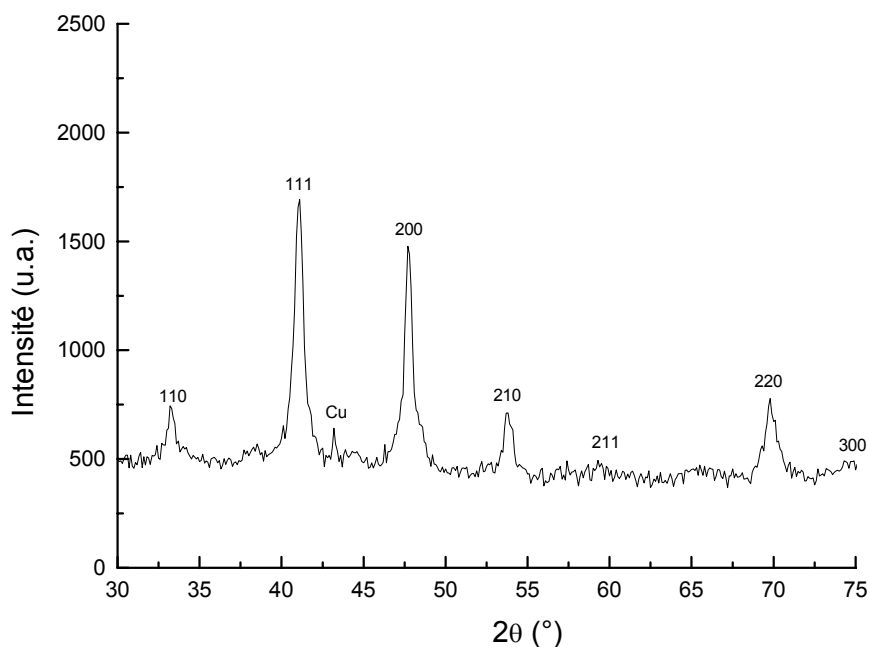


Figure 2.6 : Diffractogramme sur poudre. Indexation de la phase Cu_3N (fiche ASTM n°2-1156).

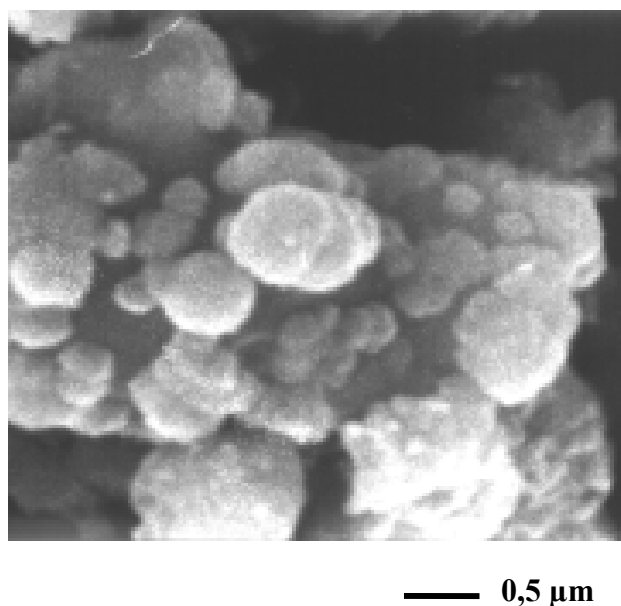


Figure 2.7 : Photographie MEB de la poudre Cu_3N obtenue par décomposition de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans NH_3 ($T = 200^\circ\text{C}$; $P = 17 \text{ MPa}$).

6.2 MILIEU CO₂/éthanol

Un deuxième milieu réactionnel a été utilisé : le mélange CO₂/éthanol dans les proportions molaires 80/20. Cette étude sera plus amplement détaillée dans le chapitre 3. Considérons tout de même l'expérience suivante : 1 g de précurseur Cu(hfa)₂.H₂O est mélangé à 4,5 cm³ d'éthanol dans une cellule haute pression. Nous introduisons ensuite 8 MPa de CO₂ à 20°C, ce qui permet d'avoir un mélange 80/20 molaire. Comme précédemment, le système est porté à 130°C, puis il est laissé 1 heure à 200°C et 20 MPa. Le système est refroidi sous une surpression de CO₂.

Une poudre de couleur orangée est alors récupérée. L'analyse de celle-ci, par diffraction des rayons X, révèle la présence majoritaire de cuivre métallique bien cristallisé (figure 2.8 et 2.9). Les caractéristiques de cette poudre seront présentées dans le chapitre suivant.

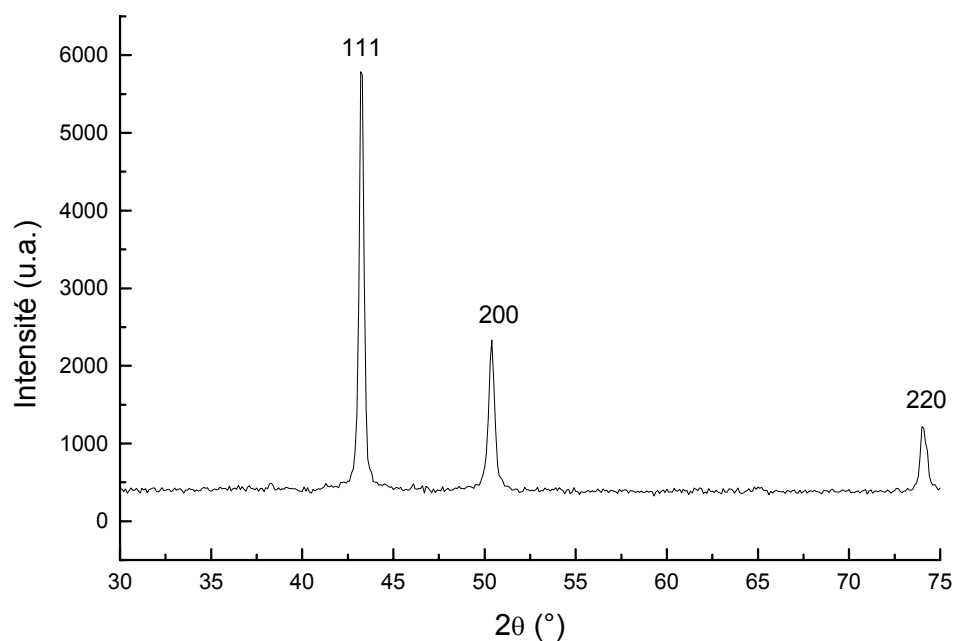
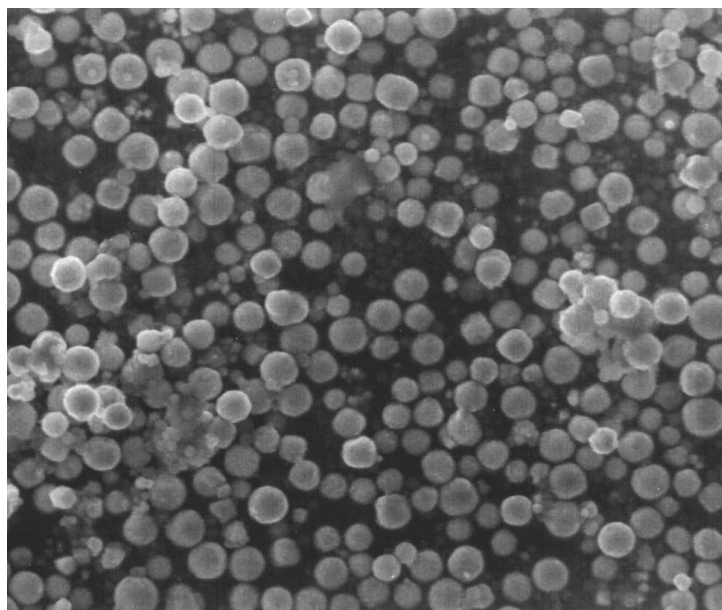


Figure 2.8 : Diffractogramme sur poudre. Indexation de la phase Cu (fiche ASTM n°4-0836).



— 5 μm

Figure 2.9 : Photographie MEB de la poudre de cuivre obtenue par décomposition de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans un mélange $\text{CO}_2/\text{éthanol}$ 80/20 ($T = 200^\circ\text{C}$; $P = 20 \text{ MPa}$).

6.3 MILIEU CO₂/éthanol/H₂O₂

Nous ajoutons au mélange précédemment décrit un oxydant puissant : l'eau oxygénée H₂O₂. Dans ce mélange, la quantité de H₂O₂ est suffisamment faible pour ne pas modifier les coordonnées critiques du mélange CO₂/EtOH 80/20.

Comme précédemment 1 g de Cu(hfa)₂.H₂O est dissous dans 4,5 cm³ d'éthanol et 0,5 cm³ de H₂O₂. 8 MPa de CO₂ sont introduits à 20°C. Après homogénéisation à 130°C, le système est maintenu 1 heure à 200°C et 20 MPa. Le retour à la température ambiante se fait sous une surpression de CO₂ et une poudre brune est récupérée. Une analyse par diffraction des rayons X sur cette poudre révèle la présence de la phase Cu₂O, bien cristallisée (figure 2.10). La poudre obtenue est très hétérogène en taille (figure 2.11).

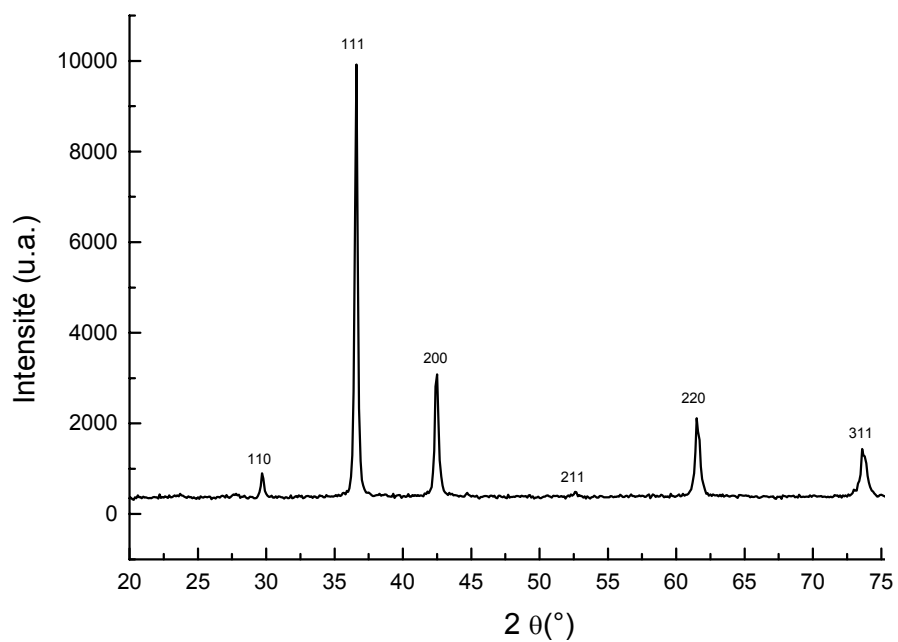
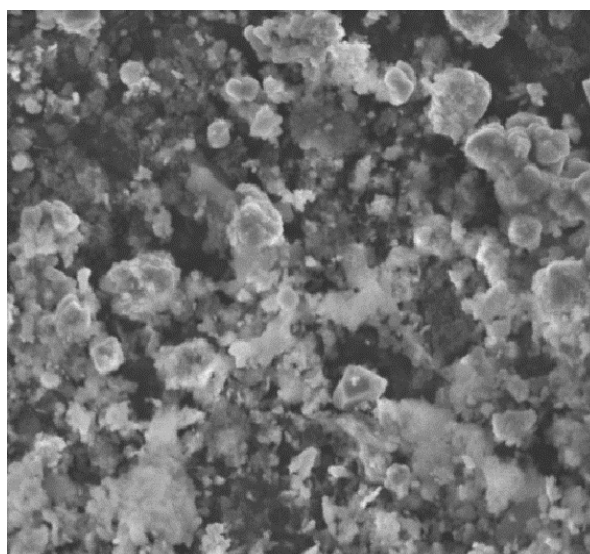


Figure 2.10 : Diffractogramme sur poudre. Indexation de la phase Cu₂O (fiche ASTM n°5-0667).



4 μm

Figure 2.11 : Photographie MEB de la poudre d'oxyde de cuivre Cu₂O obtenue par décomposition de Cu(hfa)₂.H₂O dans un mélange CO₂/éthanol/H₂O₂ (T = 200°C ; P = 20 MPa).

7. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de décrire le procédé d'élaboration de matériaux en milieu fluide supercritique. Celui-ci repose sur une étape de **solubilisation** d'un précurseur en milieu liquide, de sa **décomposition thermique** en milieu fluide supercritique puis de l'obtention d'une **poudre sèche**. Nos études préliminaires ont conforté le choix du précurseur **Cu(hfa)₂.H₂O** dissous dans un mélange **CO₂/éthanol de composition molaire 80/20** pour l'élaboration de cuivre métallique.

Nous avons montré sur trois exemples la richesse de ce procédé puisqu'à partir d'un même précurseur, un nitrure ou un métal ou un oxyde peuvent être obtenus. La nature du produit final dépend directement de la nature du fluide ou du mélange de fluides mis en œuvre. Il faut également préciser que l'obtention du **nitrure Cu₃N**, dans nos conditions expérimentales, est réalisée à des températures nettement plus basses que celles relevées classiquement dans la littérature.

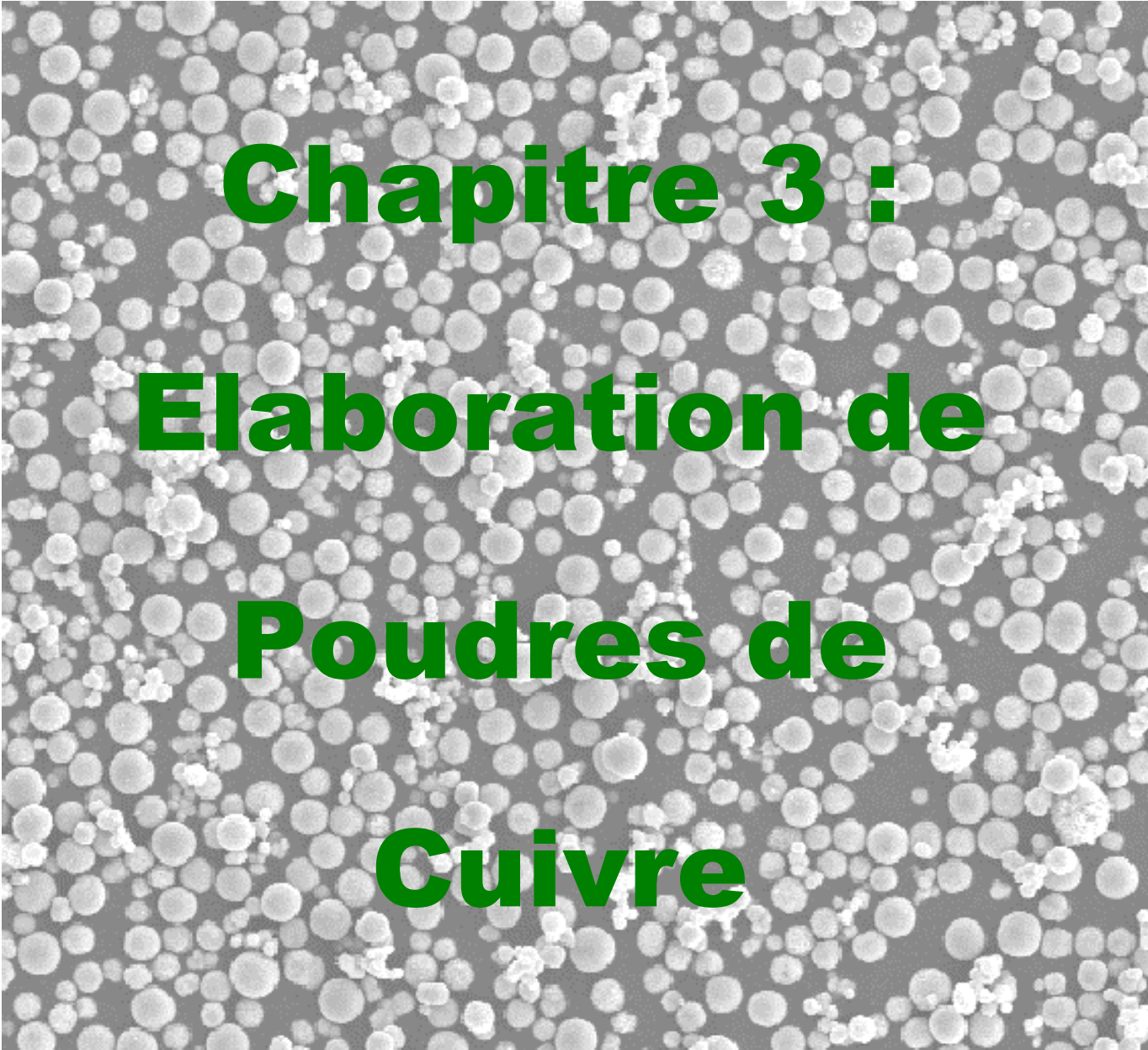
Dans la suite de ce travail, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'élaboration de poudres de cuivre à partir de la décomposition du précurseur **Cu(hfa)₂.H₂O** dans un mélange supercritique **CO₂/éthanol 80/20**.

- NOTES -

REFERENCES

- [1] M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, Chemical vapor deposition of metals : Part1. An overview of CVD processes, *Chem. Vap. Deposition*, **1995**, vol. 1, n°1, p8-23.
- [2] B. Markwalder, M. Wildner, D. Braichotte, H. van den Bergh, High-speed laser chemical vapor deposition of copper : a search for optimum conditions, *J. Appl. Phys.*, **1989**, vol. 65, n°6, p2470-2474.
- [3] W.G. Lai, Y. Xie, G.L. Griffin, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of copper thin films, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, vol. 38, n°11, p3499-3504.
- [4] D. Kim, R.H. Wentorf, W.N. Gill, Low pressure chemically vapor deposited copper films for advanced device metallization, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, vol. 140, n°11, p3273-3279.
- [5] P.C. Lebrun, W.D. Lyon, H.A. Kuska, Crystal structure of bis(2,4-pentandionato)copper(II), *J. Crystall. Spectr. Res.*, **1986**, vol. 16, n°6, p889-893.
- [6] D. Temple, A. Reisman, Chemical vapor deposition of copper from Copper (II) hexafluoroacetylacetonate, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, vol. 136, n°11, p3525-3529.
- [7] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis, *J. Mater. Chem.*, **1999**, vol. 9, p67-75.
- [8] N.G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A.A. Clifford, M.D. Burford, C.M. Wai, Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide, *Talanta*, **1997**, vol. 44, p137-150.
- [9] N. Saito, Y. Ikushima, T. Goto, Liquid/solid extraction of acetylacetonate chelates with supercritical carbon dioxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, vol. 63, p1532-1534.
- [10] A.F. Lagalante, B.N. Hansen, T.J. Bruno, R.E. Sievers, Solubilities of copper (II) and Chromium (III) β -diketonates in supercritical carbon dioxide, *Inorg. Chem.*, **1995**, vol. 34, p5781-5785.
- [11] R. M'Hamdi, J.F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier, Solubility and decomposition studies on metal chelate in supercritical fluids for ceramic precursor powder synthesis, *J. Supercrit. Fluids*, **1991**, vol. 4, p55-59.
- [12] 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. Supercrit. Fluids*, to be published.
- [13] H. Pöhler, E. Kiran, Volumetric properties of carbon dioxide + ethanol at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, vol. 42, p384-388.
- [14] V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, F. Weill, J. Etourneau, F. Cansell, Submicronic particles synthesis by a supercritical way, *High-Pressure Res.*, in Press.
- [15] R. Juza, H. Hahn, Kupfernitrid metallamide und metallnitride, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1939**, vol. 241, p172-178.
- [16] U. Zachwieja, H. Jacobs, Amonothermalsynthese von Kupfernitrid Cu_3N , *J. Less-Common Met.*, **1990**, vol. 161, p175-184.
- [17] D.V. Baxter, M.H. Chisholm, G.J. Gama, V.F. Distasi, A.L. Hector, I.P. Parkin, Molecular route to metal carbides, nitrides and oxides. 2. Studies of the amonolysis of metal dialkylamides and hexamethyldisilylamides, *Chem. Mater.*, **1996**, vol. 8, p1222-1228.

A scanning electron microscope (SEM) image showing a dense field of spherical copper powder particles of various sizes. The particles are light gray against a darker background, and their distribution is non-uniform, with some larger particles and many smaller ones.

Chapitre 3 : Elaboration de Poudres de Cuivre

1. INTRODUCTION	76
2. ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE Cu(hfa)₂.H₂O	76
3. ELABORATION DE PARTICULES	79
3.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PRECURSEUR.....	79
3.1.1 <i>Conditions expérimentales</i>	79
3.1.2 <i>Nature des poudres</i>	79
3.1.3 <i>Granulométrie et morphologie</i>	80
3.1.3.1 <i>Elaboration de particules sphériques</i>	84
3.1.3.2 <i>Elaboration de polyèdres</i>	87
3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	89
3.3 INFLUENCE DE LA VISCOSITE	91
3.3.1 <i>Protocole expérimental</i>	91
3.3.2 <i>Choix du polymère</i>	92
3.3.2.1 <i>Valeurs des viscosités</i>	93
3.3.2.2 <i>Polystyrène (PS)</i>	93
3.3.2.3 <i>Polydiméthylsiloxane (PDMS)</i>	94
3.3.2.4 <i>Discussion</i>	96
3.4 INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR	97
3.4.1 <i>Protocole et conditions expérimentales</i>	97
3.4.2 <i>Résultats et discussions</i>	98
3.5 DISCUSSION.....	103
3.5.1 <i>Rappel</i>	103
3.5.2 <i>Germination/croissance des particules de cuivre</i>	105
3.5.3 <i>Modélisation de la formation des particules de cuivre</i>	108
3.5.4 <i>Simulation numérique de la formation des particules de cuivre</i>	112
3.5.4.1 <i>Hypothèses</i>	112
3.5.4.2 <i>Influence du temps sur l'évolution de la taille des particules</i>	113
3.5.4.3 <i>Influence de la viscosité sur l'évolution de la taille des particules</i>	115
4. CONCLUSION	118
REFERENCES	120

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous abordons l'élaboration de particules de cuivre en milieu fluide supercritique. L'objectif de ce travail est de développer un procédé innovant, permettant de produire des poudres dont la granulométrie varie de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Dans la première partie, nous discuterons plus en détail le mode FERME présenté au chapitre précédent ; en particulier, l'influence de la concentration initiale en précurseur, de la température du réacteur et de la viscosité du milieu sur les caractéristiques des particules formées (granulométrie, morphologie,...). Nous verrons que ce mode est particulièrement adapté à la production de poudres homogènes microniques. Nous mettrons également en évidence une méthode originale permettant de contrôler la taille des particules en fonction de la viscosité du milieu.

Dans la deuxième partie, nous décrirons le mode CONTINU ; plus particulièrement l'influence du temps de séjour sur la granulométrie des poudres obtenues. Des temps de décomposition très courts permettront de stabiliser les particules au début de leur croissance et d'accéder ainsi à des tailles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Pour conclure ce chapitre, nous proposerons un modèle pour la formation des particules en milieu fluide supercritique. Nous expliciterons les différents mécanismes de croissance rencontrés suivant les conditions expérimentales. Cette étude s'achèvera par la présentation des résultats obtenus par une simulation numérique de la croissance des particules en milieu fluide supercritique et de leurs comparaisons avec nos résultats expérimentaux.

2. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dans ce paragraphe, nous présentons l'étude cinétique de la réaction de décomposition du $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ceci nous permettra de connaître la vitesse d'apport du cuivre dans notre réacteur en fonction du temps.

Pour réaliser cette étude, nous utilisons le montage décrit précédemment (figure 2.2) et une cellule d'absorption UV-Visible travaillant dans la gamme 20–250°C et 1–20 MPa [1]. Elle est placée en sortie du réacteur de décomposition. Un jeu de fibres optiques raccorde cette cellule à un spectromètre UV-Visible (Varian Cary EN61010-1). Ce montage permet de quantifier, en continu et *in situ*, la concentration en précurseur qui n'a pas réagi.

Les expériences consistent à pomper le mélange (CO₂/éthanol 80/20 + Cu(hfa)₂.H₂O) à différents débits, afin d'atteindre différents temps de séjour dans le réacteur. Au préalable, nous avons vérifié que, dans nos conditions expérimentales (200°C ; 16–18 MPa, réacteur cylindrique), l'écoulement dans la cellule de décomposition est un écoulement piston*. Dans ce cas, l'équation cinétique de la décomposition est de la forme $\ln(C) = \ln(C_{t=0}) - kt_s$ (1) où C est la concentration en précurseur à l'instant t qui est directement proportionnel à l'absorbance (loi de Beer Lambert), t_s le temps de séjour et k la constante de vitesse de la réaction. Nous présentons ici les principaux résultats obtenus (figure 3.1). *Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'annexe 1.*

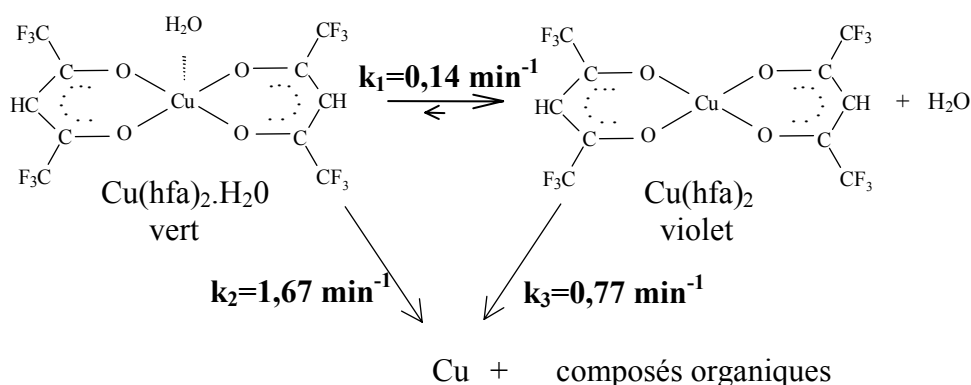


Figure 3.1 : Schéma réactionnel de la décomposition du précurseur Cu(hfa)₂.H₂O.

La décomposition de Cu(hfa)₂.H₂O se fait suivant deux voies. La première conduit directement à la formation du cuivre métallique (décomposition directe) et la seconde à la formation de l'espèce déshydratée (Cu(hfa)₂), qui se décompose ensuite en cuivre métallique

*Le mélange réactionnel est un **écoulement piston** lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toutes sections normales à l'écoulement. Elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré parallèlement au sens de l'écoulement. Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston est que toutes les particules entrées ensemble aient le même temps de séjour dans le réacteur.

(décomposition indirecte). C'est la réaction de décomposition directe qui est cinétiquement favorisée ($k_2 > k_1, k_3$).

L'équation cinétique de la décomposition directe est, d'après **(1)**, de la forme $C=C_{t=0} \times \exp(-k_2 t)$. La valeur de k_2 est $1,67 \text{ min}^{-1}$ (déterminée à 200°C et 18 MPa). A partir de cette équation, nous pouvons calculer le temps de « demi-vie » $t_{1/2}$ (temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale du précurseur est décomposée). Nous

obtenons :
$$t_{1/2} = k_2 \ln \left(\frac{C_{t=0}}{\frac{C_{t=0}}{2}} \right) = 70 \text{ s} .$$

Nous allons maintenant nous intéresser à l'élaboration de particules de cuivre en milieu CO_2 /éthanol supercritique.

3. ELABORATION DE PARTICULES

Nous allons travailler, dans un premier temps, en mode FERME. A l'aide d'un certain nombre de paramètres (concentration en $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, température de décomposition, viscosité du milieu), nous avons évalué les potentialités de cette méthode pour l'élaboration de poudres. L'influence de la pression, dans la gamme 0,1-30 MPa, ne joue pas un rôle significatif pour le type de réaction mise en jeu.

3.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PRECURSEUR

L'étude de ce paramètre est intéressante dans la mesure où la concentration initiale en précurseur contrôle directement la quantité de cuivre libérée au cours de la décomposition, ainsi que la durée de l'étape de décomposition.

3.1.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous rappelons brièvement les principales étapes et les conditions opératoires utilisées dans cette étude. Une masse connue et variable de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est mélangée au départ avec une quantité déterminée d'éthanol. A température ambiante, le CO_2 liquide est introduit afin d'obtenir un mélange CO_2/EtOH 80/20. Le système est ensuite chauffé à 200°C pendant une heure. Après retour à l'ambiante, les poudres sont recueillies puis analysées, principalement par diffraction des rayons X sur poudre et par observation en microscopie électronique à balayage (MEB). Les tableaux 3.1 et 3.2 rassemblent les conditions opératoires et les résultats obtenus. Il est à noter que la concentration est toujours exprimée en gramme de précurseur par gramme de solvant ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.1.2 NATURE DES POUDRES

Les diffractogrammes des poudres obtenues caractérisent la présence du cuivre cristallisé (figure 3.2). Cependant, dès que ces échantillons sont manipulés « à l'air », ils ont tendance à s'oxyder [2, 3]. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour les échantillons élaborés avec de faibles concentrations initiales en précurseur. Ainsi, à la figure 3.3, nous

notons, à côté des raies fines du cuivre, la présence de raies diffuses attribuées à la phase Cu_2O . Nous discuterons plus en détail l'origine de cette oxydation dans le paragraphe 3.2.

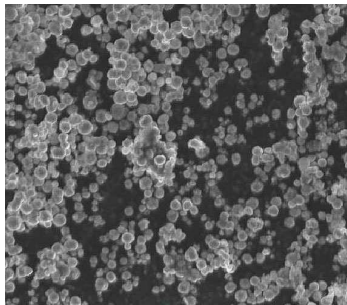
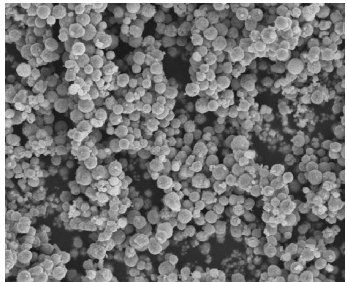
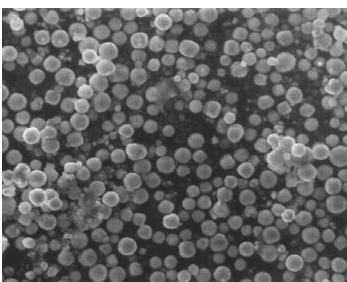
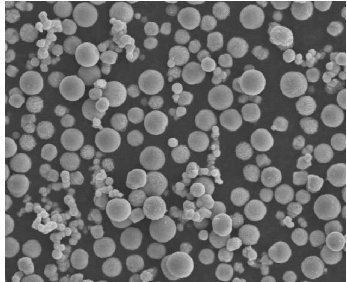
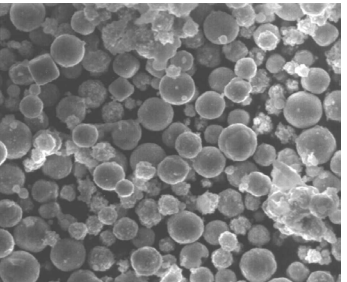
Tableau 3.1 : Conditions expérimentales. La nature des produits obtenus est caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre (d = diffractogramme ; g = Guinier).

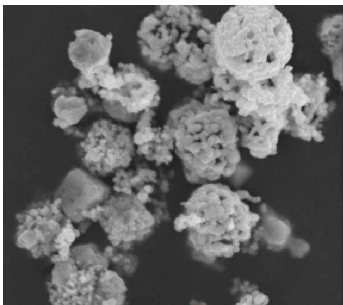
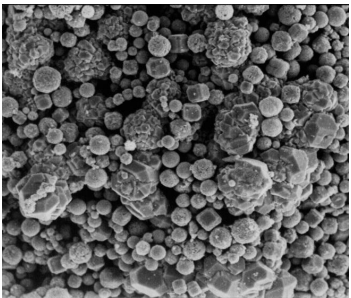
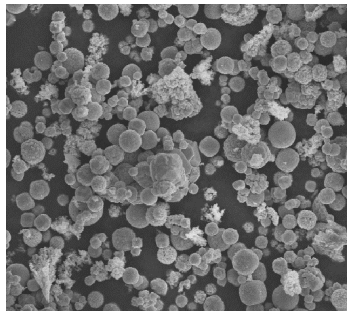
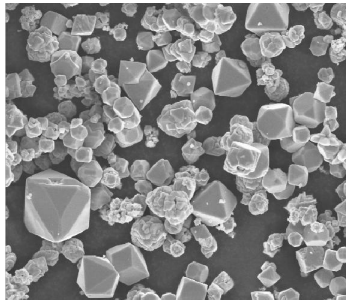
Expérience	$[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ initiale ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	P (MPa) / T ($^{\circ}\text{C}$)	Nature
1	4×10^{-3}	21,4 / 200	$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}^{(g)}$
2	$8,4 \times 10^{-3}$	21,8 / 200	$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}^{(g)}$
3	10^{-2}	19,6 / 200	$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}^{(g)}$
4	$3,1 \times 10^{-2}$	19,9 / 200	$\text{Cu} + \text{traces } \text{Cu}_2\text{O}^{(d)}$
5	$4,1 \times 10^{-2}$	19,1 / 200	$\text{Cu} + \text{traces } \text{Cu}_2\text{O}^{(d)}$
6	$5,1 \times 10^{-2}$	17,4 / 200	$\text{Cu}^{(d)}$
7	10^{-1}	19,9 / 200	$\text{Cu}^{(d)}$
8	2×10^{-1}	18,5 / 200	$\text{Cu}^{(d)}$
9	$4,2 \times 10^{-1}$	19,8 / 200	$\text{Cu}^{(d)}$

3.1.3 GRANULOMETRIE ET MORPHOLOGIE

Le tableau 3.2 présente des photographies MEB des poudres recueillies. En fonction de la masse initiale de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, deux grandes familles de particules peuvent être observées. Pour de faibles concentrations ($4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} - 4,1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), les poudres sont constituées de particules sphériques. Pour des concentrations plus importantes ($5,1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} - 4,2 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), une deuxième population, composée de polyèdres, apparaît. Etudions plus en détail ces deux domaines.

Tableau 3.2 : Influence de la concentration initiale en $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur la morphologie et la granulométrie des poudres.

Expérience	Morphologie	Diamètre moyen (écart-type)	Nombre de particules analysées	Photographie MEB
1 ($4 \times 10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$)	Dans cette première partie, un seul type de particules observées : particules sphériques. Elles résultent de l'agrégation de cristaux de toute petite taille	$\phi_{\text{moy}} = 0,89 \mu\text{m}$ ($0,31 \mu\text{m}$)	323	 10 μm
2 ($8,4 \times 10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$)		$\phi_{\text{moy}} = 0,96 \mu\text{m}$ ($0,38 \mu\text{m}$)	487	 10 μm
3 (10^{-2} g.g^{-1})		$\phi_{\text{moy}} = 1,27 \mu\text{m}$ ($0,59 \mu\text{m}$)	417	 10 μm
4 ($3,1 \times 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$)		$\phi_{\text{moy}} = 1,57 \mu\text{m}$ ($0,72 \mu\text{m}$)	522	 10 μm
5 ($4,1 \times 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$)		$\phi_{\text{moy}} = 2,87 \mu\text{m}$ ($0,85 \mu\text{m}$)	184	 10 μm

Expérience	Morphologie	Diamètre moyen (écart-type)	Nombre de particules analysées	Photographie MEB
6 ($5,1 \times 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$)	Apparition des premières particules sphériques « rugueuses ».	-	-	 3 μm
7 (10^{-1} g.g^{-1})	Deux populations coexistent : particules sphériques et polyèdres.	-	-	 10 μm
8 ($2 \times 10^{-1} \text{ g.g}^{-1}$)	La première tend à disparaître au profit de la deuxième.	-	-	 20 μm
9 ($4,2 \times 10^{-1} \text{ g.g}^{-1}$)	Il n'y a plus de particules sphériques. En revanche de nouveaux types de polyèdres font leur apparition.	-	-	 20 μm

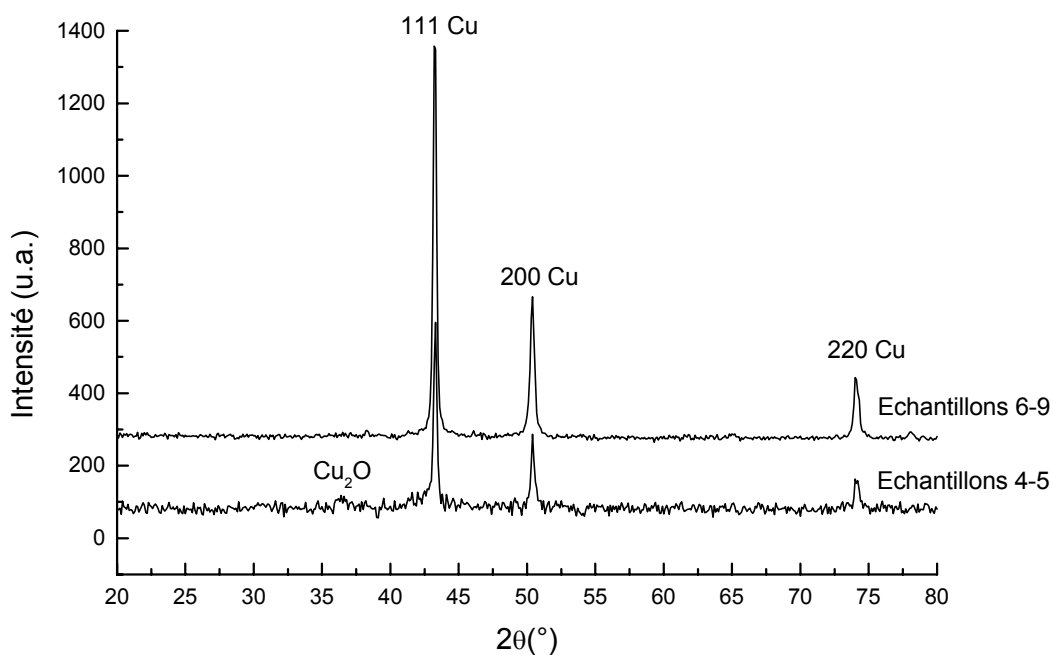


Figure 3.2 : Diffractogrammes sur poudre effectués sur les échantillons 4 à 9. Mise en évidence de la phase cuivre (fiche JCPDS n°4-0836). Nous pouvons noter la présence de la phase Cu_2O dans les échantillons 4 et 5.

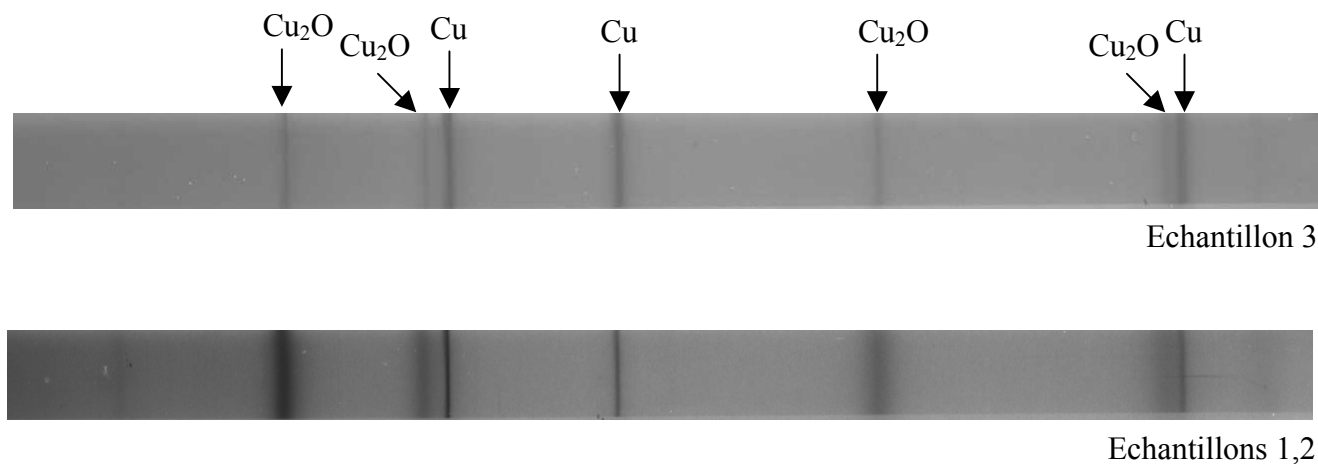


Figure 3.3 : Guiniers obtenus sur les échantillons 1 à 3. En plus de la phase cuivre, l'oxyde Cu_2O est présent.

3.1.3.1 Elaboration de particules sphériques

Les particules, obtenues pour des concentrations en $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comprises entre $4 \times 10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$ et $4,1 \times 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$, sont de formes sphériques. Aux faibles grossissements, elles apparaissent lisses. Cependant, une étude plus approfondie de leur surface révèle la présence de particules de dimension plus petite ($< 100 \text{ nm}$) parfaitement agrégées en sphères (figure 3.4). Tout se passe comme si la décomposition de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ induisait la formation de nanoparticules métalliques qui s'agrégeraient directement pour former des structures plus grosses. Cette hypothèse sera discutée au paragraphe 3.5. Cette organisation nanostructurée peut expliquer, en partie, la sensibilité de nos poudres à l'oxygène.

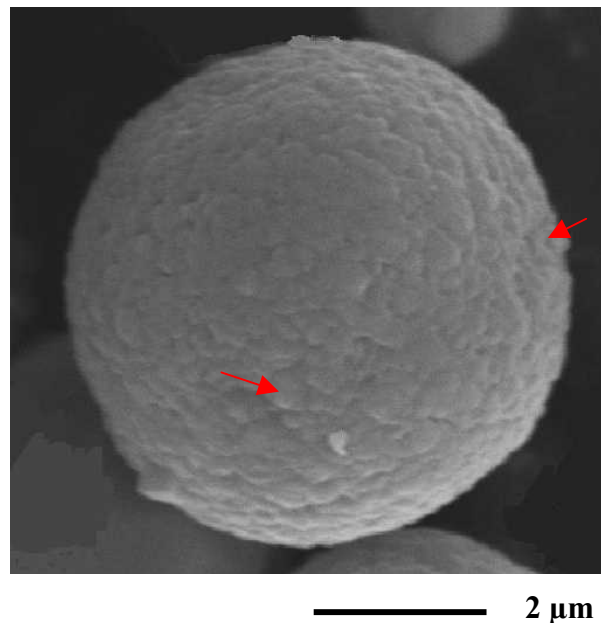


Figure 3.4 : Cas de milieux faiblement concentrés : Particule de cuivre résultant de l'agrégation de cristallites. Les flèches rouges mettent en évidence la nanostructure (expérience 5).

Les figures 3.5 et 3.6 représentent respectivement l'évolution du diamètre moyen et de la distribution en taille des échantillons en fonction de la concentration initiale en précurseur. *Les valeurs sont obtenues par un comptage manuel sur différents clichés MEB afin d'avoir une représentation statistique de nos échantillons.* Nous constatons que le diamètre moyen diminue avec la concentration initiale en $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cependant, si celle-ci est significative pour les concentrations moyennes ($3 \times 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$ – $4,1 \times 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$), elle devient de plus en plus

faible pour les milieux dilués. Il apparaît alors clairement que cette voie d'élaboration ne permet pas d'obtenir directement des nanoparticules en abaissant la concentration en précurseur. Nous nous apercevons également que la granulométrie des échantillons se resserre lorsque la concentration initiale en précurseur diminue.

Finalement, la mise en œuvre du mode FERME, pour de faibles concentrations en $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, conduit à la formation de poudres microniques, nanostructurées, relativement homogènes en taille (échantillons 1 et 2).

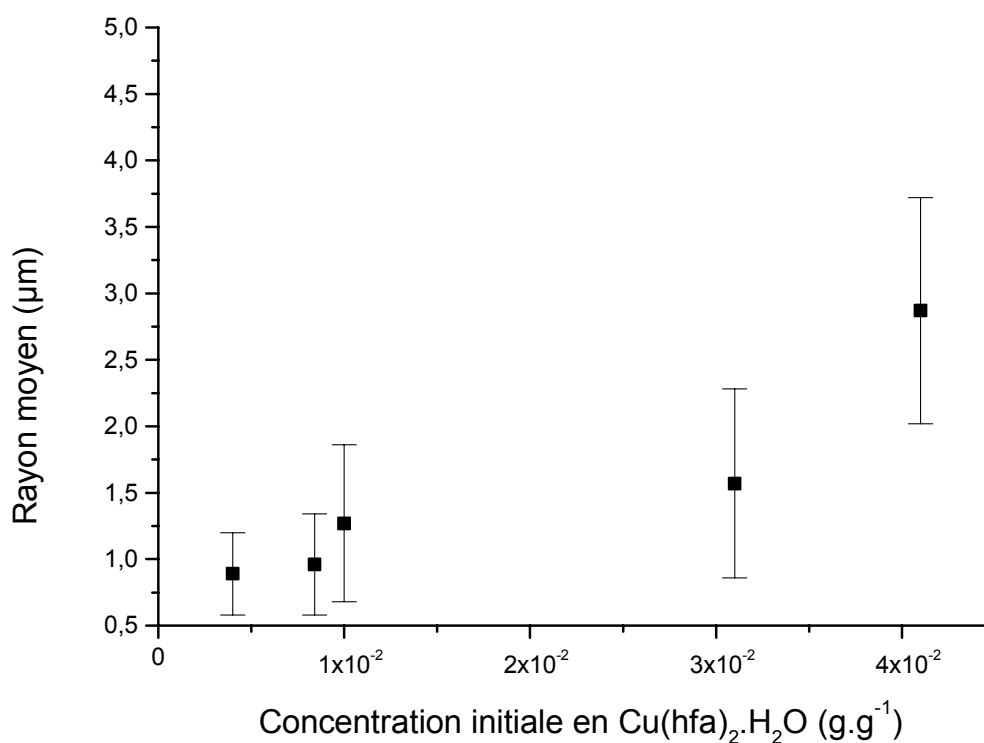


Figure 3.5 : Evolution du rayon moyen en fonction de la concentration initiale en $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

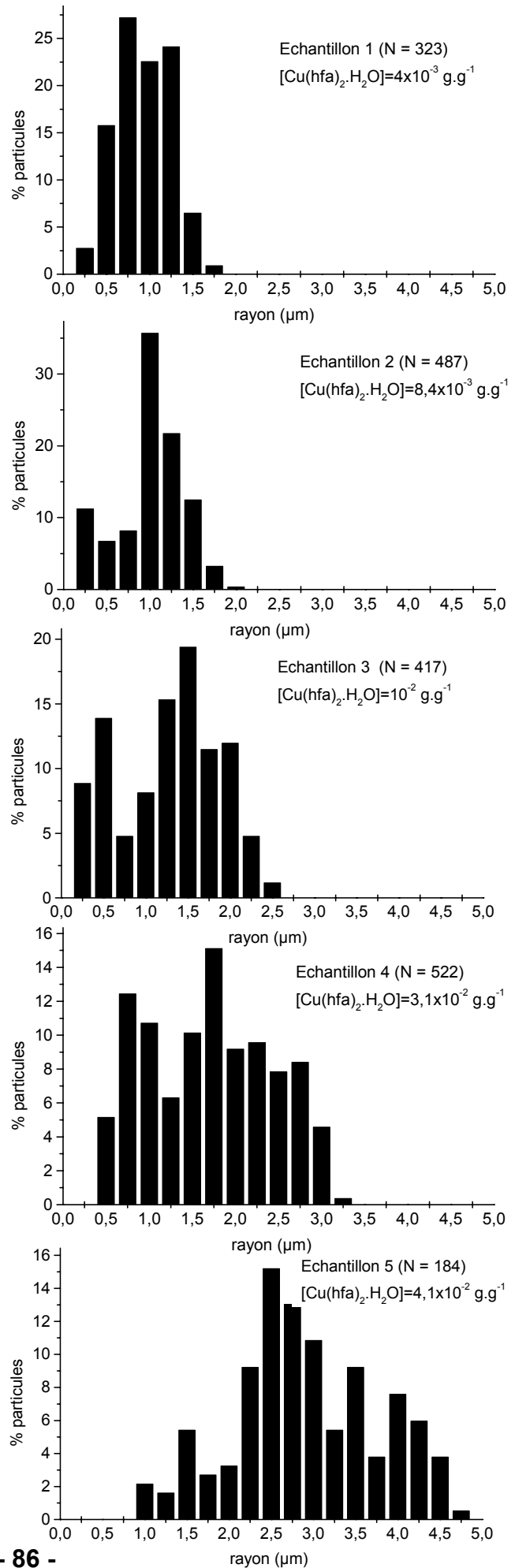


Figure 3.6 : Répartitions granulométriques obtenues sur les échantillons 1-5. Ces distributions sont obtenues par un comptage manuel des particules sur différents clichés MEB. N est le nombre de particules analysées.

3.1.3.2 Elaboration de polyèdres

Dans ce domaine de concentrations ($[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5,1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ à $4,2 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), la morphologie des particules obtenues est considérablement modifiée : une nouvelle population constituée de polyèdres apparaît.

Aux concentrations moyennes ($5,1 \times 10^{-2} - 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), les particules sphériques sont toujours présentes. Cependant leur surface est plus rugueuse, comme si elles résultaient de l'agrégation de particules plus grosses. Au fur et à mesure que la concentration augmente, les billes disparaissent totalement au profit d'agrégats, généralement sphériques, constitués de deux ou plusieurs cristaux submicroniques ($>100 \text{ nm}$) (figure 3.7).

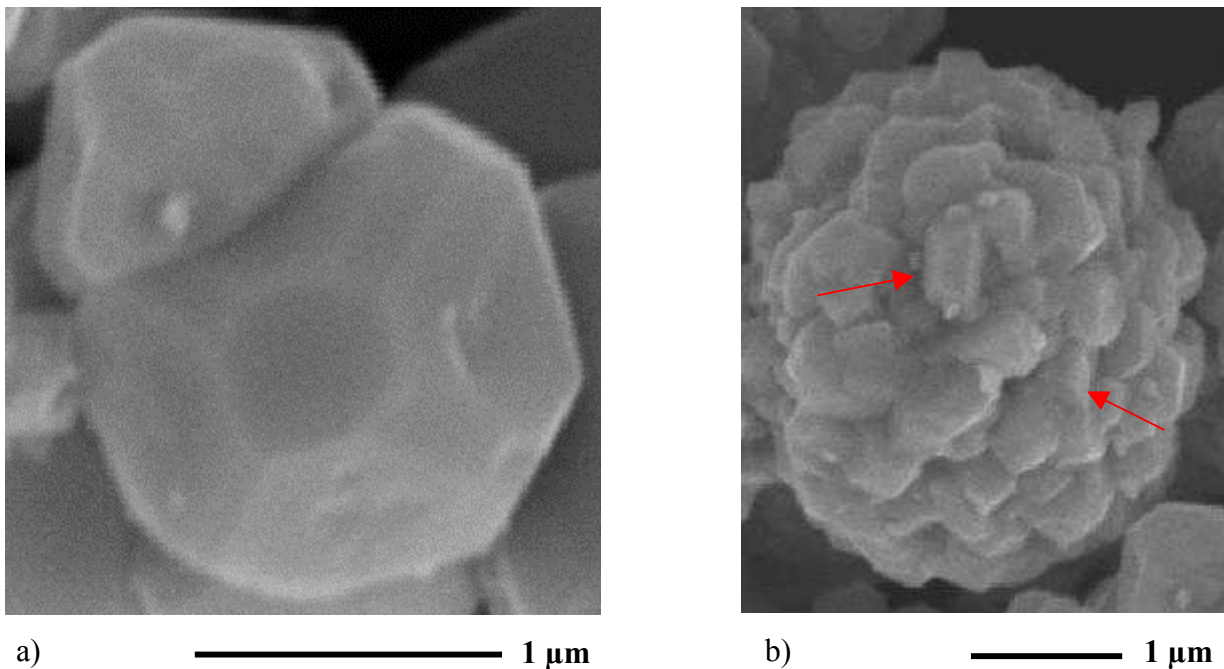


Figure 3.7 : Cas de milieux fortement concentrés : a) Deux polyèdres de cuivre qui ont continué à croître après agrégation (expérience n°9), b) Particule de cuivre résultant de l'agrégation de cristallites submicroniques (indiqués par les flèches rouges) (expérience n°8).

Certaines particules, qui n'ont pas été perturbées dans leur phase de croissance, présentent alors des formes géométriques classiquement rencontrées pour les composés de type cubique faces centrées (figure 3.8) [4]. Il est également intéressant de remarquer que certaines formes géométriques n'apparaissent qu'aux fortes concentrations (octaèdres uniquement dans les échantillons 9 et 10).

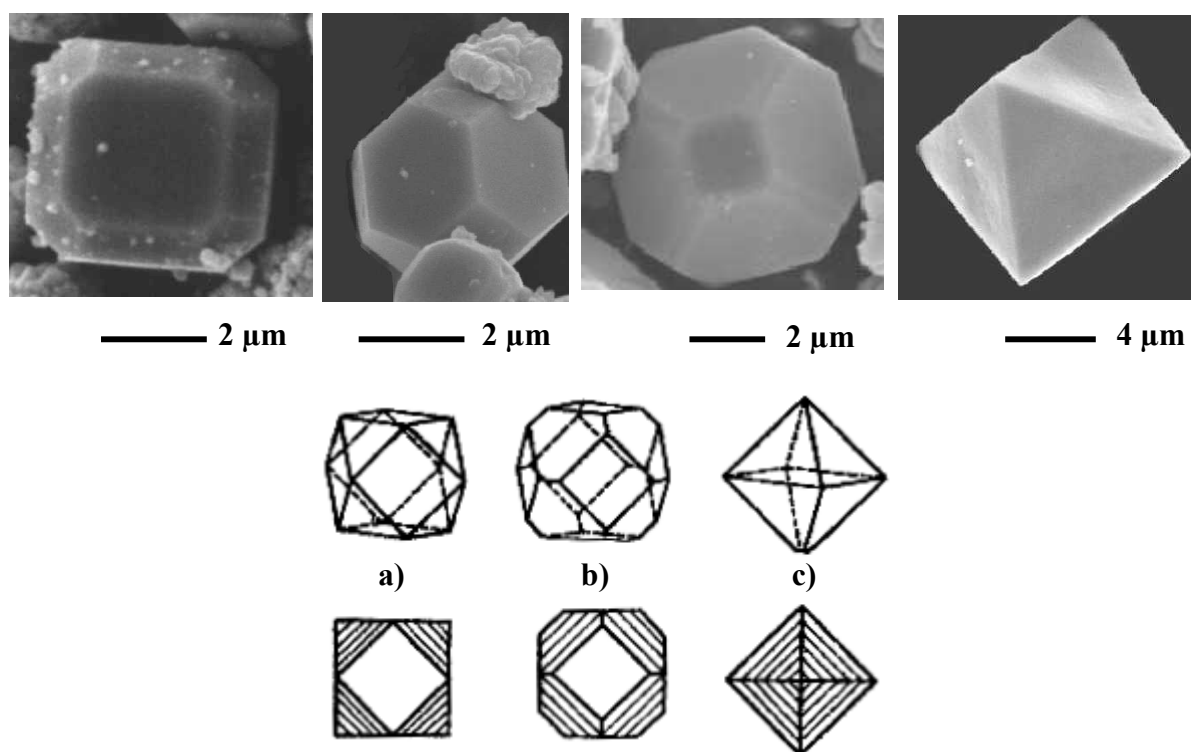


Figure 3.8 : Différents polyèdres rencontrés dans nos échantillons. Illustration d'octaèdres tronqués suivant l'axe $\{100\}$ et leur projection le long de l'axe $[001]$. (a) $R=0$, (b) $R=40$, (c) $R=50$ (où R est le degré de troncature). Les fines lignes parallèles représentent des franges d'épaisseurs [4].

Dans ce domaine de concentrations, les échantillons ne sont plus homogènes dans la mesure où différentes populations coexistent et évoluent. Il n'est donc pas possible de définir un diamètre moyen pour ces particules. Néanmoins, il apparaît clairement que l'augmentation de concentration en $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ favorise la formation de particules plus grosses. En cela ces poudres suivent bien l'évolution observée dans le premier domaine de concentrations.

3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'objectif est de montrer l'influence de la température de décomposition du précurseur sur les caractéristiques des poudres recueillies. Deux températures de décomposition ont été étudiées, 200°C et 300°C. Cependant, il faut préciser que, dans notre appareillage, le passage de 200 à 300°C nécessite une quinzaine de minutes. Dans ces conditions, la réaction de décomposition se fait entre 200°C et 300°C étant donnée la valeur de $t_{1/2}$, à 200°C, qui est de 70 s (calculée au paragraphe 2). Ces expériences vont donc prendre en compte l'influence du traitement thermique.

Nous reprenons l'expérience n°3 en fixant la température à 300°C. La figure 3.9 présente les produits obtenus à 200 et 300°C. Contrairement aux poudres habituellement recueillies, l'échantillon élaboré à 300°C forme des blocs, de couleur rouge brique.

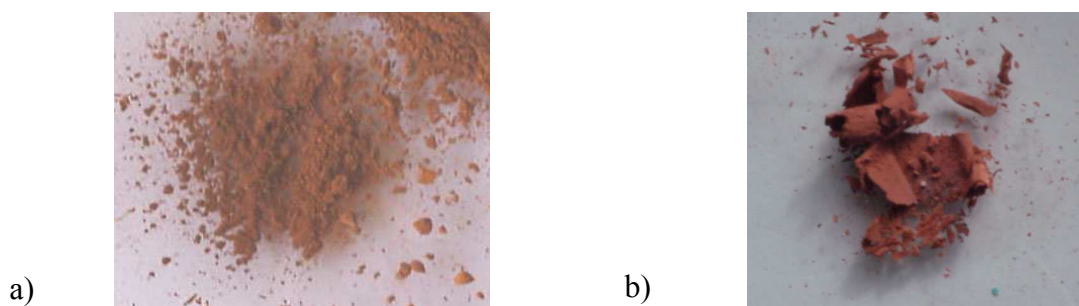


Figure 3.9 : Influence de la température : a) poudre obtenue après décomposition à 200°C, b) poudre obtenue après décomposition à 300°C.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre ne révèle que la présence du cuivre, aucune pollution due au carbone ou au fluor n'est détectée (figure 3.10).

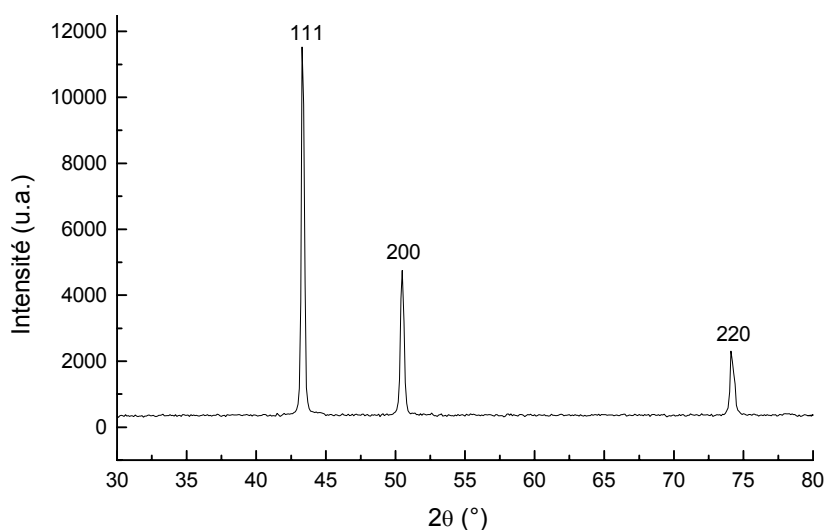


Figure 3.10 : Diffractogramme sur poudre obtenue par décomposition de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300°C. La phase cuivre est bien mise en évidence.

3.3 INFLUENCE DE LA VISCOSITE

La première partie de ce chapitre montre qu'il existe dans notre procédé une étape où il y a formation de nanoparticules. Celles-ci s'agrègent très rapidement dans des structures plus importantes, dans la mesure où une nanoparticule se caractérise notamment par une très grande surface par rapport à son volume propre, d'où une réactivité accrue. C'est pourquoi, la mise en œuvre de nanoparticules nécessite généralement l'emploi d'un stabilisant pour éviter ces phénomènes de coalescence.

Dans notre cas, l'idée est d'ajuster les propriétés du milieu réactionnel pour empêcher l'étape d'agrégation au cours de la formation des particules. En augmentant considérablement la viscosité du milieu, nous pensons pouvoir d'une part nous affranchir des problèmes d'agrégation et d'autre part contrôler la taille des particules en faisant varier la viscosité. L'emploi d'un polymère semble être la solution la plus adaptée.

3.3.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'introduction d'un polymère va modifier le protocole expérimental que nous avons décrit précédemment (figure 3.12). Une masse déterminée de polymère est mélangée avec une quantité connue de précurseur. Le tout est placé dans un pilulier en verre ($\phi=12$ mm ; $h=45$ mm). Il doit être à demi rempli afin d'éviter tout risque de débordement en cours d'expérience lors du gonflement du polymère par le fluide. Il est positionné dans une cellule haute pression remplie avec un mélange CO₂/EtOH 80/20 (❶) puis chauffée à 150°C. La pression est alors de l'ordre de 15 MPa. Le système est laissé dans ces conditions pendant 12 heures. Au cours de cette période, le fluide diffuse dans le polymère qui se gonfle (❷). Afin d'initier la réaction de décomposition du précurseur dans le polymère, la température est élevée jusqu'à 200°C. L'ensemble est laissé 1 heure à cette température et 18 MPa (❸). Ensuite, le système est décompressé lentement (quelques MPa/heure) à 200°C. Le polymère est maintenu à cette température pour que le dégazage se fasse sans phénomène de « moussage ». Au cours de cette détente, le mélange CO₂/EtOH qui contient les parties organiques issues de la décomposition du précurseur est extrait. A pression atmosphérique, la température est ramenée à 25°C et la charge solide est récupérée (❹).

Nous pouvons donc considérer que cette élévation de température induit la thermolyse de la liaison métal-chélate, mais en revanche ne conduit pas à la destruction de l'édifice organique du chélate. De plus, en comparaison avec l'expérience à 200°C (figure 3.3), l'oxyde de cuivre Cu_2O n'est plus détecté. Nous pouvons donc écarter l'hypothèse de la formation d'oxyde de cuivre durant la réaction de décomposition du précurseur.

Une étude comparative au microscope électronique à balayage, de ces deux échantillons, met en évidence les modifications suivantes (figure 3.11) :

- les particules sphériques bien séparées les unes des autres, obtenues à 200°C, ont disparues à 300°C au profit d'amas ;
- dans ces amas, obtenus pour $T=300^\circ\text{C}$, les particules ont commencé à fusionner entre elles. En effet, nous notons l'apparition de cous entre les différentes particules traduisant un début de frittage de surface (figure 3.11) ;
- il apparaît clairement que le traitement thermique à 300°C entraîne une modification sensible de la nanostructure des sphères de cuivre puisqu'elles sont composées de grosses cristallites dont la taille varie de 0,2 à 0,8 μm . Tout se passe comme si le traitement thermique avait induit un grossissement des nanoparticules qui constituent les particules sphériques. De ce fait, la surface spécifique de l'échantillon et par la même sa réactivité sont réduites, ce qui le rend moins sensible à l'oxydation. Des études sont actuellement en cours pour mettre en évidence cette modification de la microstructure avec la température [5].

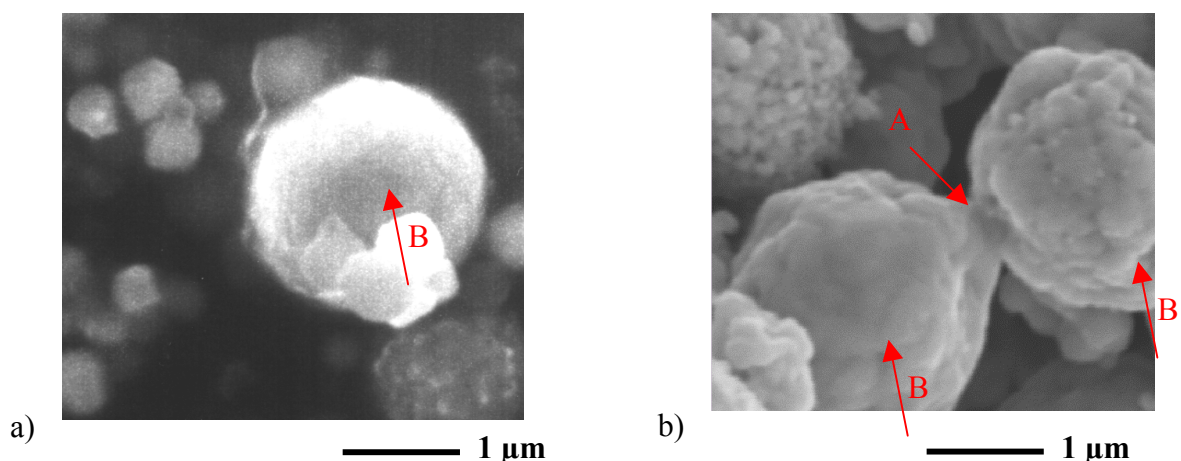


Figure 3.11 : Influence de la température au niveau microstructural : a) poudre obtenue après décomposition à 200°C, b) poudre obtenue après décomposition à 300°C. A = cou entre particules. B = modification de la microstructure : grossissement des cristallites.

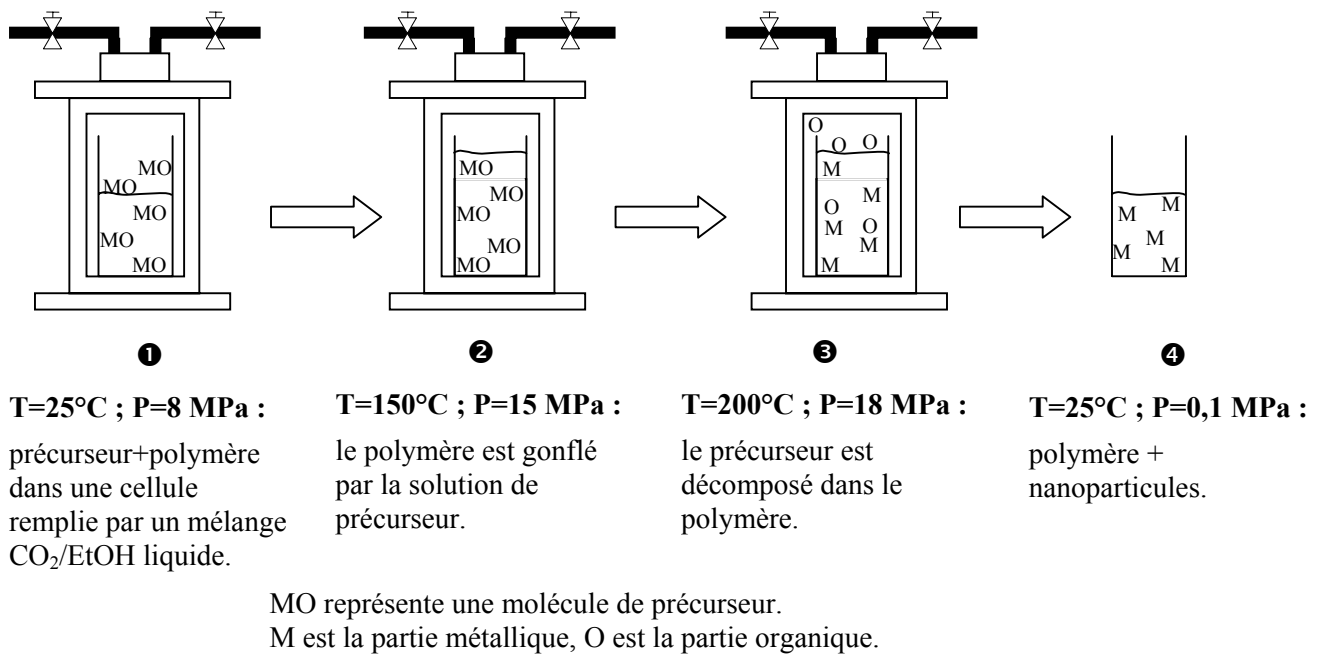


Figure 3.12 : Protocole expérimental dans le cas d'une décomposition dans un polymère.

3.3.2 CHOIX DU POLYMERE

Le polymère doit répondre au cahier des charges suivant :

- il doit pouvoir être gonflé par le solvant. Ce point est important car la décomposition du précurseur doit se faire dans le polymère ;
- la température de transition vitreuse (T_g) du polymère doit être inférieure à la température de décomposition de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De plus, le polymère ne doit pas être dégradé dans la gamme de température de travail ;
- les polymères utilisés devront présenter dans nos conditions expérimentales des gammes de viscosités différentes.

Ainsi, deux familles de polymères ont été retenues pour nos expériences : le polystyrène (PS) et le polydiméthylsiloxane (PDMS).

3.3.2.1 Valeurs des viscosités

Les valeurs des viscosités des polymères gonflés par un fluide supercritique, recensées dans la littérature, sont généralement associées à l'emploi du CO₂ pur. Pour la suite de cette étude, nous utiliserons ces valeurs. En effet, nous pouvons considérer, en première approximation, que la faible quantité d'éthanol introduite (mélange molaire 80/20) modifie peu les propriétés de viscosité du polymère en condition supercritique. Le tableau 3.3 rassemble ces différentes valeurs.

Tableau 3.3 : Valeurs de la viscosité des deux polymères gonflés par du CO₂ supercritique. \bar{M}_n représente la masse molaire moyenne en nombre.

	Température/Pression	Viscosité	\bar{M}_n
CO ₂ [6]	200°C / 20 MPa	$2,9 \times 10^{-5}$ Pa.s	-
PDMS [7, 8]	200°C / 20 MPa	$10^{-3} - 10^{-4}$ Pa.s	35000 g/mol
PS [9]	200°C / 20 MPa	2 Pa.s	5000 g/mol

Le choix de ces trois milieux réactionnels permet de balayer un large domaine de viscosité.

3.3.2.2 Polystyrène (PS)

Nous avons utilisé un polystyrène atactique* commercial de $\bar{M}_n = 5000$ g/mol. Une masse de 0,21 g de polystyrène est placée avec 0,06 g de précurseur dans le pilulier qui est ensuite mis au contact d'une solution CO₂/EtOH 80/20 (8 MPa). Initialement, la poudre de polystyrène est blanche, après décomposition et retour à l'ambiante, le bloc de polymère obtenu est de couleur orangée.

Les propriétés mécaniques du polystyrène ne permettent pas d'effectuer des coupes suffisamment minces pour l'observation au microscope électronique en transmission. C'est pourquoi, nous analysons au MET l'échantillon broyé. La poudre doit être suffisamment fine pour que les particules de cuivre soient bien mises en évidence.

* polymère dans lequel la succession des motifs configurationnels de la chaîne principale est aléatoire.

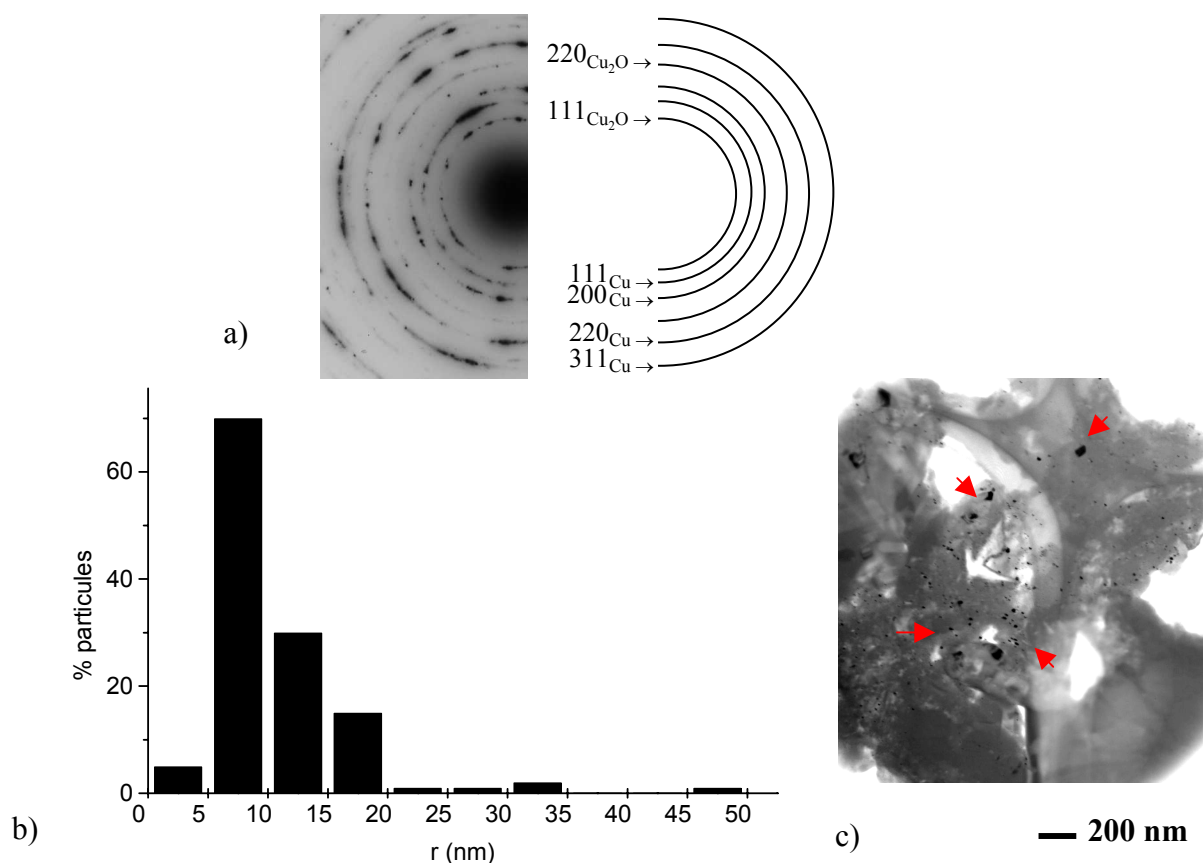


Figure 3.13 : a) cliché de diffraction électronique sur la poudre de polystyrène contenant du cuivre, b) distribution granulométrique des particules disséminées dans la matrice polystyrène, c) cliché MET d'une poudre de polystyrène dans lequel le précurseur a été décomposé (image en champ sombre). Les flèches rouges mettent en évidence quelques unes de ces particules.

Sur la figure 3.13, nous notons la présence de petites particules disséminées dans la matrice polymère. Une analyse par diffraction (figure 3.13a) révèle que ces particules, bien cristallisées, sont à base de cuivre (Cu + Cu₂O). Sur la figure 3.13b est reportée la distribution granulométrique de notre échantillon. Elle est obtenue par comptage manuel sur différentes zones distinctes de la préparation. Les particules ont une taille inférieure à 50 nm, la dimension moyenne se situant dans la gamme 5-20 nm (figure 3.13c).

3.3.2.3 Polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le PDMS utilisé a les caractéristiques suivantes : $\overline{M}_n = 35.000$ g/mol ; viscosité à l'ambiante = 1,95 Pa.s. Une masse de 2,25 g de silicone est mélangée aux 0,06 g de Cu(hfa)₂.H₂O contenue dans le pilulier. Comme précédemment, nous remplissons la cellule avec un mélange CO₂/EtOH 80/20 (8 MPa). Après décomposition, nous récupérons un liquide visqueux de couleur orangée qui vire au brun au bout de quelques heures. L'oxygène présente

une certaine solubilité dans le PDMS (liquide à température ambiante). De ce fait, le polydiméthylsiloxane, contrairement au polystyrène, ne permet pas d'empêcher l'oxydation des particules de cuivre. Pour réaliser des observations au MET, le polymère est dissous dans une solution de dichlorométhane. Une grille d'observation est alors plongée dans cette solution. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.14. Nous retrouvons des particules bien cristallisées. L'analyse par diffraction caractérise la présence de la phase Cu_2O . En comparaison avec l'expérience réalisée dans le polystyrène, la distribution granulométrique de l'échantillon est déplacée vers des tailles plus importantes. La dimension moyenne des particules se situe dans la gamme 150-250 nm.

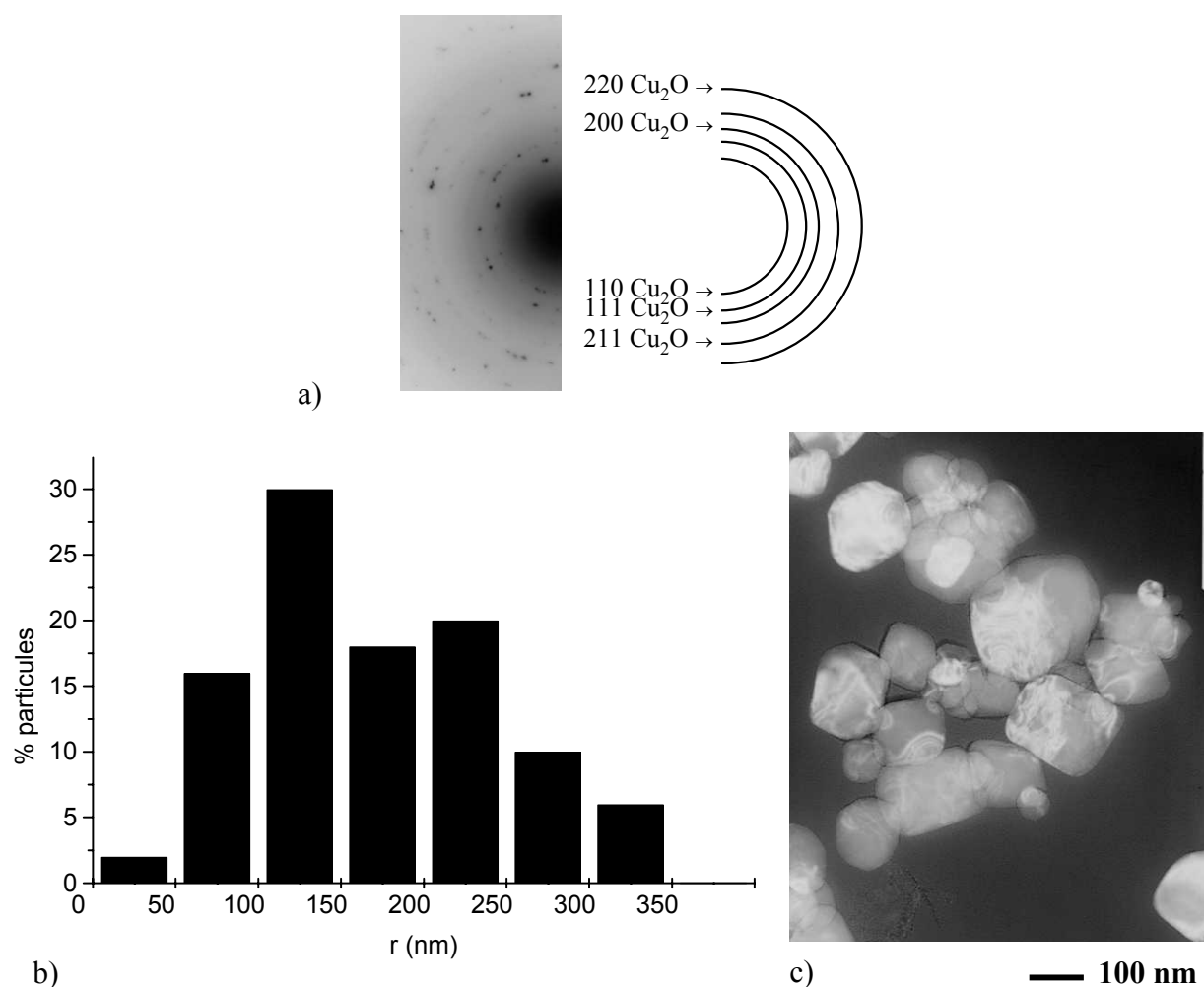


Figure 3.14 : a) cliché de diffraction électronique, b) distribution granulométrique des particules disséminées dans la matrice PDMS, c) cliché MET de particules obtenues après décomposition dans le PDMS gonflé par un mélange CO_2/EtOH .

3.3.2.4 Discussion.

Nous avons montré qu'il est possible de moduler la taille des particules en fonction de la viscosité du milieu réactionnel. Pour une viscosité donnée, l'augmentation de la taille des particules limite leur diffusion. D'une manière analogue, pour un rayon de particules donné, l'augmentation de la viscosité défavorise le déplacement des particules. De ce fait, en utilisant deux milieux de viscosités bien distinctes, nous stabilisons deux familles de particules, l'une dont la taille moyenne est de 20 nm et l'autre de 200 nm environ. L'introduction d'un polymère dans le milieu réactionnel permet en quelque sorte de figer le système dans des "états" intermédiaires entre l'apparition du germe de cuivre et la formation d'une particule sphérique nanostructurée. L'ensemble de ces observations sera mis à profit au paragraphe 3.5.4 pour développer un programme de simulation numérique de la croissance des particules en milieu fluide supercritique.

3.4 INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR

Le temps de séjour est un paramètre pertinent dans le contrôle de la taille des particules. Compte tenu du fait que notre appareillage en mode FERME ne permet pas la mise en œuvre de réaction flash (notamment à cause de l'inertie thermique du réacteur), nous avons développé une expérience en mode CONTINU. L'idée est de faire varier le temps de séjour dans le réacteur et d'étudier son influence sur les caractéristiques des particules. Le problème qui se pose alors est la récupération des poudres de petite taille. Voilà pourquoi nous proposons le montage et le protocole expérimental suivants (figure 3.15).

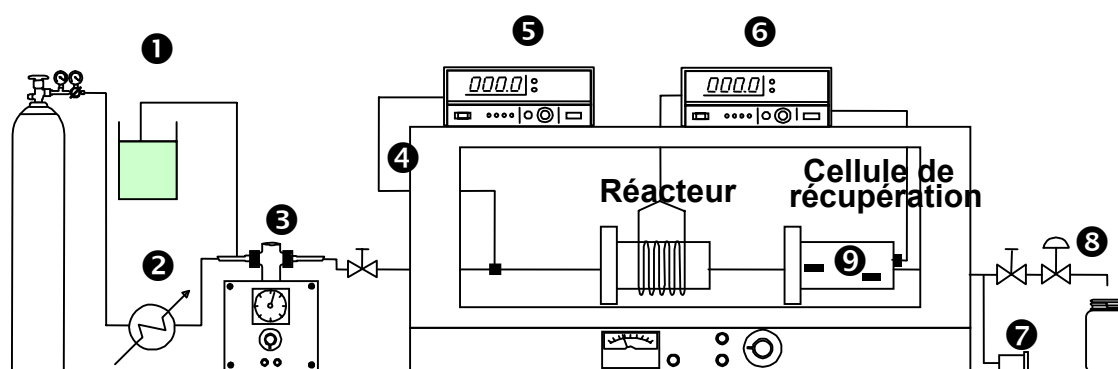


Figure 3.15 : Montage expérimental du procédé CONTINU : ①- Sources de solvant (CO₂, éthanol + précurseur) ; ②- réfrigérant ; ③- pompe haute pression ; ④- étuve ventilée ; ⑤- capteur de pression ; ⑥- contrôleur de température ; ⑦- disque de rupture ; ⑧- piège à solvant ; ⑨- grille MET.

3.4.1 PROTOCOLE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous réalisons au préalable une solution d'éthanol et de Cu(hfa)₂.H₂O qui est pompée en parallèle avec du CO₂ liquide dans les proportions molaires 80/20. Le mélange est transporté vers le réacteur de décomposition qui est maintenu à la température de 200°C. En sortie de réacteur est placée une deuxième cellule (cellule de récupération), dans laquelle sont dispersées des grilles d'observation pour MET. Les particules générées dans le réacteur ont une taille suffisamment faible pour être entraînées, par le flux de solvant, vers la deuxième cellule et venir ainsi se déposer sur les grilles d'observation. Nous mettons en œuvre, dans cette étude, des réacteurs tubulaires. L'obtention des différents temps de séjour est réalisée en faisant varier

d'une part le débit du fluide et d'autre part le volume du réacteur. Le tableau 3.4 rassemble les différentes conditions expérimentales.

Tableau 3.4 : Calcul des différents temps de séjour (t_s) suivant le débit et le volume du

$$\text{réacteur : } t_s = v_{\text{réacteur}} \times \text{masse volumique du mélange} \times \frac{1}{\text{débit}} .$$

Réacteur	Débit de CO ₂ kg/h	Débit (EtOH + Cu(hfa) ₂ .H ₂ O) kg/h	Débit total kg/h	Temps de séjour
N°1 (l=69 cm ; $\phi_{\text{int}}=0,16$ cm)	0,16	0,042	0,202	6 s
N°1	0,08	0,021	0,101	12 s
N°1	0,04	0,011	0,051	24 s
N°2 (l=25 cm ; $\phi_{\text{int}}=0,05$ cm)	0,16	0,042	0,202	0,35 s

3.4.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les poudres recueillies au cours de cette étude sont composées de cuivre ou d'un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre Cu₂O (figure 3.20). Les dimensions des objets élaborés sont inférieures à 500 nm. Dans ces conditions, ils présentent une grande réactivité de surface. Or, dans chacune de nos caractérisations, il y a toujours une étape où nos échantillons séjournent à l'air ambiant. C'est, sans doute, la raison de la présence de Cu₂O.

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de la température dans la cellule de récupération. Pour cette expérience, nous avons employé une solution de Cu(hfa)₂.H₂O dans de l'éthanol à 30 g/l, le réacteur tubulaire n°1 et le débit n°1 (tableau 3.4). Dans ce cas, le temps de séjour est de $t_s=6$ s et la durée de l'expérience est de 1 heure. Au cours de celle-ci, nous notons un échauffement au niveau de la cellule de récupération des poudres où la température atteint 130°C.

La poudre obtenue est très hétérogène (figure 3.16). Elle ne présente pas de morphologie caractéristique et sa granulométrie s'étend de 50 à 500 nm. Il semble que cette élévation de température favorise la coalescence des particules entre elles. En effet, nous

remarquons que les grosses particules résultent de la rencontre de petites cristallites (figure 3.17). Ceci explique, sans doute, l'observation d'une large distribution en taille.

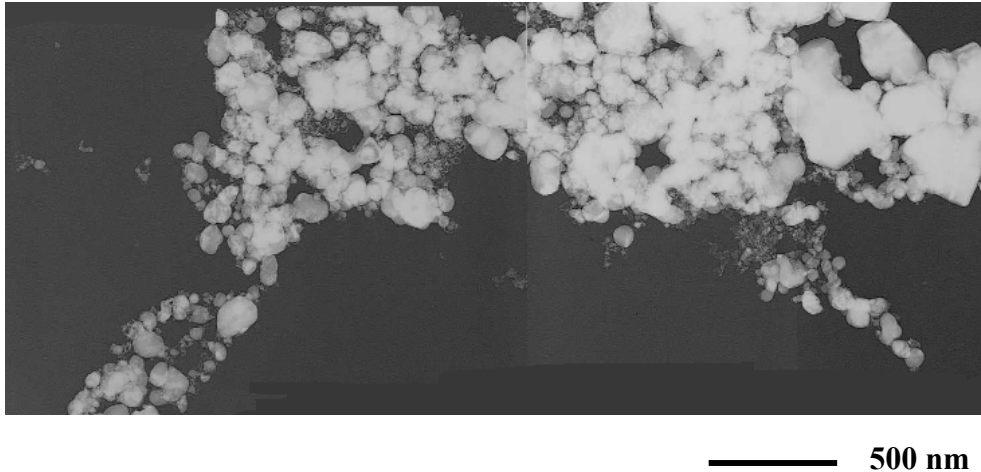


Figure 3.16 : Photographie MET d'une poudre obtenue après décomposition à 200°C et stockage à 130°C. Le temps de séjour est de 6 s.

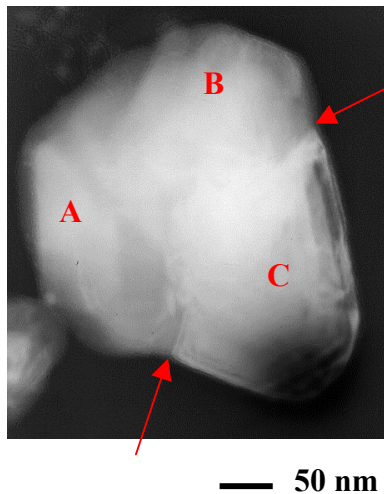
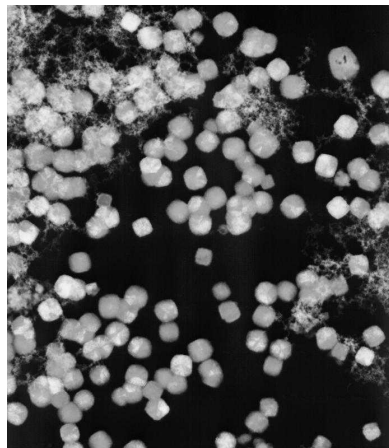


Figure 3.17 : Photographie MET d'une particule obtenue dans la cellule de récupération chauffée à 130°C. Les flèches rouges mettent en évidence la coalescence des cristallites A, B et C.

Afin de limiter ces phénomènes de coalescence, nous réglons la température de la cellule de récupération en la plongeant dans un cristalliseur rempli d'eau maintenue à 30°C. Nous observons des changements notables. La poudre présente une morphologie et une granulométrie beaucoup plus homogènes (figure 3.18), la dimension moyenne des particules se situant autour de 250 nm (figure 3.19). La coalescence des particules est bien moins marquée, ce qui explique la disparition des gros objets



— 500 nm

Figure 3.18 : Poudre obtenue à 200°C et récupéré à 30°C. Le temps de séjour est de 6s.

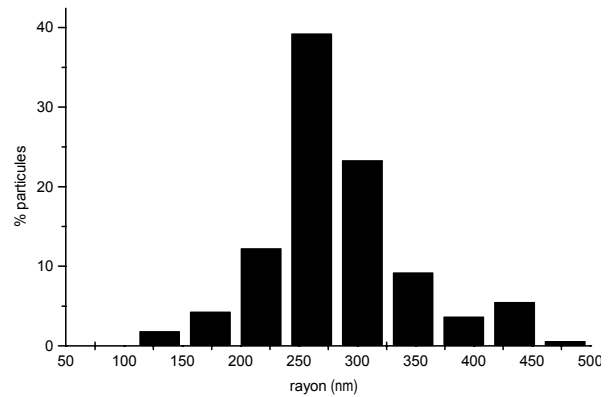


Figure 3.19 : Distribution granulométrique de la poudre présentée à la figure 3.18.

Ayant fixé les conditions opératoires, nous avons fait varier le temps de séjour. Pour chacune de ces expériences, nous utilisons une solution d'éthanol et de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 30 g/l et nous maintenons la température de la cellule de récupération à 30°C. La durée de l'expérience est de 1 heure.

$t_s = 0,35 \text{ s}$

Pour ce temps de séjour très court, la poudre obtenue est composée de particules dont la taille se situe dans la gamme 10-50 nm (figure 3.20). La distribution en taille est homogène. Cependant il faut noter que :

- les particules commencent à s'agréger entre elles ;
- le matériau obtenu est amorphe.

$t_s = 6 \text{ s}$.

Nous rappelons les résultats obtenus précédemment. La poudre est composée de particules cristallisées dont la taille est majoritairement comprise dans la gamme 200-350 nm (figure 3.18). De plus, la distribution en taille est relativement homogène (figure 3.19).

$t_s = 12 \text{ s}$.

L'allongement du temps de réaction conduit à la formation d'une poudre hétérogène tant au niveau de la morphologie (présence de multiples formes cristallines) qu'au niveau de

la granulométrie (25 à 300 nm). En revanche, la gamme de taille est sensiblement la même que dans l'expérience précédente ($t_s = 6$ s).

$t_s = 24$ s.

Il n'y a pas de modification sensible au niveau de la poudre. Nous retrouvons les caractéristiques précédemment citées pour $t_s=12$ s.

Cette série d'expériences nous donne des renseignements sur les différentes étapes de la formation des particules en milieu fluide supercritique. Pour des temps de séjour très courts ($t_s=0,35$ s), il y a formation de particules de cuivre mal cristallisées. Entre $t_s=0,35$ s et $t_s=6$ s elles se réorganisent (cristallisation) et grossissent. A partir de là, l'allongement du temps de séjour a une influence sur la morphologie des particules. En effet, en passant de $t_s=6$ s à $t_s=12$ s puis 24 s, les particules restent sensiblement dans la même gamme de taille (autour de 200 nm). En revanche, nous notons une modification de la forme puisque l'augmentation du temps de séjour dans le réacteur se traduit par l'apparition de formes cristallines caractéristiques du cuivre. Il est d'ailleurs intéressant de signaler que nous retrouvons ici les caractéristiques cristallines que nous avons mises en évidence au paragraphe 3.1. La différence essentielle est bien entendu, la taille, puisque les objets que nous observons font moins de 500 nm (à comparer aux particules de 5 μm de la figure 3.8). Cela peut, d'ores et déjà, nous donner une idée sur l'évolution des particules dans le milieu fluide supercritique. Certaines pourront croître par croissance cristalline (conservation de la forme) et d'autres par coalescence (particules nanostructurées). Ces expériences nous permettent donc d'obtenir des instantanés dans le processus d'élaboration des particules en milieu fluide supercritique, données nécessaires au développement d'un modèle de croissance que nous proposerons au paragraphe 3.5.3.

Pour conclure cette partie, il est intéressant de remarquer que nous avons mis au point un procédé d'élaboration de poudres submicroniques en continu. Avec ce nouveau procédé, l'allongement du temps d'expérience ou du débit (à temps de séjour constant) conduit directement à une augmentation de la quantité de poudres produites. En optimisant le temps de passage dans le réacteur, nous possédons un procédé continu pour élaborer des poudres présentant une granulométrie bien contrôlée.

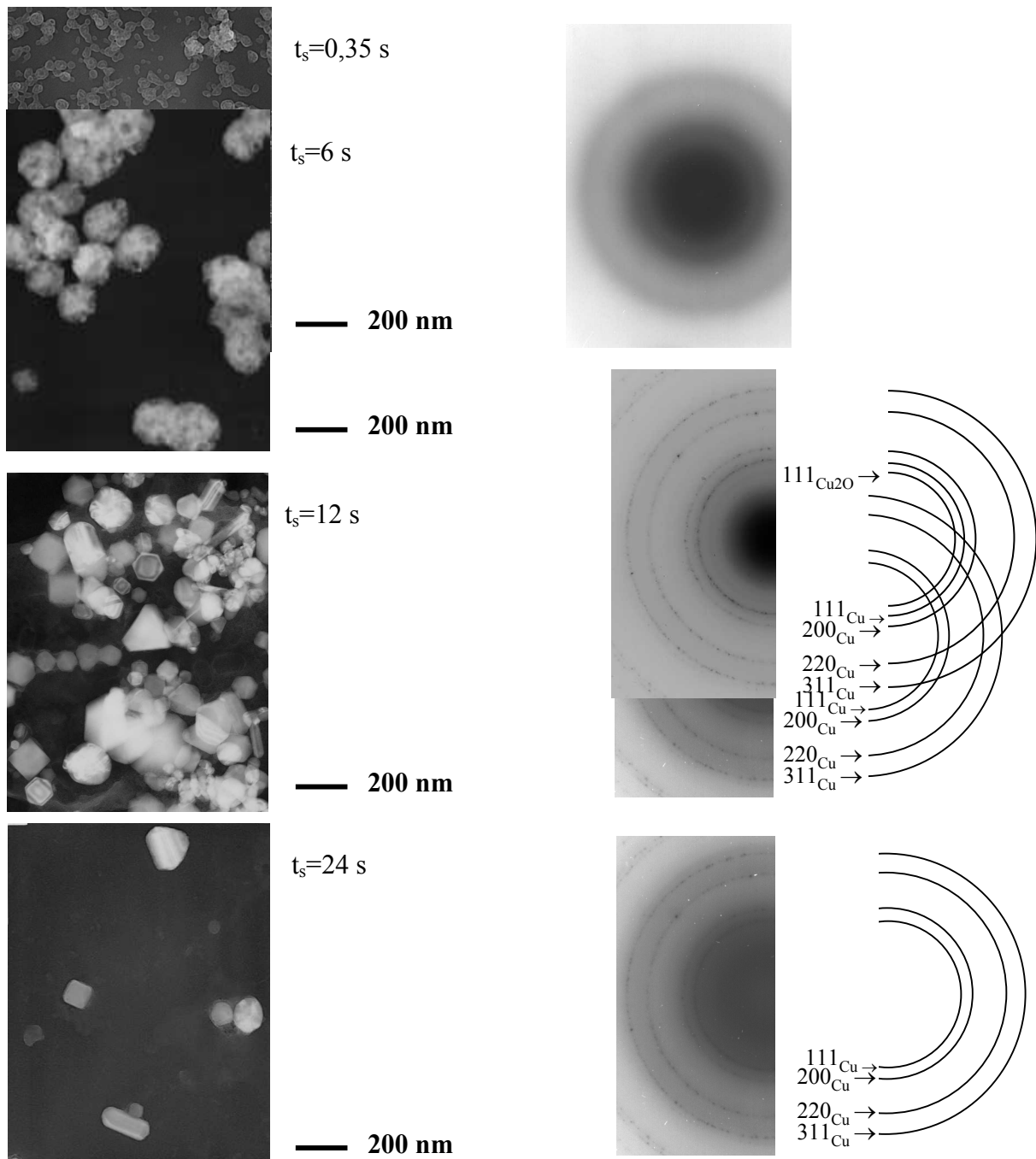


Figure 3.20 : Influence du temps de séjour sur la morphologie et la granulométrie des poudres obtenues. A droite, clichés de micro-diffraction sur ces poudres.

3.5 DISCUSSION

Ce paragraphe est consacré à l'interprétation des résultats obtenus dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement les notions de germination/croissance.

Puis nous présenterons le modèle que nous proposons pour expliquer la formation et la croissance de nos particules dans nos différentes conditions expérimentales. Ce paragraphe se terminera par la présentation d'une simulation numérique de croissance de particules en milieu fluide supercritique et de la comparaison avec nos résultats expérimentaux.

3.5.1 RAPPEL

L'étude de l'élaboration de particules nous conduit tout naturellement à considérer le mécanisme classique de germination/croissance développé dans le cadre de la génération de particules. Dans ce formalisme, le paramètre clé est la sursaturation. Elle est définie comme suit :

Si C est la concentration en soluté avant précipitation et C_s la concentration du soluté à saturation, la force motrice $\Delta\mu$ de cristallisation, par molécule, est la différence des potentiels chimiques μ d'une molécule du cristal dans la phase mère sursaturée et saturée soit :

$$\Delta\mu = kT \ln \left(\frac{C}{C_s} \right). \text{ Il est possible de définir la sursaturation par le rapport de } C \text{ et } C_s \left(S = \frac{C}{C_s} \right).$$

En ce qui nous concerne, nous la définirons par : $S = \frac{P}{P_s} = \frac{n}{n_s}$ où P est la pression et P_s la pression de vapeur saturante du soluté, n le nombre de mole de soluté en solution et n_s le nombre de mole à saturation.

Considérons maintenant la formation d'agrégats de soluté en solution. D'un point de vue énergétique, la création de telles structures nécessite une énergie libre qui va traduire les effets antagonistes liés à l'augmentation de volume (stabilisant) et à l'augmentation de surface (déstabilisant). La figure 3.21 illustre cette compétition. La notion de germe critique peut alors être introduite. Si nous considérons que le milieu est homogène et que le germe est de forme sphérique, alors l'énergie libre de Gibbs de création du germe est :

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3v} r^3 kT \ln S + 4\pi\gamma r^2 \quad (2)$$

où r est le rayon du germe, v le volume d'une molécule dans le germe, S la sursaturation, γ la tension interfaciale fluide-solide. Le rayon critique s'exprime alors par $r = \frac{2v\gamma}{kT \ln S}$ (3). En introduisant la masse molaire M du composé et en explicitant le terme de sursaturation, nous obtenons :

$$r_{\text{crit}} = \frac{2 \times M \times \gamma}{R \times T \times \rho \times \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} = \frac{2 \times M \times \gamma}{R \times T \times \rho \times \ln\left(\frac{n}{n_s}\right)} \quad (4)$$

avec ρ = masse volumique du composé, R = constante des gaz parfait. Le rayon critique représente la dimension du premier germe stable dans la solution. En dessous de cette taille limite, les germes se redissolvent alors qu'au-dessus la croissance est spontanée. Intuitivement nous voyons que plus la sursaturation est importante, plus le rayon critique est petit.

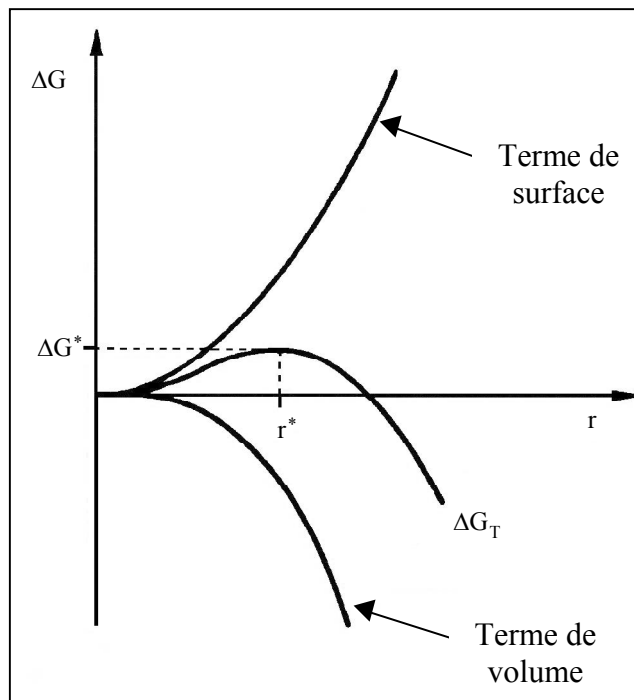


Figure 3.21 : Energie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe. A la taille critique r^* , le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'une molécule lui est ajoutée ($r > r^*$) ou retirée ($r < r^*$).

Après cette étape de germination vient la phase de croissance qui dure tant que le milieu est sursaturé. Elle est basée sur la diffusion des molécules de soluté vers la surface du germe en croissance puis sur l'incorporation de ces dernières. Après ce bref rappel d'ordre général, nous décrivons ci-après la germination/croissance en milieu fluide supercritique.

3.5.2 GERMINATION/CROISSANCE DES PARTICULES DE CUIVRE

Nous avons représenté l'évolution de la pression de vapeur saturante du cuivre en fonction de la température (figure 3.22) [10]. En extrapolant la courbe obtenue au domaine

des « basses températures » (200-800°C), nous obtenons la valeur de la pression de vapeur saturante du cuivre à 200°C. Pour le calcul du rayon critique, nous utilisons la formule (4). Nous pouvons en effet considérer que, dans le domaine fluide supercritique, la réaction de décomposition se fait en milieu homogène. Le tableau 3.5 rassemble les différentes valeurs numériques nécessaires au calcul. La figure 3.23, quant à elle, représente l'évolution du rayon critique en fonction de la sursaturation. Il apparaît clairement que les valeurs obtenues ici ne représentent pas la réalité puisque les rayons critiques sont inférieurs aux dimensions atomiques ($r \approx 0,09$ nm). Ce résultat, bien que peu réaliste, ne remet pas en cause le formalisme choisi. Il traduit notamment les incertitudes sur les valeurs de la pression de vapeur saturante du cuivre et de l'énergie de surface du cuivre, dans nos conditions opératoires. Les valeurs du rayon critique obtenues indiquent que la taille du germe critique est inférieure au nanomètre, ce qui revient à considérer que dès le début de la réaction le milieu est sursaturé (la barrière énergétique à franchir pour nucléer devient très faible puisque proportionnelle au rayon critique $(\frac{4}{3} \times \pi \times \gamma \times r_{\text{crit}}^2)$).

Les très faibles pressions partielles observées dans nos conditions expérimentales, permettent également d'écarter tout mécanisme d'adsorption atomique comme mécanisme principal de croissance des particules. Il est intéressant de remarquer que cette situation est semblable à celle observée dans les procédés d'évaporation-condensation où dans ce cas aussi les rayons critiques sont extrêmement petits [11]. Ces procédés consistent à former des particules métalliques nanocristallines dans les vapeurs émises par la source [12]. Dans ces dispositifs, le métal est généralement chauffé par effet Joule sous une pression partielle de gaz rare de $75,1 \times 10^{-3}$ à 0,45 Pa. Suivant la température de la source, la vitesse du gaz porteur, la position des grilles de prélèvement, différentes morphologies et granulométries sont obtenues. De très nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre et modéliser les mécanismes de croissance [11, 13]. C'est le mécanisme de coalescence brownienne qui s'est avéré le plus apte à décrire l'évolution de tels systèmes [14].

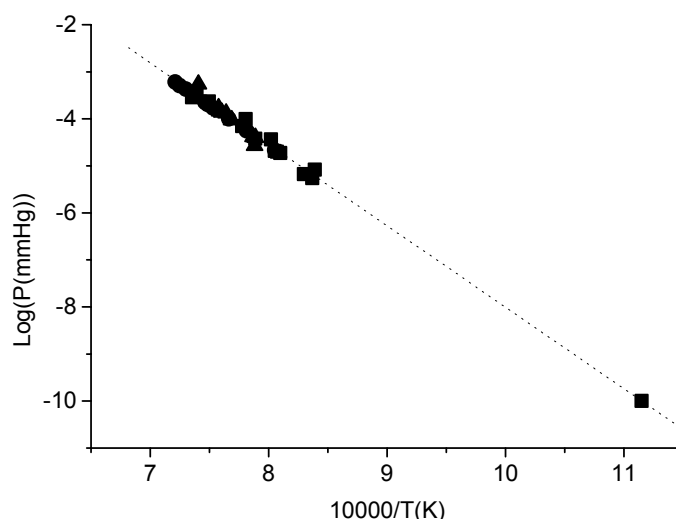


Figure 3.22 : Evolution de la pression de vapeur saturante du cuivre en fonction de la température [10].

Tableau 3.5 : Constantes numériques pour le calcul du rayon critique dans le cas du cuivre.

ρ : masse volumique (kg.m^{-3})	8900
M : masse molaire (kg.mol^{-1})	$63,5 \times 10^{-3}$
γ : énergie de surface (J.m^{-2}) [15]	1,725
P_s : pression de vapeur saturante (MPa)	$6,44 \times 10^{-26}$
n_s : nombre de mole à saturation (mol)	$3,26 \times 10^{-34}$
R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	8,314
T : température (K)	473

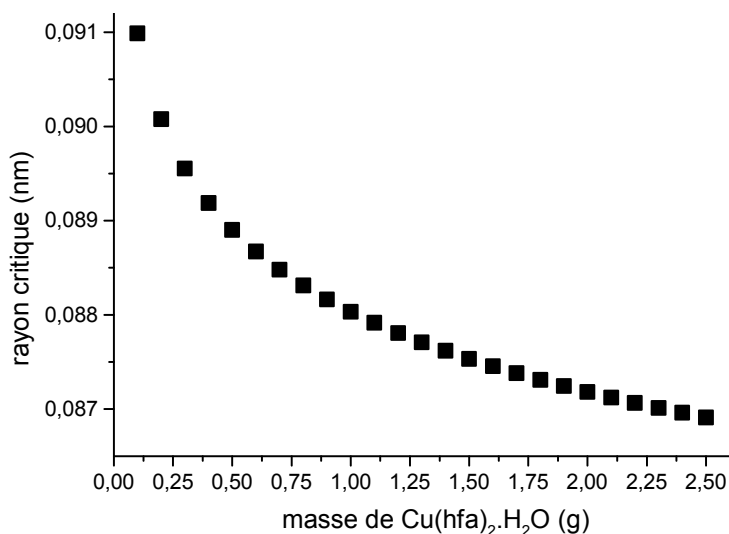


Figure 3.23 : Evolution du rayon critique (pour le cuivre) en fonction de la quantité initiale de précurseur $\text{Cu(hfa)}_2.\text{H}_2\text{O}$ (d'après la formule (4)).

D'une manière générale nous appellerons coalescence, le phénomène basé sur la rencontre de deux particules qui s'unissent pour former une seule particule. Deux évolutions peuvent être considérées :

- un frittage total des deux particules : la coalescence donne alors un monocristal ;
- un frittage partiel : conduisant à l'agrégation. La coalescence donne alors un agrégat « dur » structuré.

Dans le cas de notre procédé, la coalescence des nanostructures est liée à la définition de la température de fusion T_f . Il est clair que la transition solide-liquide est macroscopiquement bien mise en évidence. En revanche, si nous considérons ce phénomène à l'échelle atomique, la définition même de la température de fusion est ambiguë. De nombreux travaux ont mis en évidence le rôle fondamental de la surface dans l'amorçage de la fusion [16, 17]. Frenken *et al.* [18] ont ainsi pu observer l'apparition d'une zone désordonnée, à la surface d'un cristal, à partir de $0,75T_f$, l'épaisseur de cette couche s'accroissant avec l'élévation de la température. De tels résultats sont intéressants dans la mesure où l'une des caractéristiques principales des nanoparticules est de pouvoir présenter un rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ très important. Nous pouvons donc nous attendre à observer des résultats singuliers lors du frittage de nanoparticules.

Ainsi, de nouvelles expériences, basées sur l'observation *in situ* du comportement de nanoparticules de cuivre lors d'une élévation de température, ont été développées. Elles consistent à pulvériser, sous vide poussé, de fines particules de cuivre sur un substrat plan de cuivre et l'ensemble est placé à l'intérieur d'un microscope électronique en transmission. Il a été montré que des nanoparticules de cuivre (4-20 nm) commencent à fritter lorsque le substrat est chauffé à une température proche de 200°C [19, 20]. Olynick *et al.* ont même mis en évidence les premières étapes caractéristiques de la coalescence de particules de cuivre (4-7 nm) à température ambiante, dès qu'elles arrivent au contact du substrat [21]. Ces observations du phénomène de coalescence ont généralement été interprétées par la présence d'une phase quasi-liquide en surface des dites particules [22, 23]. De toute évidence, ces phénomènes sont intimement liés à la taille des objets mis en jeu. En effet, comme l'a montré Thölen [11], le temps pour que des particules coalescent est proportionnel à la puissance quatrième de leur rayon et au coefficient de diffusion du métal considéré. Aussi, plus les particules auront une taille réduite, plus elles fusionneront facilement, pouvant même, dans certains cas, coalescer quasi-instantanément [24, 25].

Dans le cas de notre étude, ce phénomène de coalescence a été clairement mis en évidence au paragraphe 3.4.2 où une élévation de température modifie considérablement l'aspect des poudres obtenues (figures 3.16 et 3.18). Nous pouvons donc considérer que le mécanisme prépondérant dans notre procédé est la coalescence et que les particules de cuivre obtenues commencent à fritter entre 200 et 300°C.

3.5.3 MODELISATION DE LA FORMATION DES PARTICULES DE CUIVRE

L'étude par spectroscopie UV-Visible nous a permis de déterminer l'équation cinétique de la réaction de décomposition de $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans nos conditions opératoires (paragraphe 2, annexe 1). La connaissance de cette équation donne accès à la vitesse d'apport des atomes de cuivre dans le réacteur. Nous avons reporté sur la figure 3.24 l'évolution de $\text{dn}_{\text{Cu}}/\text{dt} = f(t)$ (où n_{Cu} représente le nombre d'atomes de cuivre libérés par la réaction de décomposition du précurseur) pour les expériences n°1, 5, 9 décrites dans le paragraphe 3 (tableau 3.1). Suivant la concentration initiale en $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, différents comportements sont à signaler.

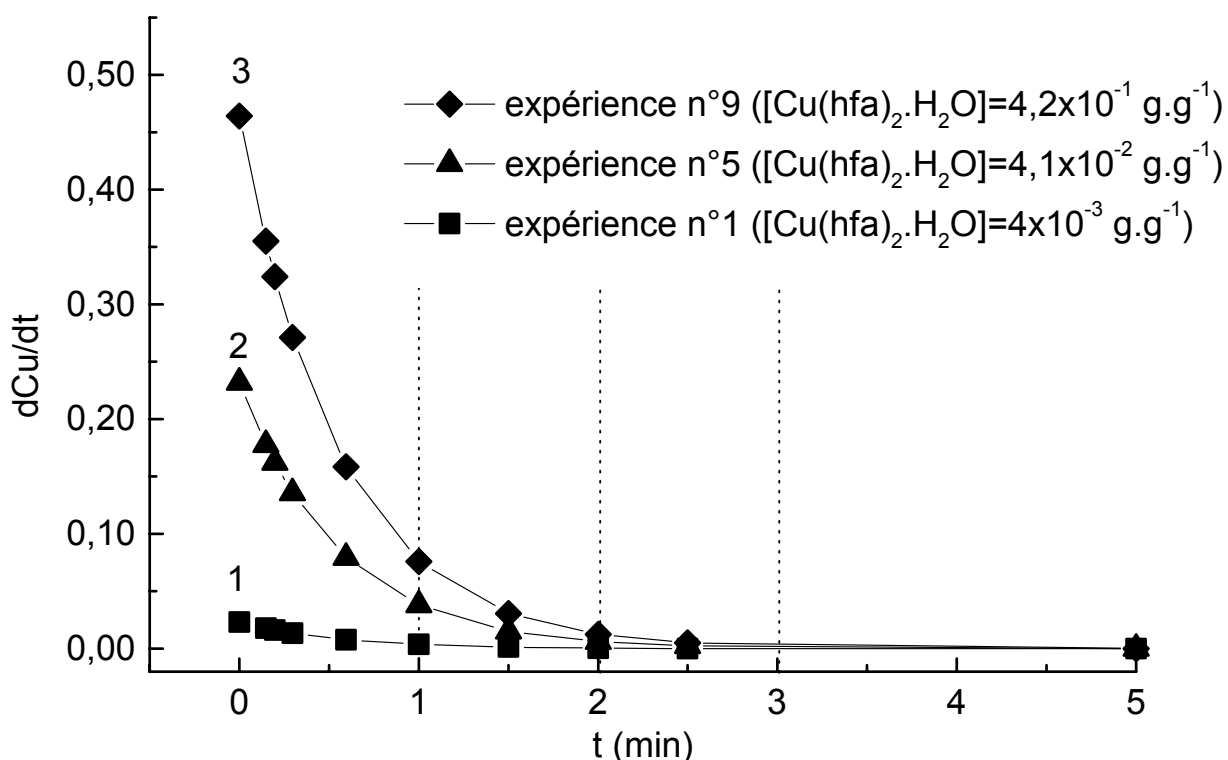


Figure 3.24 : Evolution de la vitesse d'apport du cuivre en fonction de la concentration initiale en $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pour les faibles concentrations en précurseur (figure 3.24, courbe 1), nous constatons qu'au bout d'un temps relativement court (<1 min), la totalité du précurseur est décomposée. Nous pourrions donc considérer que l'ensemble des atomes de cuivre est immédiatement disponible pour participer à la croissance des particules.

Pour des concentrations moyennes et fortes en précurseur (figure 3.24, courbes 2 et 3), l'augmentation de la concentration initiale induit un allongement de la phase de décomposition (environ 2 minutes et demie). Il y a apport continu de matière pendant la première phase de formation des particules.

A partir de ces différentes observations et des résultats obtenus jusqu'à présent, nous pouvons développer un modèle de croissance de nos particules en milieu fluide supercritique. Dans une première partie, nous allons décrire les différentes phases qui vont de la formation du nucléus jusqu'à l'obtention de particules microniques. Ensuite, nous discuterons l'influence de la concentration en $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur ces différentes étapes.

Il est difficile de déterminer en toute rigueur la taille du germe critique dans nos conditions expérimentales, mais les résultats décrits dans le paragraphe 3.5.2 nous permettent de postuler que l'atome de cuivre qui apparaît dans le milieu supercritique est un nucléus stable. La réaction de décomposition du précurseur conduit donc à la formation de nucléi de cuivre.

Tant que la réaction de décomposition se poursuit, il y a un apport continu d'atomes de cuivre dans le réacteur. A chaque instant, trois types de transformations des nucléi sont envisageables :

Type 1 : les nucléi coalescent entre eux pour former de nouvelles cristallites.

Type 2 : les nucléi coalescent sur des cristallites déjà formées.

Type 3 : les cristallites formées coalescent entre elles.

Compte tenu de la taille des objets, la température du milieu ($T=200^\circ\text{C}$) permet aux cristallites de fusionner entre elles (voir paragraphe 3.5.2). Ainsi, dans un premier temps, nous observerons la formation et la croissance de monocristaux. Si nous voulons avoir une image de ce système, il faut considérer les résultats correspondant aux temps de séjour courts ou bien aux expériences menées dans les polymères très visqueux. En effet, dans ces conditions, la croissance des particules est bloquée avant que le phénomène d'agrégation ne commence.

Dès que la réaction de décomposition est terminée (au bout de quelques minutes), il n'y a plus d'apport de nucléi. Seule la transformation de Type 3 gouverne l'évolution du système et deux régimes de croissance peuvent être considérés :

- a) le premier par contact de cristallites suffisamment petites (<30 nm environ) pour qu'elles fusionnent complètement avant le choc suivant [26]. Or, la température de fusion est intimement liée à la taille des objets considérés, ainsi, une taille limite apparaît à partir de laquelle la coalescence totale n'a plus le temps de se faire entre deux chocs ;
- b) le deuxième par coalescence partielle. Il apparaît alors un mécanisme d'agrégation (frittage partiel en surface des particules). La rencontre aléatoire des particules combinée à la minimisation de l'énergie de surface de ces nouveaux objets conduit à la formation de structures sphériques constituées de particules nanométriques et/ou submicroniques.

L'obtention de particules de taille comprise entre 1 et 5 μm peut être interprétée par le fait que tout le cuivre est libéré au début du processus de formation des particules (sur une période de quelques minutes). Ainsi, nous formons rapidement des objets d'une taille de quelques dizaines de nanomètres qui vont coalescer puis s'agréger. Lorsque la taille des objets est proche du micromètre, nous pouvons considérer que les particules ont un comportement semblable à celui du cuivre massif ($T_f = 1085^\circ\text{C}$) et ne peuvent plus s'agréger. Pour obtenir des particules de plus grande taille, il faudrait apporter des nucléi ou des cristallites durant tout le processus de formation des particules, c'est-à-dire sur une durée de 30 minutes à 1 heure.

Nous allons discuter, maintenant, de l'influence de la concentration sur ces différentes étapes.

Dans le cas de milieux dilués ($[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4 \times 10^{-3} - 8,4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, figure 3.24 courbe 1), l'apport des nucléi se fait sur une courte période (<1 minute). La première étape de croissance, mettant en jeu les transformations de Type 1, 2 ou 3 sera, elle aussi, de courte durée. A la fin de celle-ci, les monocristaux ont une taille d'autant plus petite et une granulométrie d'autant plus resserrée que la concentration initiale est faible. Ensuite, ils grossissent par coalescence totale puis partielle conduisant à la formation de petites particules sphériques lisses et bien homogènes en taille (tableau 3.2, expériences 1 et 2).

L'augmentation de la concentration ($[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 8,4 \times 10^{-3} - 3,1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, figure 3.24 courbe 2) induit un allongement de la première étape de croissance. Les monocristaux obtenus avant la phase d'agrégation ont donc une taille plus importante. Cela a pour conséquence une augmentation du rayon moyen des particules finales. Au cours de la

première étape, il y a coexistence de gros cristaux en croissance (Type 2 ou 3) et de petits nucléi qui apparaissent (Type 1). De ce fait, nous observons un élargissement de la granulométrie des poudres finales (tableau 3.2, expériences 3 et 4).

Aux fortes concentrations ($[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4,1 \times 10^{-2} - 4,2 \times 10^{-1} \text{ g.g}^{-1}$, figure 3.24 courbe 3) la transformation de Type 2 est favorisée au détriment des deux autres. Nous pouvons en effet considérer que, dans ce cas, la densité initiale en germes est si importante que les premiers cristaux formés ont une taille suffisante pour que les nucléi qui arrivent par la suite aient plutôt tendance à fusionner sur ces cristallites plutôt que de coalescer entre eux. En effet, la probabilité de rencontre d'un nucléus sur une particule plus grosse va s'accroître avec la taille de cette dernière. Deux comportements sont alors envisageables :

- des monocristaux croissent uniquement par incorporation de cristallites de petite taille, ce qui conduit à la formation de particules monocristallines microniques ;
- des monocristaux s'agrègent au cours de leur croissance et continuent à croître. Nous obtenons alors des particules polycristallines constituées de monocristaux de grandes tailles.

Finalelement l'augmentation de la concentration initiale en précurseur se traduit, dans un premier temps, par l'élaboration d'une poudre constituée de billes et de polyèdres ($[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4,1 \times 10^{-2} - 10^{-1} \text{ g.g}^{-1}$). Aux fortes concentrations ($[\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 2 \times 10^{-1} - 4,2 \times 10^{-1} \text{ g.g}^{-1}$) les particules sphériques disparaissent au profit de gros polyèdres.

3.5.4 SIMULATION NUMERIQUE DE LA FORMATION DES PARTICULES DE CUIVRE

A partir de nos résultats et de leurs interprétations, nous avons simulé l'évolution de la taille des particules. Nous présentons les résultats obtenus par cette simulation dont le code de calcul est présenté en détail dans l'annexe 2.

3.5.4.1 Hypothèses

La simulation a été développée à partir des hypothèses suivantes :

- le milieu réactionnel est le CO₂ supercritique. Nous considérons, en première approximation, que la viscosité du CO₂ supercritique n'est pas modifiée par l'ajout d'une faible quantité d'éthanol (expérimentalement mélange CO₂/EtOH 80/20).
- la décomposition du précurseur est instantanée. Il n'y a donc pas d'apport de matière au cours du temps. Les atomes de cuivre libérés se repartissent de manière homogène dans toute la cellule ;
- un seul type de croissance est considéré : la coalescence totale entre deux particules (le phénomène de croissance par agrégation n'est pas pris en compte) ;
- les particules se déplacent par mouvement brownien dans le fluide.

Le modèle est basé sur l'emploi de deux équations. La première relie l'évolution du coefficient de diffusion des particules sphériques D en fonction de leur taille (relation de Stokes-Einstein) :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (5)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température, r le rayon de la particule, η la viscosité du milieu.

La deuxième équation traduit le déplacement par mouvement brownien des particules sphériques :

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (6)$$

où $\langle x^2 \rangle$ est le libre parcours moyen de la particule, t le temps.

Au cours de la croissance, chaque choc entre deux particules est efficace et donne naissance à une nouvelle particule. Plus elles sont grosses, plus elles se déplacent lentement dans le milieu : c'est le facteur limitant de leur croissance.

3.5.4.2 Influence du temps sur l'évolution de la taille des particules

Sur la figure 3.25, nous avons représenté l'évolution de la taille des particules de cuivre, dans le CO₂ supercritique, en fonction du temps, pour une masse initiale de Cu(hfa)₂.H₂O de 0,06 g (volume du réacteur = 2 cm³, conditions de l'expérience mode FERME n°4).

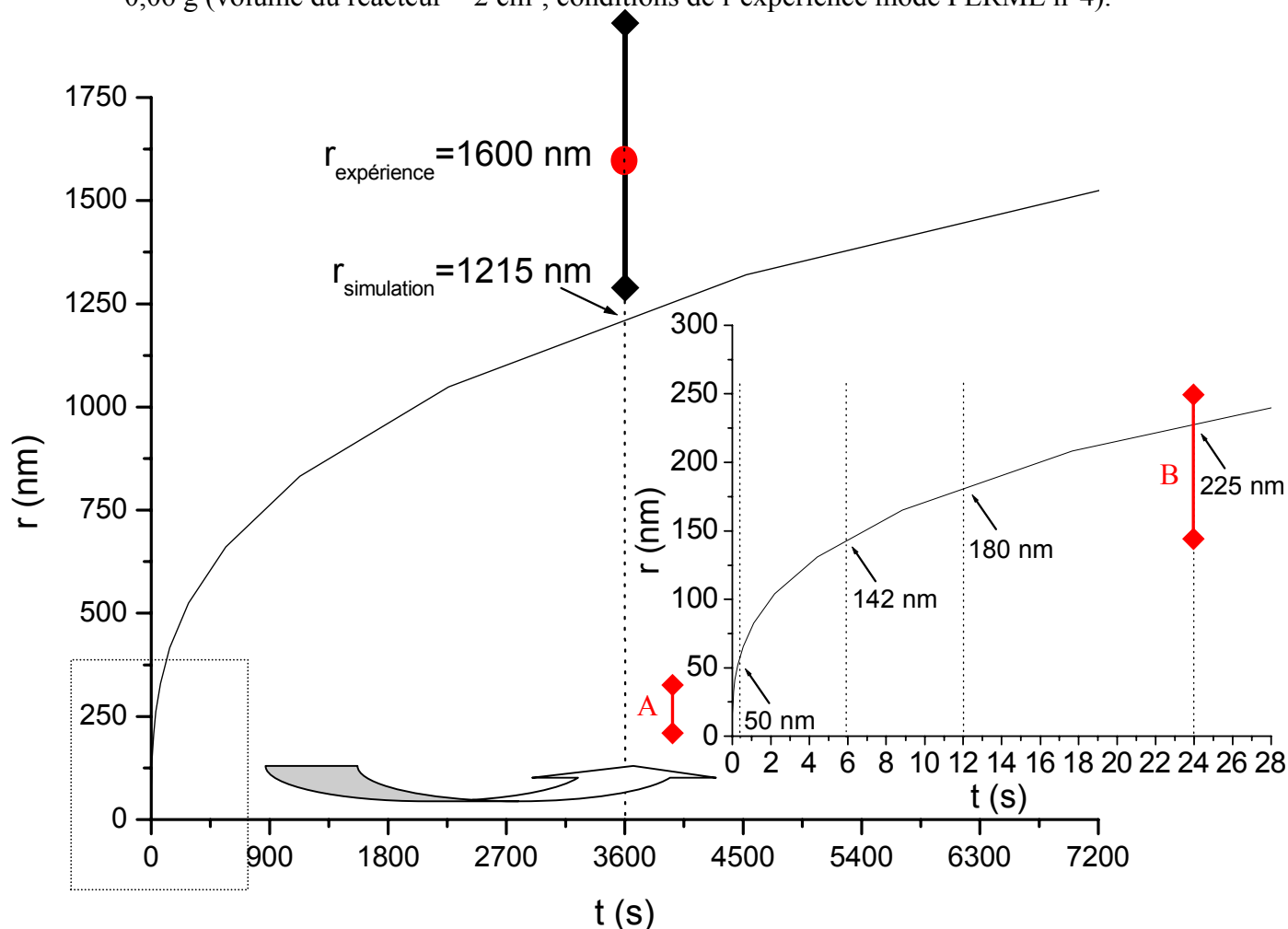


Figure 3.25 : Evolution de la taille des particules de cuivre élaborées dans du CO₂ supercritique. La partie correspondant aux temps faibles est agrandie. Les segments rouges représentent les valeurs de la distribution en taille des particules obtenues expérimentalement pour $t_s=0,35$ s (A) et $t_s=6$ à 24 s (B).

Nous observons que la formation des nanoparticules ($r < 100$ nm) se fait sur des échelles de temps très courtes (< 1 s) et que dans la gamme de temps 10–40 s la variation de la taille des particules est faible ($150 < r < 300$ nm).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans les expériences en mode CONTINU où d'une part la taille des cristallites varie entre 10 et 50 nm pour des temps de séjour courts ($t_s=0,35$ s) et où, d'autre part, l'augmentation du temps de séjour ($t_s=6$ s à $t_s=24$ s) n'engendre pas d'augmentation significative de la taille des particules.

Au bout d'une heure (durée habituelle de nos expériences), la taille des particules se situe autour de $1,3 \mu\text{m}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles reportées au tableau 3.2. Néanmoins, dans ce cas, la simulation semble sous-estimer les valeurs des rayons ($1,3$ au lieu de $1,6 \mu\text{m}$). Ceci s'explique essentiellement par le fait que notre modèle ne considère que la coalescence de particules. Or, nous avons vu qu'il existait un deuxième mécanisme prépondérant dans notre procédé : l'agrégation. Il a d'ailleurs été montré que l'introduction de l'agrégation dans un mécanisme de croissance de particules sphériques modifiait considérablement l'évolution du système [14]. La figure 3.26 traduit ce phénomène où dans un même laps de temps, la croissance de particules par agrégation permet d'atteindre des tailles plus grandes que celles obtenues par croissance cristalline (coalescence).

Dans notre cas, la première étape de croissance (formation de nanoparticules) se fait par coalescence d'où le bon accord entre l'expérience et la courbe de simulation. Mais ensuite, la formation des particules sphériques se fait préférentiellement par agrégation ce qui justifie l'écart observé entre l'expérience et la simulation.

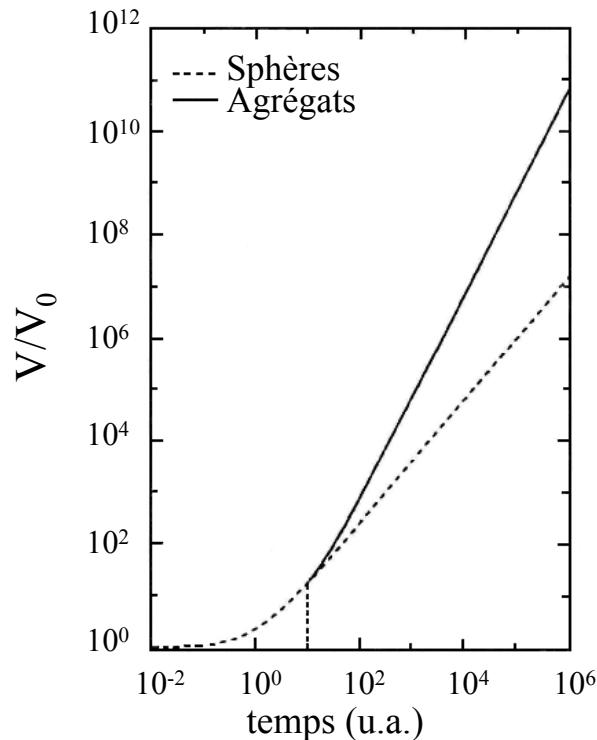


Figure 3.26 : Variation du volume de particules sphériques en fonction du temps pour deux modes de croissance : par coalescence (ligne pointillée), par agrégation (ligne continue). Dans cette simulation, la première étape, commune aux deux mécanismes, consiste à former un germe sphérique. L'agrégation commence pour $\theta=10$ (fixé arbitrairement). D'après [14].

3.5.4.3 Influence de la viscosité sur l'évolution de la taille des particules

Dans notre simulation, la viscosité est un paramètre ajustable. Son influence se traduit au niveau du coefficient de diffusion D de l'équation (5). Nous pouvons considérer les deux cas suivants :

- pour une taille de particule donnée, plus le milieu est visqueux, plus le coefficient de diffusion est faible ;
- pour une viscosité donnée, le coefficient de diffusion diminue lorsque la taille des particules augmente.

Dans tous les cas, diminuer le coefficient de diffusion revient à défavoriser la rencontre des particules et donc leur croissance.

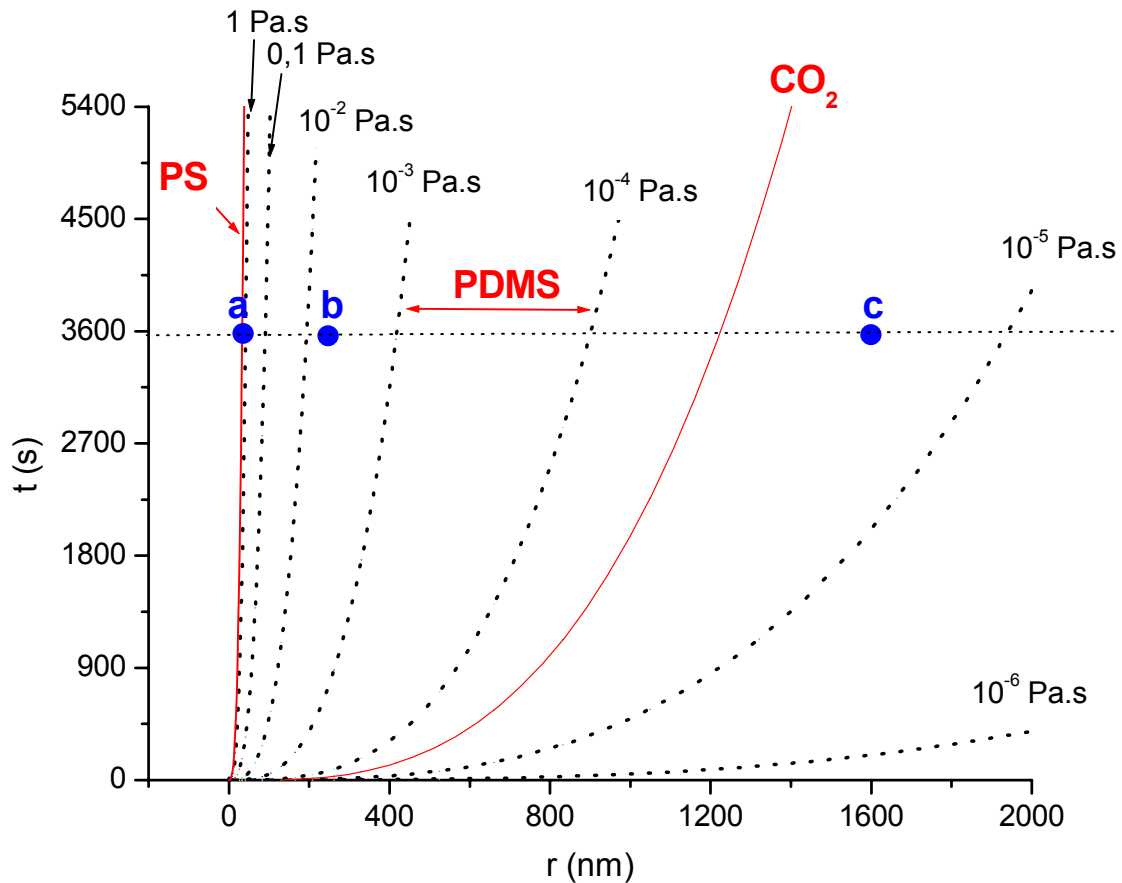


Figure 3.27 : Evolution du rayon des particules de cuivre en fonction de la viscosité du milieu (courbes en pointillés noirs). Les courbes rouges représentent l'évolution du rayon des particules de cuivre dans le polystyrène gonflé par du CO₂ supercritique (PS), dans du CO₂ supercritique (CO₂). Dans le cas du polydiméthylsiloxane gonflé par du CO₂ supercritique (PDMS), la courbe se situerait entre celles correspondant aux viscosités 10^{-3} et 10^{-4} Pa.s. Les points bleus représentent les valeurs des rayons moyens obtenues expérimentalement : (a) dans le polystyrène gonflé par du CO₂ supercritique, (b) dans le polydiméthylsiloxane gonflé par du CO₂ supercritique, (c) dans du CO₂ supercritique.

Sur la figure 3.27, nous avons représenté l'évolution du rayon des particules en fonction de la viscosité du milieu (de 1 à 10^{-6} Pa.s), pour une masse initiale de précurseur de 0,06 g. Trois cas ont déjà été étudiés expérimentalement (paragraphe 3.3) :

- 1 Décomposition dans du CO₂ supercritique (200°C, 20 MPa) ;
- 2 Décomposition dans du polystyrène gonflé par du CO₂ supercritique (200°C, 18 MPa) ;
- 3 Décomposition dans du PDMS gonflé par du CO₂ supercritique (200°C, 20 MPa).

L'augmentation de la viscosité se traduit par une diminution de la taille des particules. La comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement confirme les ordres de grandeur prédits par la simulation (tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Comparaison des tailles des particules de cuivre issues de la simulation et de l'expérience. Dans les deux cas, nous prenons la taille des particules obtenues au bout de 1 heure.

	Simulation	Expérience
$\eta > 10^{-5}$ Pa.s	$r > 1 \mu\text{m}$	$r \geq 1 \mu\text{m}$ ($\eta_{\text{CO}_2} = 3 \times 10^{-5}$ Pa.s)
$10^{-4} < \eta < 10^{-3}$ Pa.s	$400 < r < 800$ nm	$150 < r < 250$ nm ($\eta_{\text{PDMS}} = 10^{-3} \cdot 10^{-4}$ Pa.s)
$\eta > 10^{-2}$ Pa.s	$r < 100$ nm	$r < 50$ nm ($\eta_{\text{PS}} = 2$ Pa.s)

Dans le cas du CO₂, traité précédemment, l'écart est essentiellement dû au fait que la simulation ne prend pas en compte le mécanisme d'agrégation comme mécanisme de croissance.

Dans les deux autres cas (PS et PDMS), la simulation est basée sur la décomposition totale du précurseur, c'est-à-dire que tous les atomes de cuivre participent à la croissance. Or, expérimentalement, nous pouvons considérer qu'une partie du précurseur est décomposée à l'extérieur du polymère (du cuivre est récupéré sur les parois du pilulier). Il y a donc une diminution de la concentration initiale qui n'est pas prise en compte dans la simulation et qui peut induire un écart sur la taille finale des particules. En ce qui concerne le PDMS, l'écart significatif qui est observé entre les valeurs issues de la simulation et celle de l'expérience est lié au fait qu'il existe une incertitude importante sur la valeur de la viscosité dans nos conditions. En effet, la littérature ne nous permet de définir qu'une gamme de viscosité du PDMS gonflé par du CO₂ supercritique à 200°C et 20 MPa.

La poursuite de ce travail nécessite donc la détermination précise des différentes viscosités du milieu réactionnel dans nos conditions opératoires (CO₂/EtOH 80/20). Avec ces résultats, nous pourrions affiner notre simulation pour avoir un écart le plus faible possible entre la prédiction et l'expérience. Nous serons alors capables de corréler la taille des particules avec la viscosité du milieu dans lequel se fait la réaction de décomposition, ce qui pourrait être une méthode de mesure indirecte de la viscosité de polymères gonflés par un fluide supercritique.

D'une manière générale, notre simulation a été développée pour des particules sphériques. Or nous avons observé expérimentalement qu'il existe une étape où les particules formées sont de formes polyédriques qui s'agrègent ensuite dans des particules microniques sphériques. Sans remettre en cause nos résultats, cette modification de la forme entraîne une légère modification du coefficient de diffusion D (relation de Stokes-Einstein) qui doit être prise en compte dans les évolutions futures de la simulation.

4. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de développer deux procédés distincts d'élaboration de particules en milieu fluide supercritique.

Le **mode FERME** est particulièrement performant pour produire une poudre à base de cuivre, micronique, homogène en taille et en morphologie. Dans ce cas, **les caractéristiques des poudres finales sont contrôlées par la concentration initiale en précurseur**. De plus, en jouant sur **la viscosité** du milieu réactionnel, nous avons vu qu'il était possible d'une part de **contrôler la taille** des particules et d'autre part de stabiliser des **nanoparticules** dans une matrice polymère.

Le **mode CONTINU** a montré toutes ses potentialités dans l'élaboration directe de particules de petites dimensions (nanométriques) sans stabilisant. Dans ce cas, le **contrôle de la taille** est effectué en jouant sur **le temps de séjour** dans le réacteur de décomposition.

L'ensemble de nos résultats nous a permis de développer un modèle de croissance de particules en milieu fluide supercritique. La formation des particules résulte de la succession de différentes étapes basées sur **la coalescence totale puis partielle** de nanostructures. Le développement d'un code de calcul basé sur **la croissance par contact binaire** et **déplacement par mouvement brownien** permet de simuler la taille des particules obtenues par notre procédé.

- NOTES -

REFERENCES

- [1] S. Rey, Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO₂/Ethanol - Approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes. Th : Chim. : Bordeaux : n°2124. **1999**.
- [2] E.R. Buckle, P. Tsakirooulos, K.C. Pointon, Preparation and properties of metallic aerosol particles, *Int. Met. Rev.*, **1986**, vol. 31, n°6, p258-288.
- [3] Y. Champion, J. Bigot, Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders, *Scripta Mat.*, **1996**, vol. 35, n°4, p517-522.
- [4] T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda, Formation of ultrafine metal particles by gas evaporation technique. IV. Crystal Habits of Iron and Fcc metals, Al, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, In, Au and Pb, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1977**, vol. 16, n°5, p705-717.
- [5] D. Mateos, rapport de stage DEA, Université Bordeaux I, **2000**.
- [6] N.B. Vargaftik, Tables on the thermophysical properties of liquids and gases in normal and dissociated states. 2nd ed. New York : J. Wiley, **1975**. p207.
- [7] Y. Xiong, E. Kiran, Miscibility, density and viscosity of poly(dimethylsiloxane) in supercritical carbon dioxide, *Polymer*, **1995**, vol. 36, n°25, p4817-4826.
- [8] R. Mertsch, B.A. Wolf, Solutions of poly(dimethylsiloxane) in supercritical CO₂ : viscometric and volumetric behavior, *Macromolecules*, **1994**, vol. 27, p3289-3294.
- [9] F. Cansell, résultats non publiés.
- [10] A.N. Nesmeyanov, Vapor pressure of the chemical elements. Amsterdam : Elsevier publishing company, **1963**, p148-158.
- [11] A.R. Thölén, On the formation and interaction of small metal particles, *Acta Metall.*, **1979**, vol. 27, p1765-1778.
- [12] S. Yatsuya, S. Kasukabe, R. Uyeda, Formation of ultrafine metal particles by gas evaporation technique. I. Aluminum in Helium, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1973**, vol. 12, n°11, p1675-1684.
- [13] R. Uyeda, Studies of ultrafine particles in Japan, crystallography. Methods of preparation and technological applications, *Prog. Mater. Sci.*, **1991**, vol. 35, p1-96.
- [14] R.C. Flagan, M.M. Lunden, Particle structure control in nanophase synthesis from the vapor phase, *Mater. Sci. Eng. A*, **1995**, vol. 204, p113-124.
- [15] D.L. Olynick, J.M. Gilbson, R.S. Averbach, Impurity-suppressed sintering in copper nanophase materials, *Philos. Mag. A*, **1998**, vol. 77, n°5, p1250-1221.

- [16] J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen, Observation of surface melting, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, vol. 54, n°2, p134-137.
- [17] B. Pluis, A.W. Denier van der Gon, J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen, Crystal-face dependence of surface melting, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, vol. 59, n°23, p2678-2681.
- [18] J.W.M. Frenken, P.M.J. Marée, J.F. van der Veen, Observation of surface initiated melting, *Phys. Rev. B*, **1986**, vol. 34, n°11, p7506-7516.
- [19] M. Yeadon, J.C. Yang, R.S. Averback, J.W. Bullard, D.L. Olynick, J.M. Gilbson, In-situ observations of classical grain growth mechanism during sintering of copper nanoparticles on (001) copper, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, vol. 71, n°12, p1631-1633.
- [20] M. Yeadon, J.C. Yang, R.S. Averback, J.W. Bullard, J.M. Gilbson, Sintering of silver and copper nanoparticles on (001) copper observed by in-situ ultrahigh vacuum transmission electron microscopy, *Nanostructured Materials*, **1998**, vol. 10, n°5, p731-739.
- [21] D.L. Olynick, J.M. Gilbson, R.S. Averback, Trace of oxygen effects on copper nanoparticle size and morphology, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, vol. 68, n°3, p343-345.
- [22] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.*, **1976**, vol. 47, n°5, p2200-2219.
- [23] O. Dominguez, Y. Champion, J. Bigot, Liquidlike sintering behavior of nanometric Fe and Cu powders : experimental approach, *Metall. Mater. Trans. A*, 1998, vol. 29, p2941-2949.
- [24] H. Zhu, R.S. Averback, Sintering of nano-particles powders : simulations and experiments, *Mater. Manufact. Proc.*, **1996**, vol. 11, n°6, p905-923.
- [25] D.L. Olynick, J.M. Gilbson, R.S. Averback, In ultra-high vacuum transmission electron microscopy studies of nanocrystalline copper, *Mater. Sci. Eng. A*, **1995**, vol. 204, p54-58.
- [26] O. Dominguez Espinos, Etude de la compaction et du frittage de poudres nanométriques de Fe et de Cu. Propriétés mécaniques de matériaux massifs à structure nanocristallines. Th : Metal. Paris XI-Orsay. **1996**.



Chapitre 4 :
Procédé
d'Enrobage en
Milieu Fluide
Supercritique

1. INTRODUCTION	123
2. PRINCIPE GENERAL	124
2.1 MISE EN MOUVEMENT DES PARTICULES	125
2.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	129
3. ENROBAGE DE POUDRE DE NICKEL	131
3.1 POUDRE INITIALE	131
3.2 INFLUENCE DU TRAITEMENT SUPERCRITIQUE	131
3.3 ENROBAGE	133
3.4 NATURE DU DEPOT	135
3.5 PROPRIETES MAGNETIQUES	137
3.6 CONCLUSION	141
4. ENROBAGE DE POUDRES DE SmCo₅	142
4.1 PREPARATION DES POUDRES DE SmCo ₅	142
4.2 INFLUENCE DE LA VITESSE DE BROUAGE.....	144
4.2.1 <i>Cristallinité</i>	144
4.2.2 <i>Morphologie</i>	144
4.2.3 <i>Propriétés magnétiques</i>	146
4.3 INFLUENCE DU TEMPS DE BROUAGE.....	146
4.3.1 <i>Cristallinité</i>	148
4.3.2 <i>Morphologie</i>	148
4.3.3 <i>Propriétés magnétiques</i>	148
4.4 DISCUSSIONS	150
4.5 ENROBAGE DE POUDRES DE SmCo ₅	155
4.5.1 <i>Influence du traitement supercritique</i>	155
4.5.2 <i>Enrobage de SmCo₅ broyé 2 heures à 250 tours/min</i>	155
4.5.3 <i>Enrobage de SmCo₅ broyé 12 heures à 250 tours/min</i>	158
4.5.3.1 <i>Discussions</i>	160
5. CONCLUSION	163
REFERENCES	166

1. INTRODUCTION

Le dépôt de couches minces sur un matériau de base est une voie intéressante pour modifier ou contrôler ses propriétés. Cet enrobage peut être fonctionnel ou décoratif, permanent ou temporaire. Le matériau déposé peut être indifféremment un métal, un composé inorganique (non métallique) ou organique.

L'enrobage par un métal s'avère efficace dans de nombreux domaines. Une des applications la plus courante concerne la protection du matériau de base (procédé de galvanisation, d'aluminisation). Un deuxième domaine en plein essor est celui de la décoration où la couche métallique déposée permet, en plus du rôle de protection, de conserver un aspect attractif au matériau malgré son vieillissement. Enfin, l'enrobage ou le dépôt multi-couches prend tout son intérêt dans l'élaboration de nouvelles structures composites afin de modifier les propriétés du matériau de base (amélioration des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques,...).

De manière générique, nous pouvons définir quatre catégories de dépôt métallique correspondant à la manière dont la couche enrobante est mise en œuvre :

- les méthodes en phase liquide (galvanisation, dépôt électrolytique) ;
- les méthodes en phase gazeuse (basées essentiellement sur les différentes techniques de spray moléculaire (plasma arc-spray, flame spray, laser spray)) ;
- les méthodes utilisant le vide (évaporation-condensation, CVD) ;
- les méthodes dites physiques (laminage, placage mécanique).

Ces dernières années ont vu aussi l'émergence des techniques utilisant les fluides supercritiques et ce point a été abordé dans le premier chapitre (plus particulièrement le paragraphe 3.2.5 : élaboration de couches minces).

Cependant, peu de méthodes sont adaptées au dépôt d'une couche métallique sur des particules de petites tailles et de formes complexes. En particulier, les procédés électrolytiques présentent le désavantage d'utiliser des bains qui posent ensuite le problème de la récupération des poudres.

Au cours de notre étude concernant l'élaboration de particules de cuivre en milieu fluide supercritique, nous avons mis en évidence l'existence d'une étape de formation de nucléi extrêmement réactifs du fait de leur taille réduite (quelques nanomètres). Nous avons alors réalisé la décomposition d'un précurseur en présence de particules, en mouvement dans le milieu réactionnel, afin qu'elles « piègent » sur leur surface les nanoparticules issues de la

décomposition du précurseur, en vue de réaliser un enrobage et accéder ainsi à des structures cœur-écorce. Dans ce travail, nous appellerons « particules de cœur », le matériau à enrober et « écorce » celui à déposer (du cuivre dans notre cas).

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons en détail ce nouveau procédé d'enrobage de particules. Nous mettrons ainsi en évidence les principales étapes qui le constituent, à savoir la mise en mouvement des particules de cœur et la formation de l'écorce par décomposition de $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Afin de mettre en évidence les potentialités de cette méthode, deux exemples seront développés. Le premier traitera de l'enrobage d'une poudre de nickel commercial par une couche à base de cuivre. Nous étudierons alors l'effet de l'enrobage sur les propriétés magnétiques du nickel. Le deuxième exemple présentera l'enrobage de poudres de SmCo_5 obtenues par broyage mécanique. Différents échantillons seront préparés afin de quantifier les effets du broyage sur les propriétés de la poudre initiale. Puis, pour finir, nous discuterons, plus en détail, les propriétés de deux échantillons obtenus par broyage pendant des temps différents et enrobés par du cuivre.

2. PRINCIPE GENERAL

Ce procédé est basé sur la mise en mouvement de particules à enrober dans un mélange supercritique contenant le précurseur du matériau à déposer (figure 4.1 : ❶ solubilisation). Une élévation de température permet d'initier la réaction de décomposition du précurseur. Cette dernière libère de petites particules métalliques extrêmement réactives qui viennent se déposer sur les particules en mouvement (figure 4.1 : ❷ enrobage). Tout au long de cette réaction, les composés organiques formés restent solubles dans le fluide supercritique. Aussi, en fin d'expérience et après retour à température et pression ambiantes, la poudre enrobée est directement recueillie sans aucune étape supplémentaire (figure 4.1 : ❸ poudre enrobée). Cette technique permet donc l'élaboration de structures ayant un matériau de cœur et une écorce de nature chimique différente. Ce procédé, largement inspiré des résultats obtenus lors de l'étude de la formation de nanoparticules en milieu fluide supercritique, repose sur deux étapes essentielles :

- la mise en mouvement de particules de cœur ;
- la décomposition d'un précurseur (réalisation de l'écorce).

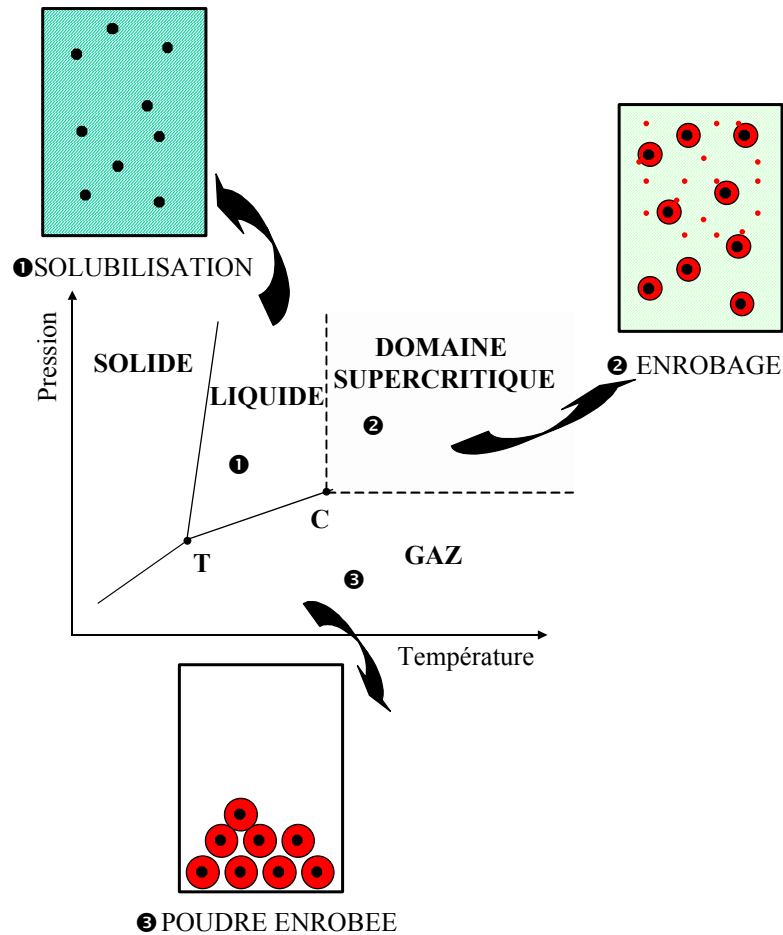


Figure 4.1 : Représentation schématique du procédé d'enrobage. ● = Particule initiale, ● = Particule enrobée.

2.1 MISE EN MOUVEMENT DES PARTICULES

Cette étape est fondamentale dans la mesure où elle assure la réalisation d'une suspension homogène des particules de cœur dans le milieu réactionnel (fluide supercritique contenant le précurseur du matériau à déposer). En effet, si les particules ne sont pas parfaitement dispersées dans la cellule, l'enrobage ne pourra pas être correctement réalisé.

Des études antérieures, concernant l'hydrodynamique des milieux fluides supercritiques, ont montré que la réalisation d'un gradient thermique supérieur à 5°C suffisait pour créer de forts mouvements de convection [1]. Dans notre réacteur, il est relativement aisé de réaliser un tel gradient. Il suffit, pour cela, de positionner sur une zone restreinte de la cellule un enroulement chauffant qui, d'une part, génère un gradient de température qui

permettra la mise en mouvement des particules et d'autre part initie la réaction de décomposition (chapitre 2). Deux cas doivent être envisagés :

a) L'enroulement chauffant est placé en bas de la cellule (figure 4.2).

Dans cette configuration il existe deux types de gradient de température :

- le premier correspond au cas classique de la convection naturelle où l'échauffement du fluide conduit à une diminution de sa masse volumique, à pression constante. Les molécules de fluide froides, ayant une masse volumique plus élevée, redescendent sous l'effet de la gravité. Un mouvement est donc créé à l'intérieur de la cellule ;
- le deuxième gradient est issu du chauffage par les parois (les parois plus chaudes que le cœur de la cellule provoquent un gradient radial). Néanmoins, dans cette configuration, les effets de ce deuxième gradient sont secondaires.

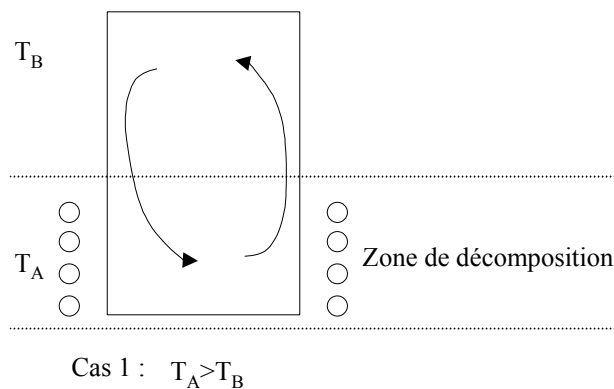


Figure 4.2 : Représentation schématique de l'influence de la position de l'enroulement chauffant dans le cas d'une cellule haute pression contenant un fluide supercritique. Cas 1 : $T_A > T_B$ (enroulement chauffant en bas de la cellule).

Nous réalisons l'expérience d'enrobage suivante : une masse de 0,6 g de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est mélangée avec 0,1 g de poudre de silice (SiO_2) dans un mélange supercritique CO_2/EtOH 80/20. Le bas de la cellule est chauffé à 200°C alors que le sommet est maintenu à 130°C . La pression dans l'installation est de 19 MPa (*ce protocole expérimental sera repris en détail dans le paragraphe 2.2*). En fin d'expérience, la poudre recueillie est partiellement enrobée (figure 4.3).

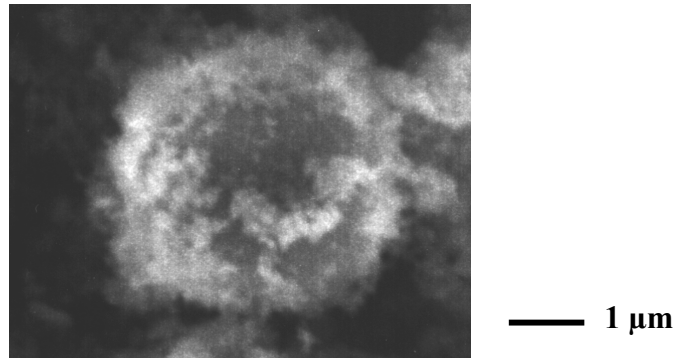
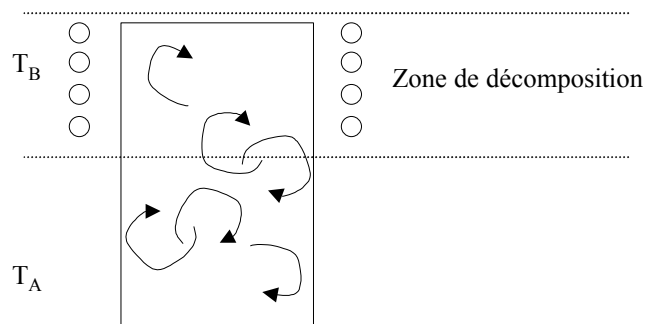


Figure 4.3 : Billes de silice (SiO_2) enrobées en milieu fluide supercritique (enroulement chauffant en bas).

b) L'enroulement chauffant est placé au sommet de la cellule (figure 4.4). Dans cette configuration, la mise en mouvement des particules est assurée par le gradient thermique radial qui provoque une convection du milieu fluide supercritique.



Cas 2 : $T_B > T_A$

Figure 4.4 : Représentation schématique de l'influence de la position de l'enroulement chauffant dans le cas d'une cellule haute pression contenant un fluide supercritique. Cas 2 : $T_B > T_A$ (enroulement chauffant en haut de la cellule).

Si nous refaisons la même expérience que précédemment, nous récupérons, dans ce cas, une poudre homogène et bien enrobée (figure 4.5).

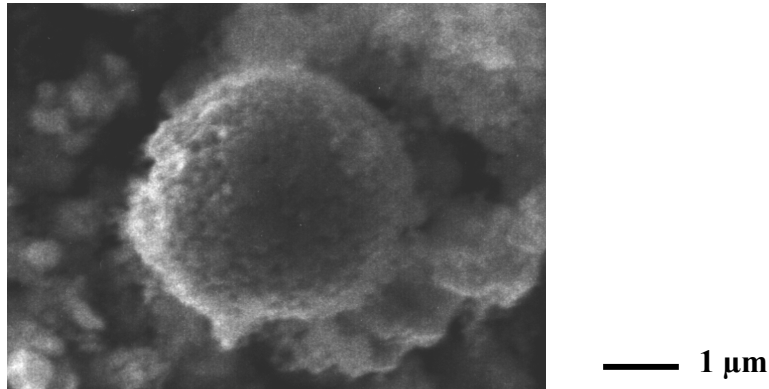


Figure 4.5 : Billes de silice (SiO_2) enrobées en milieu fluide supercritique (enroulement chauffant en haut).

Les résultats relatifs à l'enrobage de particules de silice montrent que la position de l'enroulement chauffant joue un rôle déterminant. En effet, elle détermine la zone dans laquelle la réaction de décomposition se produit, générant des nucléi de cuivre qui viennent se fixer sur la surface des particules en mouvement.

Le gradient de température imposé, à pression constante, génère également dans la cellule, un gradient de masse volumique et donc un gradient de concentration en précurseur. Ainsi, l'élévation de température provoque une diminution de la concentration à saturation en précurseur, ce qui induit la précipitation de ce dernier. Ainsi, lorsque l'enroulement chauffant est positionné en bas du réacteur, une partie du précurseur se décompose, alors qu'il a précipité, ce qui conduit à la formation de gros agrégats de cuivre qui ne participe pas à l'enrobage.

Lorsque l'enroulement chauffant est positionné en haut du réacteur, le précurseur qui précipite redescend vers la zone froide où il est solubilisé à nouveau. Finalement, nous nous retrouvons dans une situation où le bas du réacteur sert de « réservoir de précurseur ». Dans ces conditions, la réaction de décomposition du précurseur ne fournit que de petits germes de cuivre qui participent à l'enrobage.

L'étape de dispersion des particules de cœur dans le milieu fluide supercritique est sans nul doute primordiale dans notre procédé, garantissant la bonne qualité de l'enrobage final. Dans un premier temps, nous avons choisi de mettre en mouvement les particules à enrober par convection induite par un gradient thermique. Cependant, cette voie ne permet pas d'avoir un contrôle précis de l'agitation et de plus elle présente un certain nombre de limitation, notamment la difficulté à mettre en mouvement des particules de grosses tailles

(>50 μm). D'autres voies sont actuellement étudiées, en particulier un système d'agitation mécanique ou ultrasonique fonctionnant en température et en pression.

2.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole expérimental est basé sur le mode FERME décrit au chapitre 2. Nous reprenons également le montage présenté à la figure 2.2. Une quantité connue de précurseur est mélangée à une quantité connue de particules à enrober dans une cellule haute pression ($v=20 \text{ cm}^3$). Celle-ci est ensuite remplie par un volume déterminé du mélange CO_2/EtOH 80/20. A l'aide de l'étuve, l'ensemble est chauffé à une température T_A . Cette première élévation de température provoque une augmentation de la pression dans l'installation. Ensuite, à l'aide de l'enroulement chauffant, le sommet de la cellule est porté à la température T_B (avec $T_B \geq T_{\text{décomposition}}$). Cette nouvelle élévation de température s'accompagne d'une augmentation de la pression. A partir de cet instant, le bas de la cellule est à la température T_A alors que le sommet est à la température T_B .

Dans toute la zone où la température est supérieure à la température de décomposition, la réaction de thermolyse commence et c'est dans cette partie que s'effectue préférentiellement l'enrobage. Le système est maintenu dans ces conditions suffisamment longtemps pour que tout le précurseur soit décomposé. A la fin, le système est détendu et le retour à la température ambiante se fait sous une surpression du fluide utilisé afin de permettre le refroidissement des particules sans contact à l'air. Des particules sèches, sans trace de solvant sont ainsi récupérées.

Comme nous avons déjà pu le signaler, la réaction de décomposition du précurseur est le cœur du procédé. Nous reprenons donc les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées jusqu'ici, à savoir :

- Précurseur = $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $T_A=130^\circ\text{C}$, $T_B=200^\circ\text{C}$, $P \cong 19 \text{ MPa}$;
- Solvant : mélange CO_2/EtOH de composition molaire 80/20.

La suite de cette étude s'appuie sur deux exemples. Le premier concerne l'enrobage de particules de nickel. Ce choix a été motivé par le fait que la poudre initiale soit composée de particules sphériques dont la distribution en taille est réduite (2-5 μm). De plus, la réalisation d'une structure Ni/Cu devrait mettre en évidence l'influence de la couche mince de cuivre sur les propriétés magnétiques du nickel pur, comme cela a été montré pour des systèmes plans

multi-couches Ni/Cu [2, 3]. Le deuxième exemple traite de l'enrobage de particules de SmCo₅. Dans ce cas, l'idée générale est de pouvoir élaborer un aimant dur de petites dimensions, qui après enrobage pourrait développer des propriétés intéressantes dans le domaine de l'enregistrement magnétique.

3. ENROBAGE DE POUDRE DE NICKEL

3.1 POUDRE INITIALE

La poudre de nickel est fournie par Aldrich et est utilisée sans aucun traitement supplémentaire. La caractérisation de cette poudre par diffraction des rayons X ne révèle pas la présence d'impuretés (figure 4.6). D'un point de vue morphologique, ces particules sont intéressantes dans la mesure où elles présentent une forme globalement sphérique. Cependant, leur surface est très rugueuse (figure 4.7).

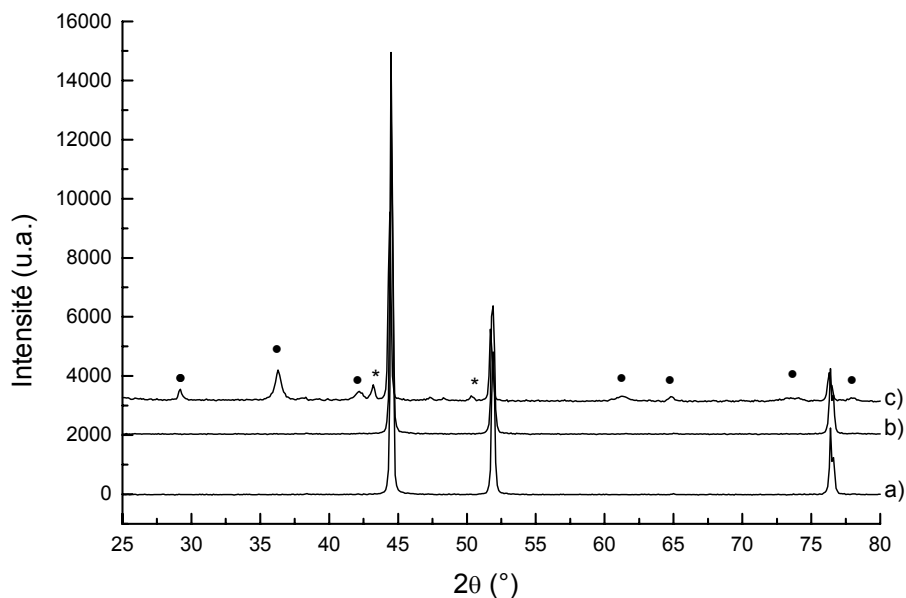


Figure 4.6 : Diffractogramme de la poudre initiale de nickel a), de celle du nickel traitée en milieu fluide supercritique b) et du nickel enrobé c), dans ce dernier cas présence de Cu_2O (•) et de Cu (*).

3.2 INFLUENCE DU TRAITEMENT SUPERCRITIQUE

Nous avons déterminé, avant toute chose, l'influence du traitement en température et en pression, dans le milieu CO_2/EtOH supercritique mis en œuvre, sur les propriétés des particules de cœur. Pour cela, une quantité connue de nickel ($m=0,4$ g), sans précurseur, est placée dans le réacteur de dépôt. Le système est laissé une heure dans un mélange supercritique CO_2/EtOH 80/20 à 200°C et 19 MPa.

La diffraction des rayons X sur cette poudre (figure 4.6b) ainsi que des observations au microscope électronique à balayage (figure 4.7b), ne révèlent pas de modifications chimiques ou morphologiques.

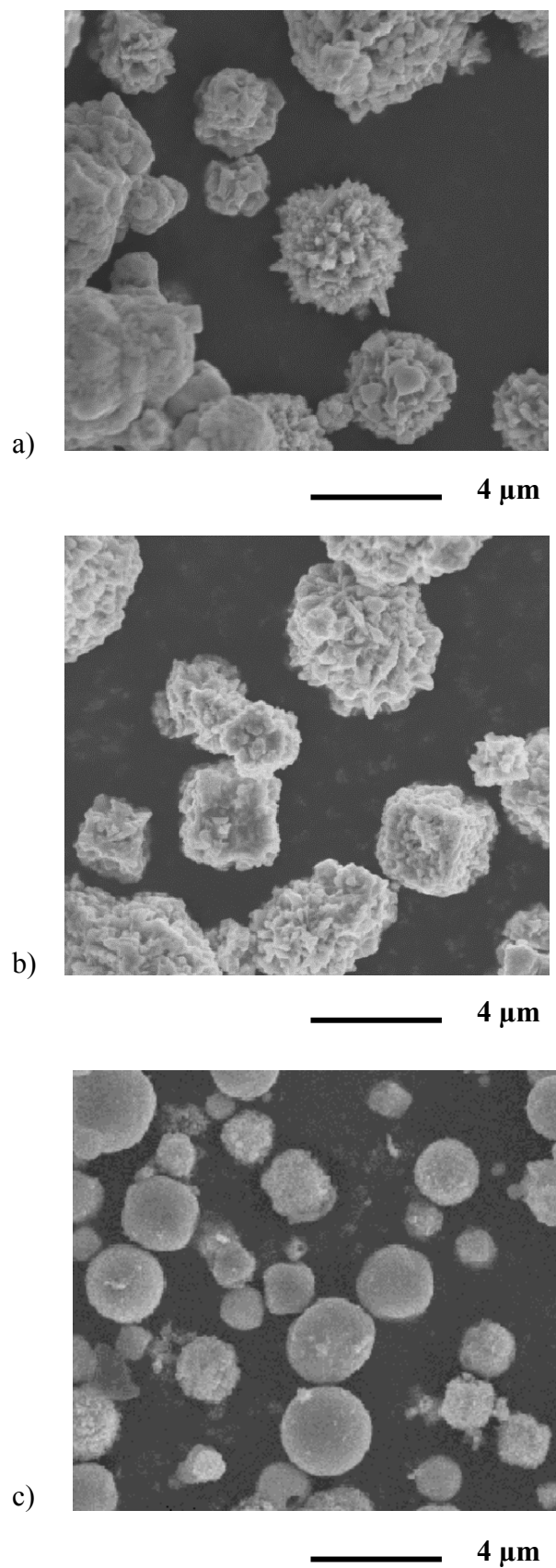


Figure 4.7 : Photographies MEB de la poudre initiale de nickel a), de celle du nickel traitée en milieu fluide supercritique b) et du nickel enrobé c).

3.3 ENROBAGE

Dans le réacteur de dépôt, une masse de 0,9 g de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est mélangée avec 0,1 g de nickel. 4,5 ml d'éthanol et 8 MPa de CO_2 sont introduits à température ambiante (mélange de composition molaire 80/20 en CO_2/EtOH). Ce mélange est ensuite porté dans les conditions suivantes : $T_A=130^\circ\text{C}$, $T_B=200^\circ\text{C}$, $P=19$ MPa pendant 1 heure. Le système est détendu en maintenant T_A et T_B constants puis refroidi sous une surpression de CO_2 .

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre récupérée révèle la présence du cuivre, du nickel, mais aussi de l'oxyde de cuivre Cu_2O (figure 4.6c). Après enrobage, la poudre change de morphologie : elle est constituée de billes présentant une surface lisse (figure 4.7c). Il reste, toutefois, quelques particules initiales, mal enrobées. Les analyses élémentaires par spectroscopie Auger (microsonde Auger VG 310F), réalisées sur les particules enrobées, confirment la présence d'une couche à base de cuivre sur les particules de nickel (figure 4.8). Cependant, étant donné la surface inhomogène des particules initiales de nickel et les difficultés liées à l'analyse simultanée de plusieurs billes enrobées (il est difficile d'isoler des particules microniques), ces profils ne permettent pas d'avoir des informations fiables sur l'épaisseur de l'enrobage.

La figure 4.10 présente la granulométrie des échantillons avant et après enrobage. Nous nous apercevons que le sommet de la distribution granulométrique ($d=3,5 \mu\text{m}$) est très légèrement déplacé vers la droite ($\Delta < 500$ nm), ce qui correspond au dépôt d'une couche mince. Ce résultat correspond à la faible quantité de précurseur introduit au départ et la grande surface à recouvrir (présence de nombreux creux). Dans la distribution granulométrique de la poudre enrobée, il faut noter l'apparition d'un épaulement pour les diamètres de particules inférieurs à $2 \mu\text{m}$.

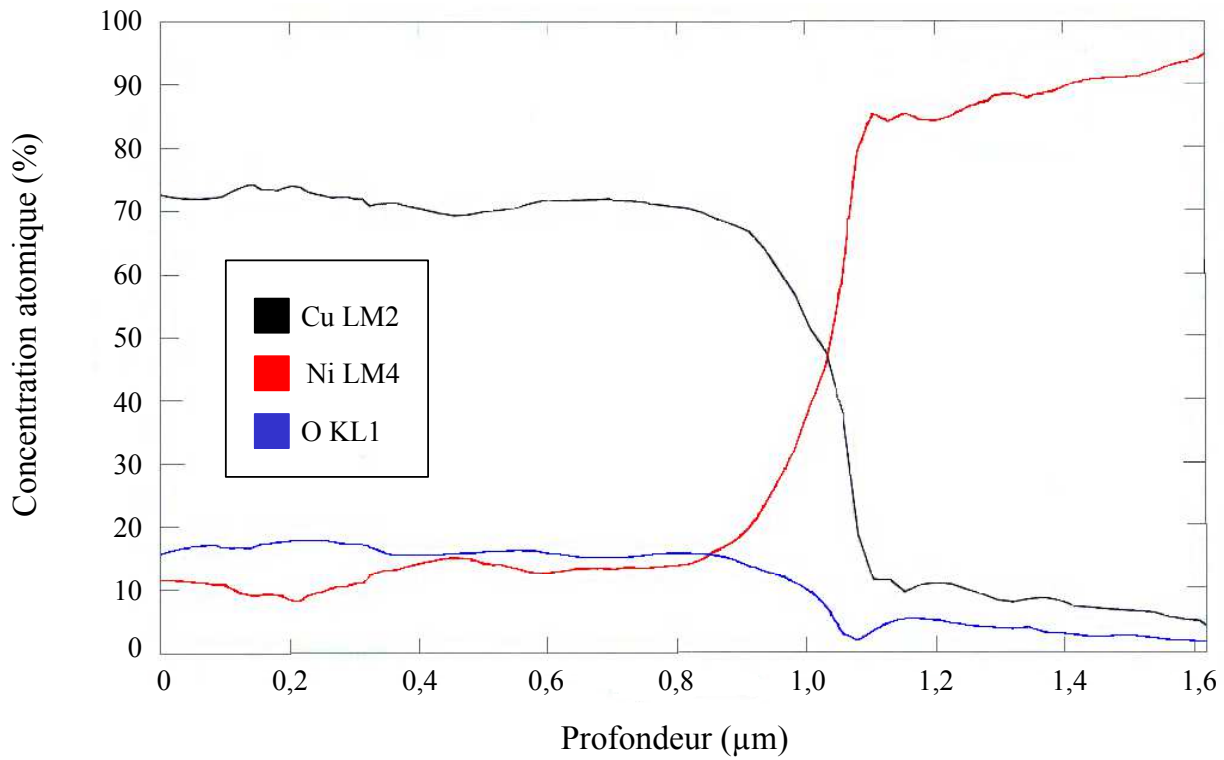


Figure 4.8 : Profils de composition sur billes de nickel enrobées, obtenus par spectroscopie Auger.

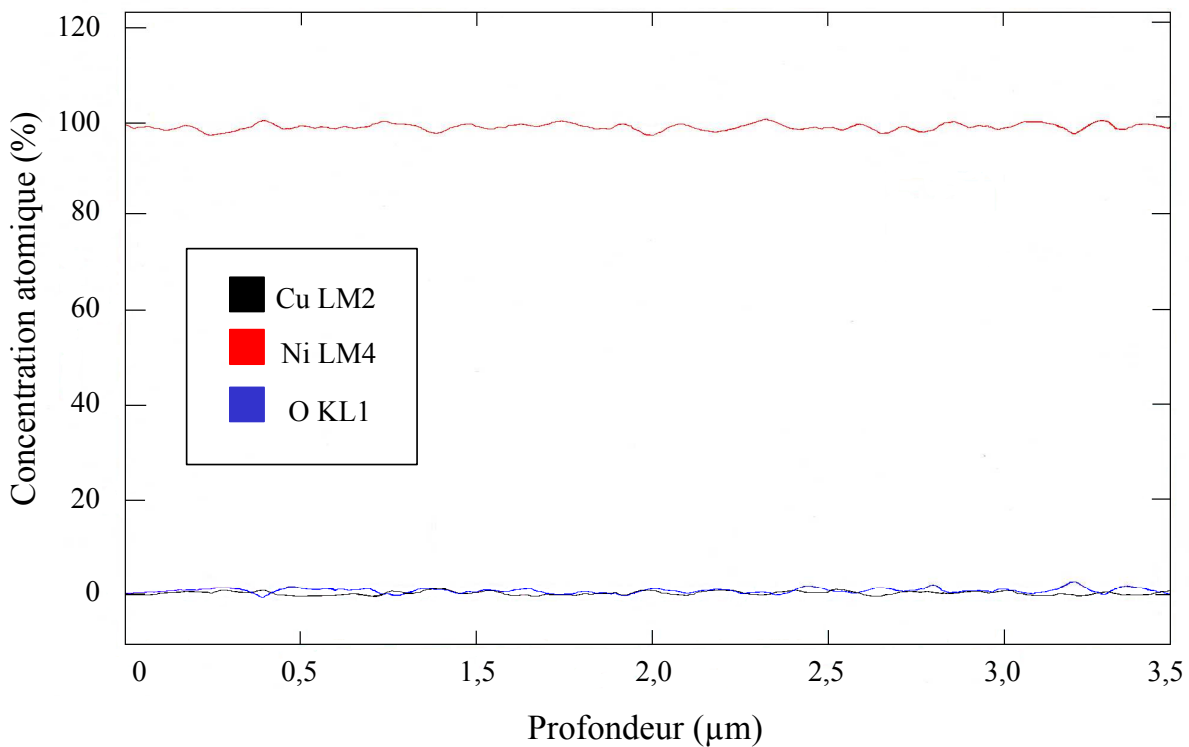


Figure 4.9 : Profils de composition sur billes de nickel initiales, obtenus par spectroscopie Auger.

Ce phénomène s'explique par la formation, au cours de l'expérience, de billes à base de cuivre. En effet, une partie du cuivre formé au cours de la décomposition de $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne participe pas à l'enrobage et aura plutôt tendance à précipiter directement (voir chapitre 3).

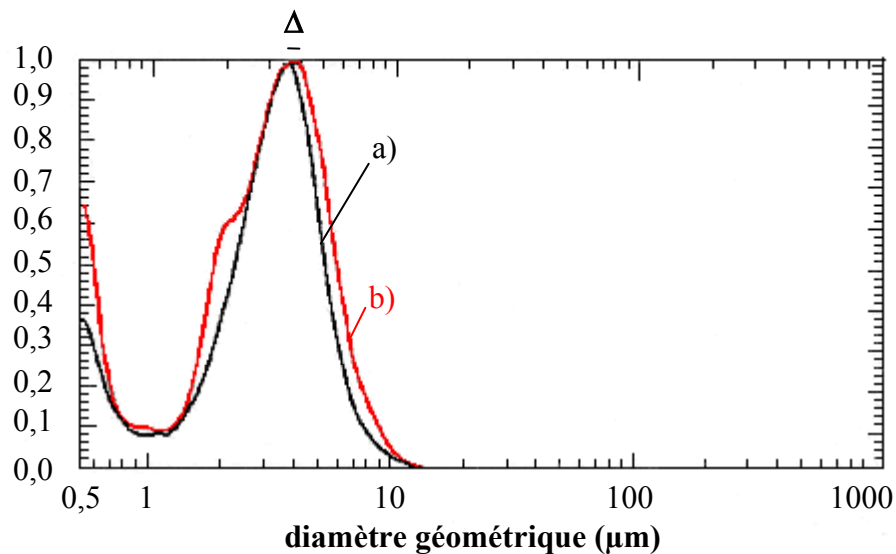


Figure 4.10 : Distribution granulométrique de la poudre initiale de nickel a) et de celle de nickel enrobée b) (granulomètre Malvern Mastersizer 200s).

3.4 NATURE DU DEPOT

Dans ces expériences, nous nous sommes heurtés au problème de l'oxydation de la couche de cuivre. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de ce phénomène :

- la présence d'une légère couche d'oxyde de nickel NiO en surface pourrait favoriser la formation de Cu_2O . Cependant, les profils de composition par spectroscopie Auger (figure 4.9) ne révèlent pas la présence d'oxygène sur les particules de départ ;
- les billes de nickel pourraient jouer le rôle de catalyseur dans une éventuelle réaction d'oxydation en milieu fluide supercritique. Nous n'avons pas fait d'études spécifiques pour infirmer ou confirmer cette hypothèse ;
- la dernière hypothèse concerne la morphologie de la couche de cuivre. En considérant les résultats obtenus dans le chapitre précédent, nous savons que la décomposition du précurseur conduit à la formation de petites cristallites de cuivre très réactives. Ces dernières viennent donc se fixer sur la surface des particules en mouvement, réalisant ainsi l'enrobage. De ce fait, la couche de cuivre formée, résulte de l'agrégation de nanoparticules qui pourront ensuite, suivant la nature du substrat, évoluer (diffusion de

surface, croissance). Or, nous avons vu qu'une telle organisation en nanostructure est propice à l'oxydation (chapitre 3). C'est pourquoi, nous avons modifié le protocole opératoire et porté les échantillons, au cours de l'enrobage, à la température de 300°C. Les conditions opératoires sont : $m_{\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,9 \text{ g}$, $m_{\text{Ni}} = 0,1 \text{ g}$, $T_A = 130^\circ\text{C}$, $T_B = 300^\circ\text{C}$, $P = 22 \text{ MPa}$, durée : 1 heure.

L'analyse par diffraction des rayons X sur la poudre recueillie met en évidence l'absence de la phase Cu_2O (figure 4.11). De plus, la poudre ne présente plus le même aspect. La coque de cuivre n'est plus aussi lisse (figure 4.12). Nous distinguons clairement qu'elle résulte de l'agrégation de particules dont la taille est dans la gamme 0,5-1 μm . Nous retrouvons ainsi le phénomène de grossissement des cristallites en fonction de la température (chapitre 3, paragraphe 3.4), rendant ces dernières moins sensibles à l'oxydation.

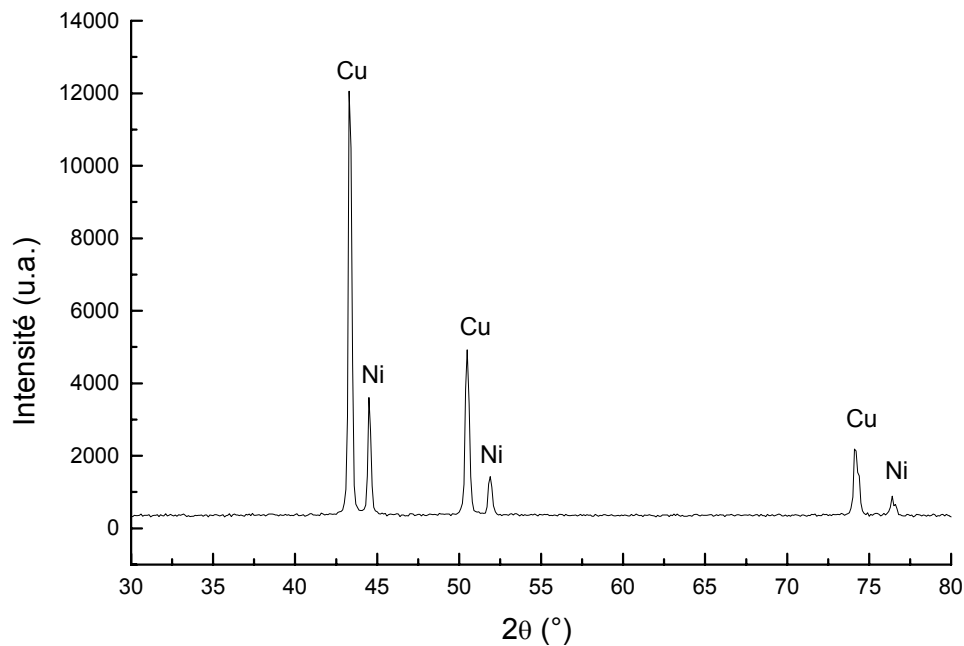


Figure 4.11 : Diffractogramme sur poudre de nickel enrobée par du cuivre à 300°C.

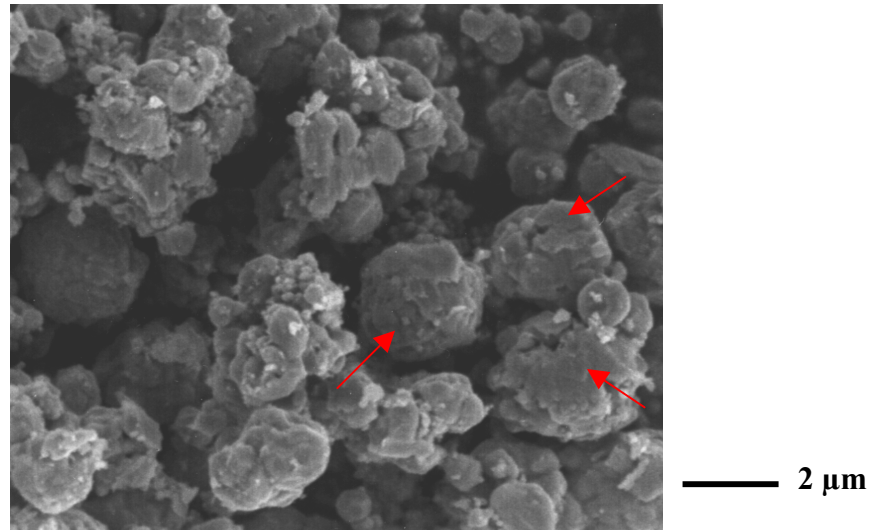


Figure 4.12 : Photographie MEB obtenue sur la poudre de nickel enrobée à 300°C. Les flèches rouges mettent en évidence le grossissement des cristallites qui constitue la couche de cuivre.

3.5 PROPRIETES MAGNETIQUES

Nous allons maintenant étudier l'évolution des propriétés magnétiques des échantillons avant et après enrobage. Les mesures magnétiques sont faites à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) à la température de 270 K. Chaque échantillon est fixé dans une résine de type acrylique afin d'éviter toute rotation des particules durant la mesure. Les résultats obtenus se présentent sous la forme d'un cycle d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué) (figure 4.13).

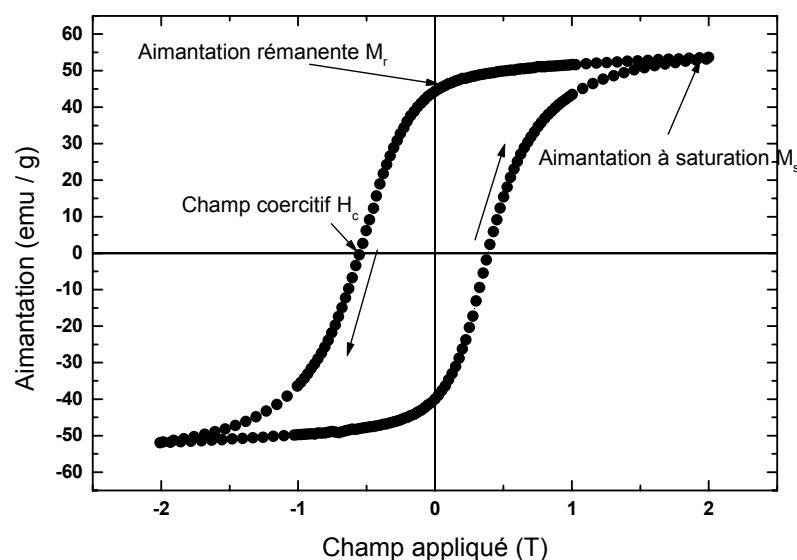


Figure 4.13 : Principaux paramètres déterminés à partir d'un cycle d'hystérésis. Champ coercitif H_c , aimantation à saturation M_s , aimantation rémanente M_r .

L'application d'un champ magnétique suffisamment important permet d'aligner avec ce champ les moments des particules constituant la poudre. Lorsque l'alignement est réalisé, la valeur maximale de l'aimantation ainsi obtenue correspond à l'aimantation à saturation (M_s). Lorsque la valeur du champ appliqué diminue, les moments cessent d'être parfaitement alignés avec le champ et l'aimantation diminue. La valeur de l'aimantation à champ nul correspond à l'aimantation rémanente (M_r). Le rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation ($\frac{M_r}{M_s}$) est appelé rapport rémanent et varie entre 0 et 1. Le champ coercitif H_c correspond à la valeur du champ à appliquer pour annuler l'aimantation de l'échantillon.

La figure 4.14 présente le cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre initiale de nickel. La valeur du champ coercitif est faible ($H_c=5 \times 10^{-3}$ T), caractéristique d'un matériau magnétiquement doux. La valeur de l'aimantation à 0,2 T est de 46,5 emu/g et celle de l'aimantation rémanente est de 2,7 emu/g.

La figure 4.15 présente le cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre de nickel traitée en milieu fluide supercritique (paragraphe 3.2). Aucune modification notable par rapport à la poudre initiale n'est à signaler.

Ce résultat confirme bien que le traitement supercritique ne modifie pas les propriétés de la poudre initiale.

Les mesures sur la poudre de nickel enrobée (préparée au paragraphe 3.3) conduisent au cycle d'hystérésis présenté à la figure 4.16. Plusieurs modifications sont à signaler :

- l'aimantation à 0,2 T diminue considérablement (elle passe de 46,5 emu/g à 14,5 emu/g). Cette baisse est liée à la présence dans l'échantillon de cuivre et d'oxyde de cuivre non magnétique ;
- la valeur du champ coercitif est multipliée par un facteur 1,5 (de 5×10^{-3} à 7×10^{-3} T). De plus, il est également intéressant de noter la présence d'une anomalie dans le cycle, pour les faibles valeurs de champs appliqués (autour de 5×10^{-3} T). Elle est caractéristique de la présence dans l'échantillon d'une phase non magnétique. En l'occurrence, dans notre cas, elle peut être attribuée à la présence de la couche à base de cuivre. Nous remarquons que ces comportements particuliers ont été observés pour différents enrobages de poudre de nickel par du cuivre ou par un mélange cuivre/oxyde de cuivre.
- Après enrobage, la valeur de l'aimantation rémanente est de 1,5 emu/g.

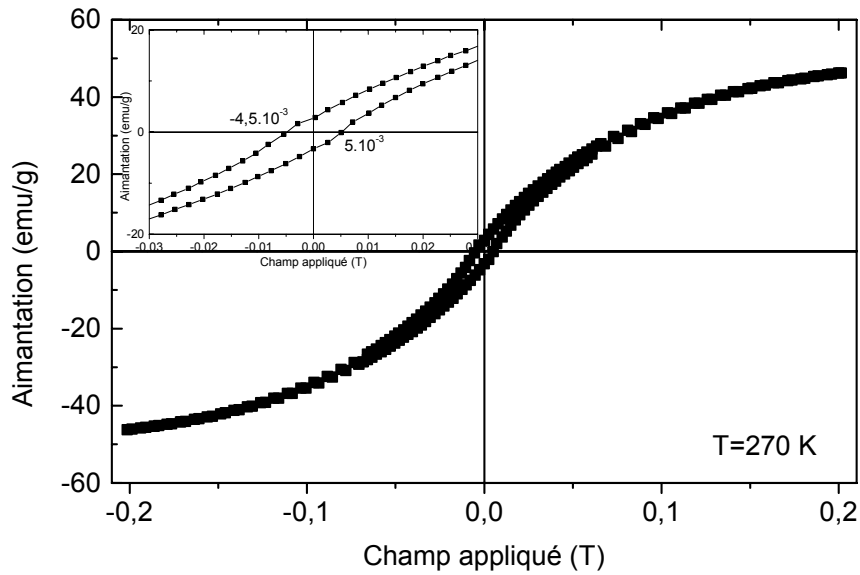


Figure 4.14 : Cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre initiale de nickel.

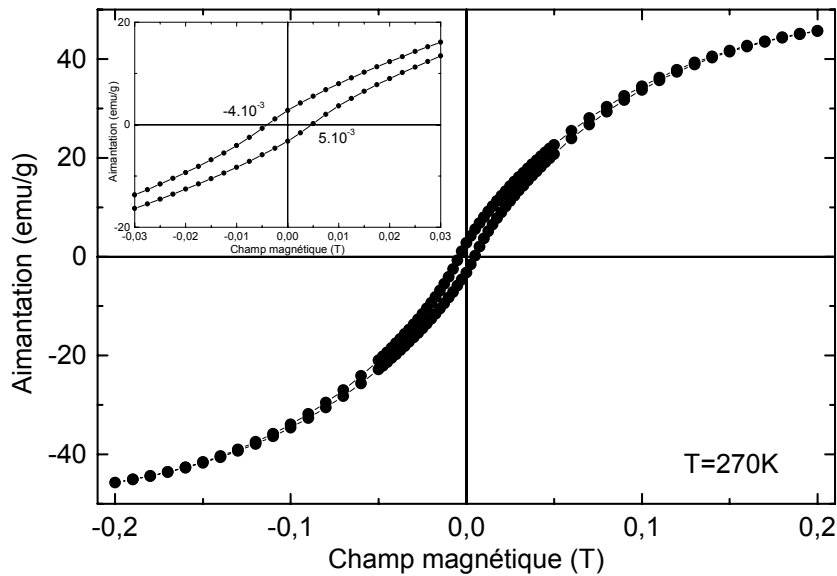


Figure 4.15 : Cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre de nickel traitée en milieu supercritique.

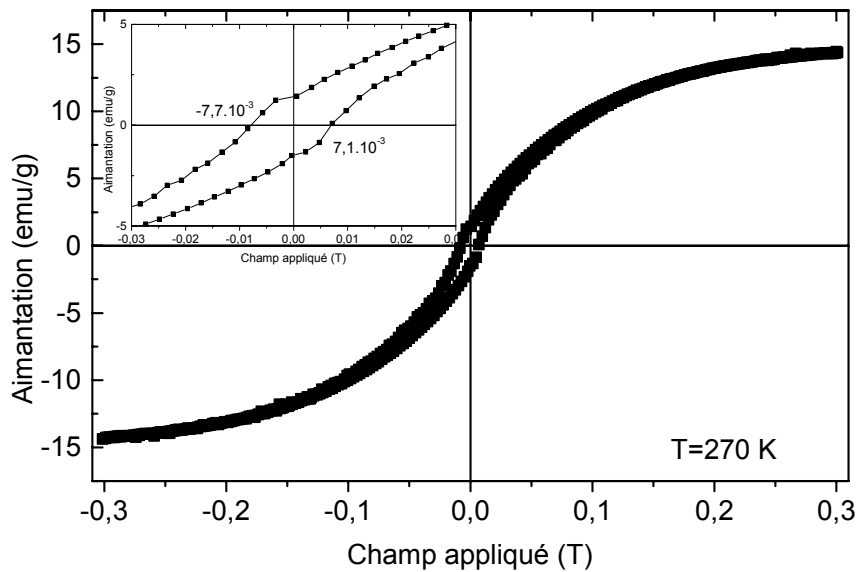


Figure 4.16 : Cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre de nickel enrobée.

Pour comprendre l'influence de l'enrobage sur les propriétés magnétiques, rappelons très brièvement l'organisation, d'un point de vue microstructural, d'un matériau magnétique. Nous pouvons supposer que les échantillons réels sont composés d'un grand nombre de petites régions appelées domaines, à l'intérieur desquels l'aimantation locale est saturée (hypothèse de Weiss). La direction de l'aimantation n'est pas nécessairement la même dans des domaines différents. Chaque domaine est séparé par une paroi appelée paroi de Bloch. Elle représente, dans un cristal, la couche de transition qui sépare des domaines adjacents aimantés dans des directions différentes. La variation complète de la direction de l'aimantation entre les domaines n'a pas lieu de manière discontinue au niveau du plan atomique. Elle se produit, au contraire, de façon progressive sur un grand nombre de plans atomiques. Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique extérieur, ce dernier agit comme une pression qui pousse les parois de Bloch, de façon à augmenter le volume du domaine favorisé par ce champ. Le mouvement de ces parois est sensible à la présence dans l'échantillon de défauts. Généralement leur présence constitue des obstacles au déplacement des parois si bien que l'aimantation croît plus lentement en fonction du champ appliqué [4, 5].

Macroscopiquement, le champ coercitif est le champ nécessaire pour changer le sens de l'aimantation d'un ferromagnétique préalablement aimanté. Microscopiquement, c'est un champ qui est suffisant pour décrocher les parois de Bloch des positions d'équilibre qu'elles occupent et leur faire effectuer un déplacement irréversible de grande amplitude. Le retour de l'aimantation d'un matériau préalablement saturé fait intervenir essentiellement deux notions :

- le champ de nucléation H_N : il permet la formation de noyaux d'aimantation inverse, avec émergence des parois associées ;
- le champ de propagation H_P : il permet le renversement de l'aimantation en déplaçant les parois précédemment formées à travers l'échantillon tout entier.

Considérons un matériau aimanté à saturation dans une direction. Il n'y a alors plus de domaine, l'aimantation étant uniformément dirigée dans la même direction. Pour faire s'inverser l'aimantation, il faut créer un domaine aimanté en sens inverse, qui puisse se développer à travers tout l'échantillon. Pour créer un domaine aimanté en sens inverse, il faut appliquer un champ au moins égal au champ H_N . Pour qu'un tel domaine puisse s'accroître, il faut que le champ soit supérieur au champ H_P . Usuellement, le champ de nucléation est très petit voire nul, donc inférieur au champ de propagation. Cette configuration correspond classiquement aux cycles d'hystérésis que nous avons rencontrés jusqu'à présent. Le cas inverse ($H_N > H_P$) se caractérise par un cycle d'hystérésis « carré ».

Pour chaque domaine, dès que le champ appliqué est supérieur à H_p (ce dernier n'ayant pas la même valeur en tous les points du cristal du fait de l'existence de tensions mécaniques irrégulières, de l'existence d'impuretés, de dislocations), les parois se propagent jusqu'à ce qu'elles rencontrent un obstacle plus important qu'elles ne peuvent vaincre seulement si le champ est assez grand. Le champ H_p le plus grand, pour lequel les parois des domaines en formation pourront parcourir tout le matériau, n'est autre que le champ coercitif. La présence d'impuretés, notamment d'inclusions non magnétiques, modifie considérablement les propriétés magnétiques. Il a en effet été montré que l'énergie d'une paroi est abaissée lorsque celle-ci traverse des inclusions non magnétiques dont les dimensions sont grandes devant l'épaisseur de la paroi de Bloch [4, 5]. Ces inclusions auront donc pour effet de bloquer les parois, augmentant ainsi le champ coercitif.

Dans notre cas, l'augmentation significative des valeurs du champ coercitif peut être attribuée à la présence de la couche à base de cuivre déposée en surface de nos échantillons. Cette dernière joue alors ce rôle de défaut non magnétique qui entrave les déplacements des parois.

3.6 CONCLUSION

Dans ce premier exemple, nous avons présenté les capacités de notre procédé à déposer une couche mince à base de cuivre sur des particules de nickel dont la surface est irrégulière. A la température de 200°C, un mélange de Cu_2O/Cu est obtenu alors que pour une température de 300°C seul le cuivre est présent. L'influence de la couche à base de cuivre, non magnétique, est mise en évidence lors des mesures magnétiques où les échantillons enrobés présentent une augmentation significative de leur champ coercitif.

4. ENROBAGE DE POUDRES DE SmCo_5

Ces dernières années, un effort considérable a été fourni pour améliorer les capacités de stockage de l'information. La solution magnétique est intéressante dans la mesure où la diminution des dimensions des domaines magnétiques se traduit par un gain en densité de stockage de l'information. Ces petites particules doivent résister aux agressions extérieures (pollution, oxydation), conserver leurs propriétés magnétiques (problème du superparamagnétisme) et enfin, rester magnétiquement indépendantes. Cette dernière condition est essentielle si nous voulons pouvoir coder l'information sans interférer avec les domaines magnétiques adjacents. Finalement, pour de telles applications, les objectifs sont doubles :

- réaliser des particules magnétiques de très petite taille, si possible nanométrique et avec une granulométrie la plus homogène possible.
- être capable de rendre ces particules de cœur physiquement et magnétiquement indépendantes.

Les structures cœur-écorce semblent être prometteuses puisque la présence d'une couche non magnétique (écorce) peut jouer le rôle de barrière protectrice tout en séparant chaque particule magnétique (cœur).

Nous présentons, ici, les résultats concernant l'élaboration d'une poudre de SmCo_5 par broyage mécanique et son enrobage par le procédé décrit précédemment. Afin de développer une nouvelle structure composite dédiée au stockage de l'information, il faut que les échantillons présentent une grande valeur de M_s et une coercitivité modérée. C'est pourquoi nous nous sommes fixé le cahier des charges suivant :

- taille des particules de SmCo_5 (domaines magnétiques à enrober) = quelques nanomètres ;
- champ coercitif des échantillons enrobés = environ 0,5 T ;
- Aimantation à saturation des échantillons enrobés = 50 emu/g.

4.1 PREPARATION DES POUDRES DE SmCo_5

Les échantillons de SmCo_5 sont préparés par fusion des éléments constitutifs (Sm et Co pris dans le rapport stœchiométrique 1 : 5 avec une pureté supérieure à 99,5 %) dans un four à induction haute fréquence sous atmosphère d'argon purifié. Cette fusion, réalisée dans

un creuset de cuivre refroidi à l'eau, est répétée 4 fois afin d'assurer l'homogénéité des échantillons. A la fin de cette première étape, nous vérifions, par diffraction des rayons X sur poudre, l'obtention de la phase SmCo_5 (figure 4.17). Cette poudre, très hétérogène est constituée d'éclats facettés et est tamisée à $100\ \mu\text{m}$ pour faciliter l'étape de broyage (figure 4.18).

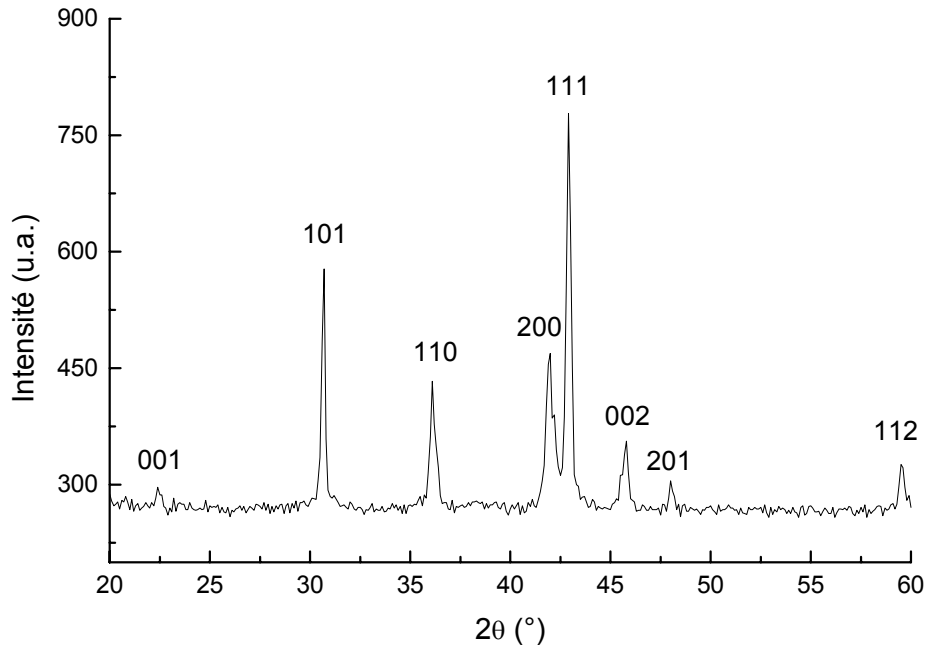
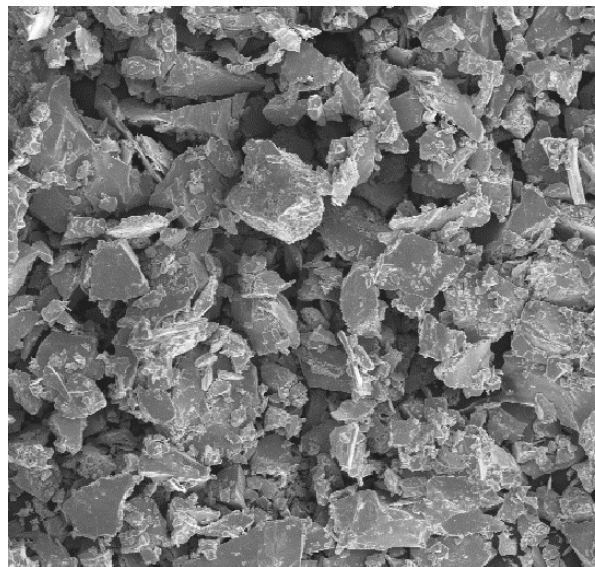


Figure 4.17 : Diffractogramme réalisé sur une poudre initiale de SmCo_5 . L'indexation de cette phase est en bon accord avec [6].



————— 100 μm

Figure 4.18 : Poudre de SmCo_5 tamisée à $100\ \mu\text{m}$.

La poudre est broyée mécaniquement sous atmosphère d'argon à l'aide d'un broyeur planétaire de type Fritsch P5. Pour chaque expérience de broyage, nous utilisons une jarre de 50 ml en acier inoxydable, fermée hermétiquement en boîte sèche. Le rapport massique entre les billes (acier inoxydable, diamètre 10 mm) et l'échantillon de SmCo_5 est voisin de 15. Classiquement, au cours d'une expérience de broyage mécanique, deux paramètres peuvent être adaptés : la vitesse et le temps de broyage. Nous allons successivement étudier l'influence de ces deux paramètres sur les différentes propriétés, cristallinité, morphologie, granulométrie, magnétisme, des échantillons de SmCo_5 .

4.2 INFLUENCE DE LA VITESSE DE BROYAGE

Dans cette partie, nous fixons le temps de broyage à 2 heures et nous faisons varier la vitesse.

4.2.1 CRISTALLINITE

La figure 4.20 présente les diffractogrammes du SmCo_5 en fonction de la vitesse de broyage. L'augmentation de la vitesse s'accompagne d'un élargissement des raies caractéristiques du SmCo_5 . Jusqu'à 200 tours/min, tous les pics de diffraction sont encore visibles. A 300 tours/min, seule la raie la plus intense, considérablement élargie, est encore présente. Aucune trace de décomposition de l'échantillon (même dans les conditions les plus énergétiques) ni de pollution due au procédé de broyage ne sont mises en évidence par cette méthode de caractérisation.

4.2.2 MORPHOLOGIE

Sur la figure 4.19, différentes photographies MEB montrent l'évolution des particules (morphologie, taille) en fonction de la vitesse de broyage. L'augmentation de ce paramètre induit une disparition des particules facettées. Globalement, elles deviennent de plus en plus rondes. D'un point de vue granulométrique, la taille moyenne des particules évolue en deux étapes. Après un broyage de 2 heures à 200 tours/min, les « gros » blocs initiaux (50-100 μm) ont disparu au profit de petites particules dont la taille est dans la gamme 1-10 μm . Ensuite, l'augmentation de la vitesse de broyage se traduit par une augmentation de la taille moyenne

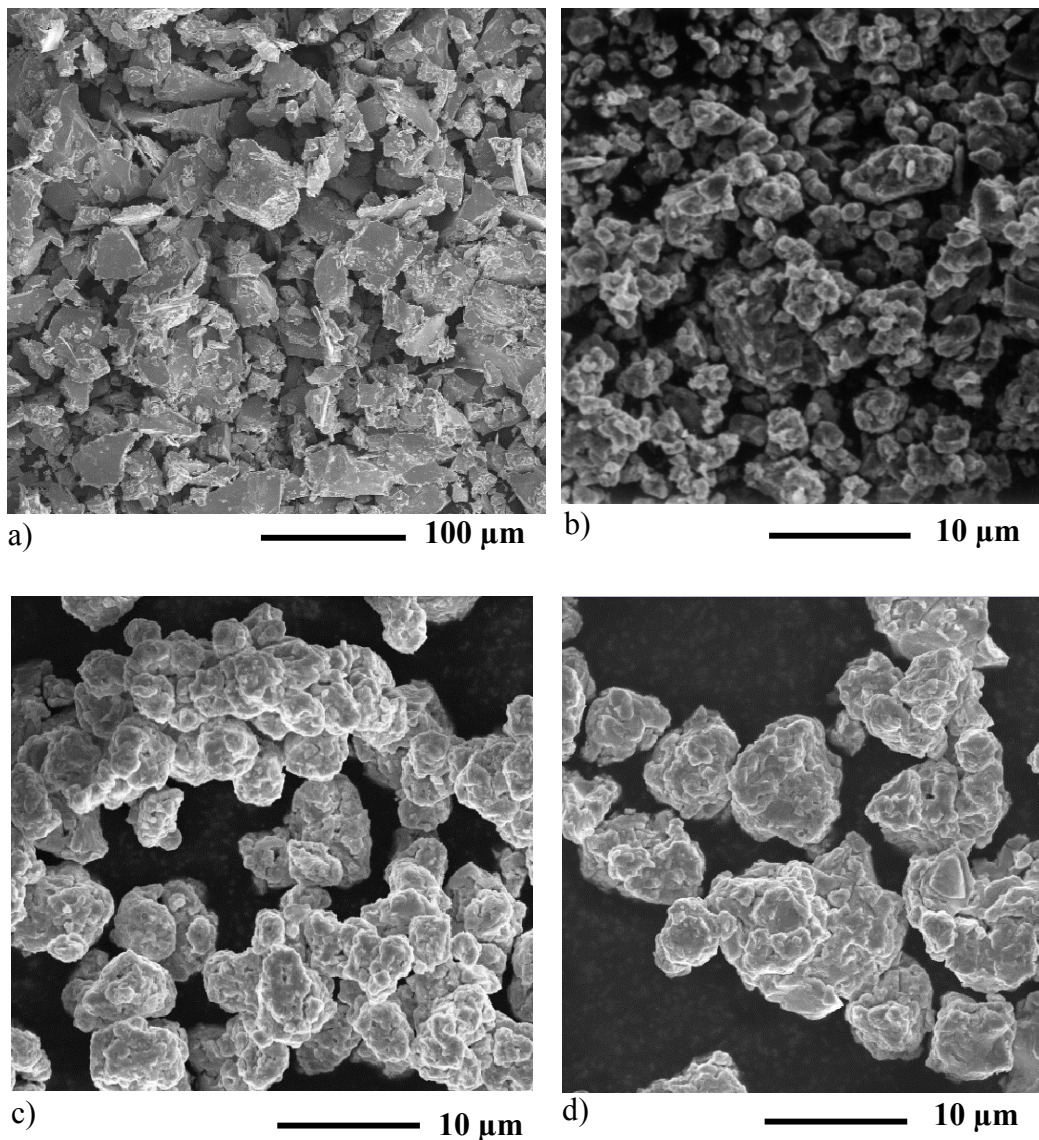


Figure 4.19 : Photographies MEB de différentes poudres de SmCo_5 : initiale a), broyée à 200 tours/min b), broyée à 250 tours/min c), broyée à 300 tours/min d).

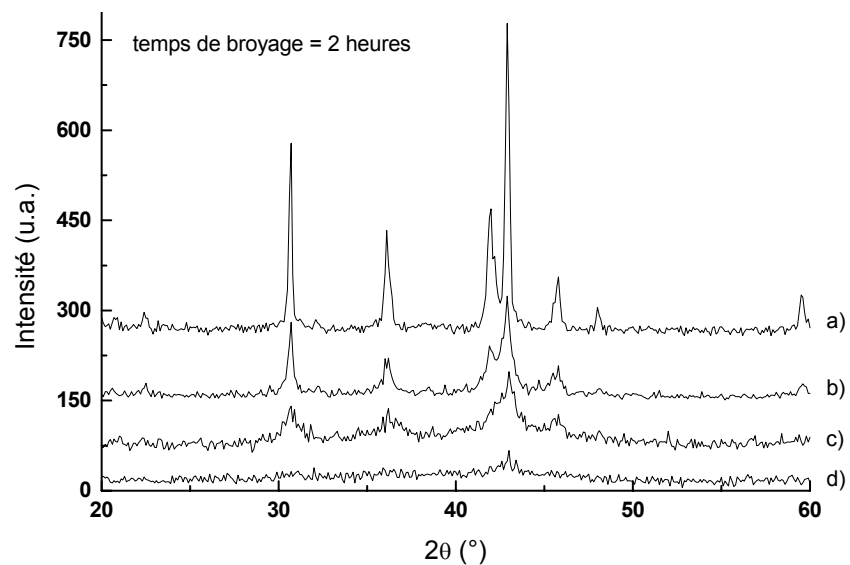


Figure 4.20 : Evolution du diffractogramme de SmCo_5 en fonction de la vitesse de broyage : initial a), 200 tours/min b), 250 tours/min c), 300 tours/min d).

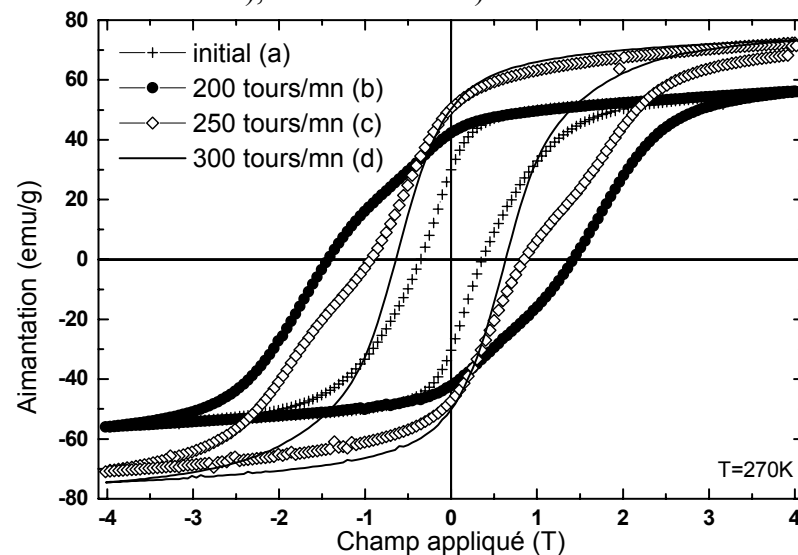


Figure 4.21 : Evolution des propriétés magnétiques du SmCo_5 en fonction de la vitesse de broyage.

puisque après un broyage de 2 heures à 300 tours/min, les particules sont essentiellement dans l'intervalle 10-20 μm .

4.2.3 PROPRIETES MAGNETIQUES

Dans cette étude, les mesures sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID, selon le même protocole présenté au paragraphe 3.5.

L'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la vitesse de broyage est représentée à la figure 4.21. Dans tous les cas, nous obtenons un cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau magnétique isotrope. Ce point est généralement observé pour des matériaux élaborés par broyage mécanique puisque ce dernier crée une répartition aléatoire des cristallites.

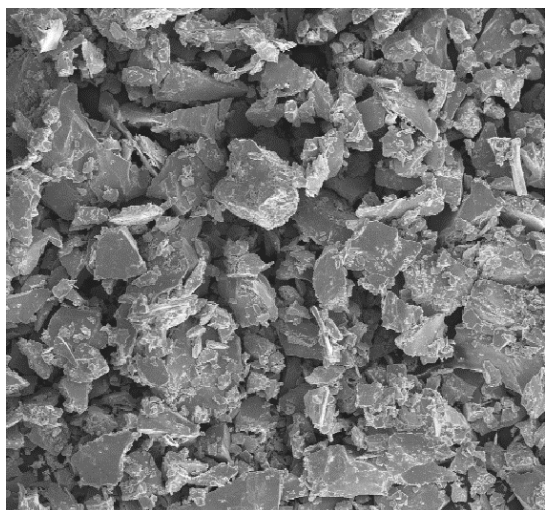
Le champ coercitif passe par un maximum pour l'échantillon broyé 2 heures à 200 tours/min ($H_c=1,4$ T) puis diminue avec la vitesse (0,8 T pour 250 tours/min et 0,6 T pour 300 tours/min). Il est intéressant de remarquer que les cycles d'hystérésis des échantillons broyés à 200 tours/min et 250 tours/min présentent une anomalie à bas champs. Elle est caractéristique de la présence, dans l'échantillon, de deux phases magnétiquement différentes. Les cycles des échantillons initial et broyé à 300 tours/min ne présentent pas cette anomalie.

L'aimantation à 4 T augmente avec la vitesse de broyage (de 56 emu/g à 70 emu/g). Les poudres broyées sont constituées de petites particules magnétiques, dispersées, qui s'orientent plus facilement avec le champ que les grosses particules initiales. Dans un premier temps, le broyage mécanique aura donc tendance à augmenter l'aimantation à 4 T des échantillons.

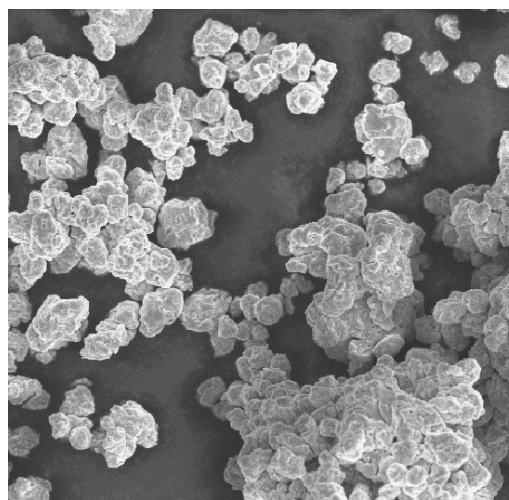
La valeur du rapport rémanent, quant à elle, évolue de $R=0,55$ (échantillon initial) à $R=0,7$ (échantillons broyés à 250 et 300 tours/min) et $R=0,75$ (échantillon broyé à 200 tours/min).

4.3 INFLUENCE DU TEMPS DE BROYAGE

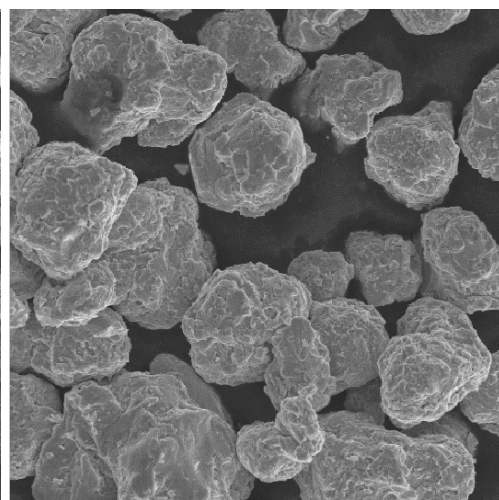
Dans cette partie, nous fixons la vitesse de broyage à 250 tours/min et nous faisons varier le temps de broyage de 0 à 12 heures.



a) 100 μm



b) 20 μm



c) 20 μm

Figure 4.22 : Photographies MEB de différentes poudres de SmCo_5 broyées à 250 tours/min : initiale a), broyée 2 heures b), broyée 12 heures c).

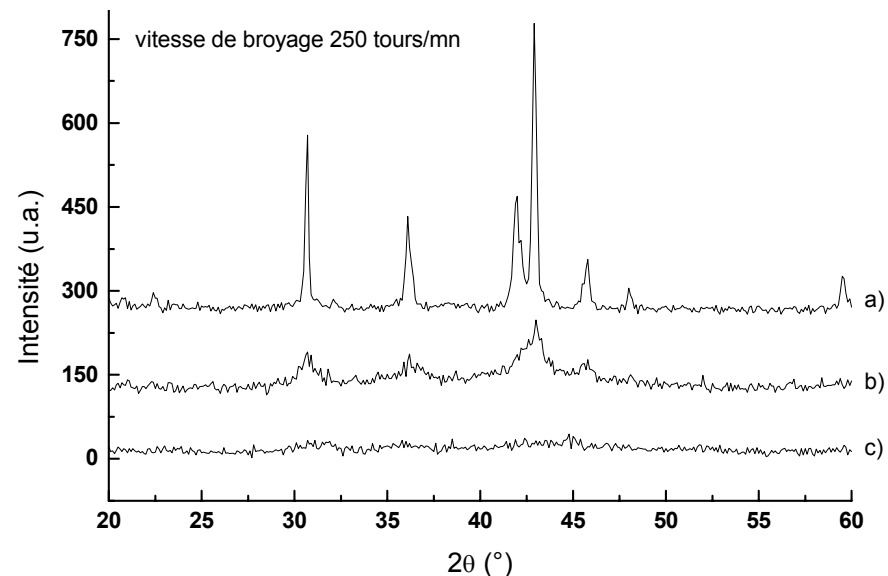


Figure 4.23 : Evolution du diffractogramme de SmCo_5 en fonction du temps de broyage initial a), 2 heures b), 12 heures c).

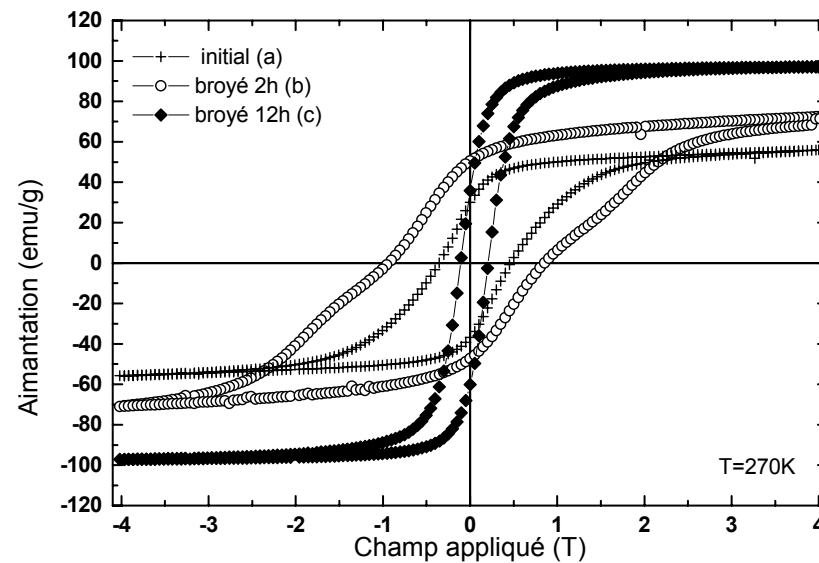


Figure 4.24 : Evolution des propriétés magnétiques du SmCo_5 en fonction du temps de broyage.

4.3.1 CRISTALLINITE

La figure 4.23 montre l'influence du temps de broyage sur l'état de cristallisation du SmCo_5 . Plus ce temps est long, plus les raies caractéristiques du SmCo_5 s'élargissent. Au bout de 12 heures, l'échantillon apparaît amorphe aux rayons X.

4.3.2 MORPHOLOGIE

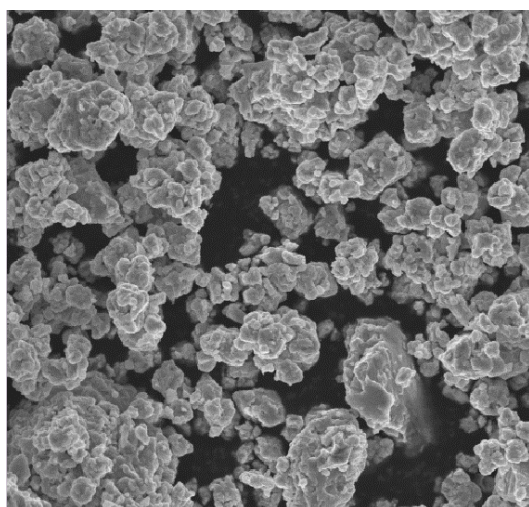
L'évolution de la morphologie des particules en fonction du temps de broyage est significative (figure 4.22). Plus le temps augmente, plus la forme des particules s'arrondit et nous constatons également la disparition des particules facettées. Au bout de 12 heures, nous obtenons des particules sphériques qui semblent constituées d'une multitude de couches collées, de manière aléatoire, les unes sur les autres. Comme dans le paragraphe précédent (influence de la vitesse de broyage), la taille moyenne des échantillons diminue (après 2 heures les particules ont un rayon moyen compris entre 1 et 10 μm) puis augmente avec le temps (après 12 heures, la plupart des particules se retrouvent dans la gamme 20-30 μm).

4.3.3 PROPRIETES MAGNETIQUES

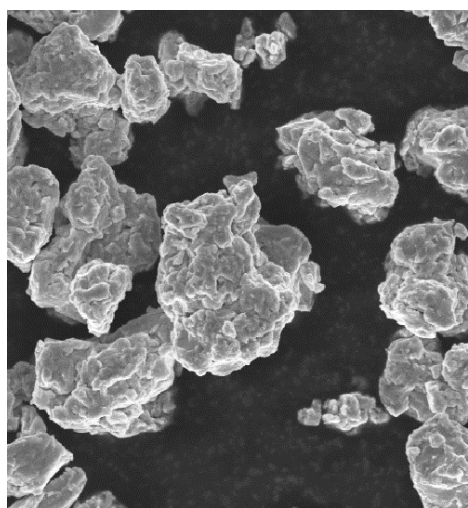
Nous avons reporté sur la figure 4.24 les cycles d'hystérésis des différents échantillons étudiés. Le champ coercitif augmente pour les temps de broyage courts (0,4 T pour l'échantillon brut de broyage, puis 0,9 T au bout de 2 heures), mais il s'effondre après 12 heures ($H_c = 0,2$ T). Dans cette étude, seul l'échantillon broyé 2 heures présente une anomalie similaire à celles observées sur la figure 4.21. En ce qui concerne l'aimantation à 4 T, elle augmente considérablement avec le temps (de 56 emu/g à 96 emu/g). En revanche, le rapport rémanent diminue fortement avec le temps broyage (de 0,7 pour l'échantillon broyé 2 heures à 0,4 pour celui broyé 12 heures).

Une étude similaire a été effectuée pour une vitesse de broyage de 300 tours/min et les mêmes évolutions sont mises en évidence, à savoir (figures 4.25 à 4.27) :

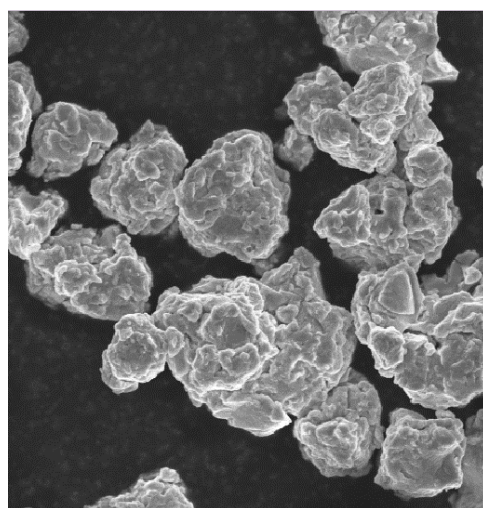
- l'amorphisation (par caractérisation aux rayons X) des échantillons avec le temps de broyage ;
- la taille moyenne augmente avec le temps de broyage ;
- les valeurs du champ coercitif passent par un maximum.



a) 10 μm



b) 10 μm



c) 10 μm

Figure 4.25 : Photographies MEB de différentes poudres de SmCo_5 broyées à 300 tours/min : pendant 20 min a), pendant 1 heure b), pendant 2 heures c).

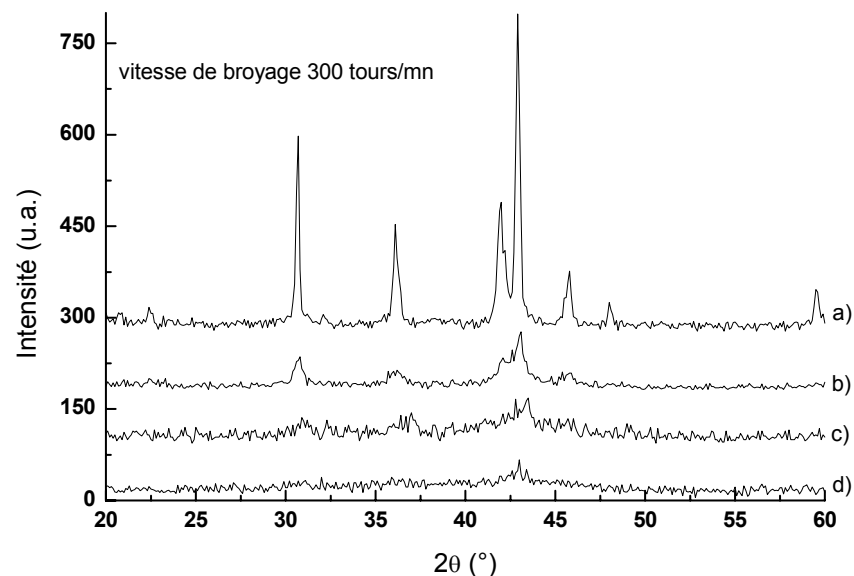


Figure 4.26 : Evolution du diffractogramme de SmCo_5 en fonction du temps de broyage : initial a), 20 min b), 1 heure c), 2 heures d).

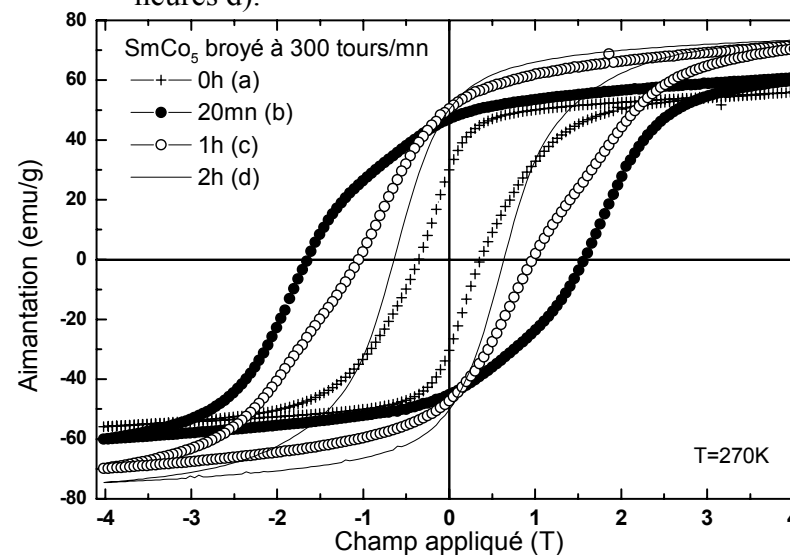


Figure 4.27 : Evolution des propriétés magnétiques du SmCo_5 en fonction du temps de broyage à 300 tours/min.

Nous avons reporté sur la figure 4.28 l'évolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage pour deux vitesses (250 tours/min et 300 tours/min). Nos résultats sont à rapprocher de ceux trouvés dans la littérature [7] et reportés également sur la figure 4.28. Comme nous avons pu le remarquer, la valeur du champ coercitif passe par un maximum avant de diminuer considérablement. Plus le broyage est énergétique (augmentation de la vitesse de broyage), plus ce maximum est atteint rapidement.

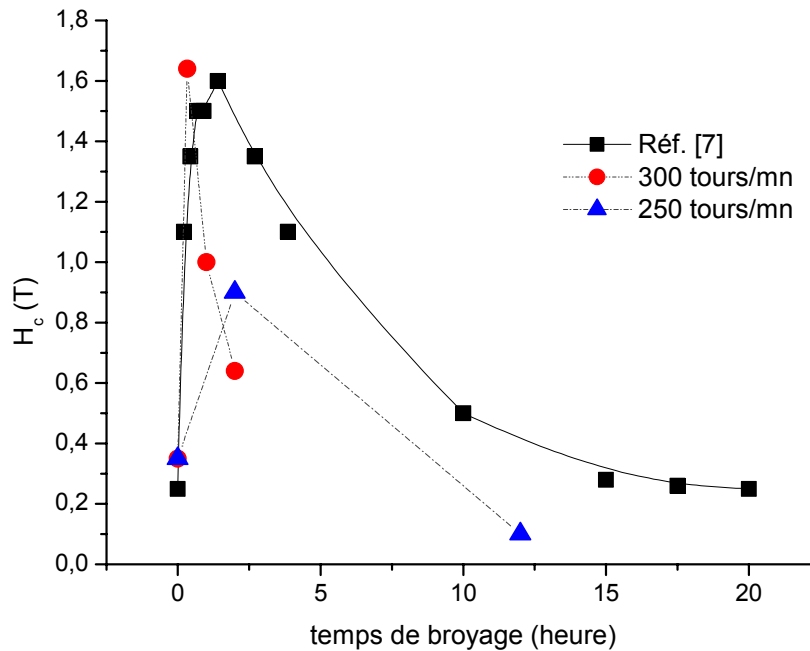


Figure 4.28 : Evolution du champ coercitif (H_c) en fonction du temps de broyage.

4.4 DISCUSSIONS

Au cours de cette étude, nous avons remarqué que les échantillons qui avaient une coercitivité élevée, présentaient dans leur cycle d'hystérésis une anomalie traduisant la présence de deux phases magnétiquement différentes. Nous savons que dans certains cas, le broyage mécanique est à l'origine de la décomposition du matériau. Ainsi, pour le SmCo_5 , il a été montré que des temps de broyage relativement longs (entre 50 et 60 heures) conduisent à la précipitation de cobalt dans l'échantillon [8, 9]. Un tel phénomène pourrait être considéré dans le cas de la poudre broyée 12 heures à 250 tours/min. En effet, l'augmentation significative de la valeur de l'aimantation à 4 T (96 emu/g à comparer aux 56 emu/g du SmCo_5 initial) peut être attribuée à la présence, dans l'échantillon, d'un matériau à forte aimantation : le cobalt. Cette décomposition du SmCo_5 n'est pas détectée par la diffraction des rayons X après 12 heures de broyage à 250 tours/min. En revanche, elle est clairement

mise en évidence au bout de 50 heures [8, 9]. Le temps de broyage de 12 heures correspondrait donc au temps caractéristique d'apparition de microdomaines de cobalt. De ce fait, les échantillons broyés entre 20 minutes et 2 heures présentent une anomalie magnétique qui ne peut être attribuée à la décomposition de SmCo_5 en petits nodules de cobalt.

Une des caractéristiques principales d'un matériau broyé mécaniquement est l'élargissement de ses raies de diffraction. Deux principaux phénomènes sont à l'origine de cette amorphisation apparente :

- la diminution de la taille des cristallites (ou domaine de cohérence) ;
- l'introduction de désordre atomique (chimique) et de tensions internes (dislocations,...).

Nous avons étudié l'évolution de la taille des domaines cohérents dans nos différents échantillons (20 min, 1 heure, 2 heures à 300 tours/min ; 2 heures et 12 heures à 250 tours/min). Pour cela, nous avons réalisé des coupes par ultra-microtomie sur chacun des échantillons précités et nous avons étudié l'évolution de leur microstructure par microscopie électronique en transmission (figure 4.29). Ces échantillons sont enchâssés dans une résine époxy (Epon 812). Un couteau en diamant vient, ensuite, découper de fines lamelles de cette préparation qui sont déposées sur des grilles d'observation pour microscopie électronique en transmission.

Dans les premiers temps du broyage, nous assistons à une réduction drastique de la taille des cristallites puisque dès 20 minutes de broyage à 300 tours/min la dimension caractéristique est de l'ordre de 15 nm. Ensuite, les cristallites atteignent rapidement une taille limite (environ 5 nm) qui semble indépendante de la vitesse de broyage. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus, sur le SmCo_5 , par Leslie-Peleckye *et al.* [7]. Ils ont calculé la taille des domaines cohérents à partir des pics de diffraction de rayons X. L'ensemble de ces résultats est reporté à la figure 4.30.

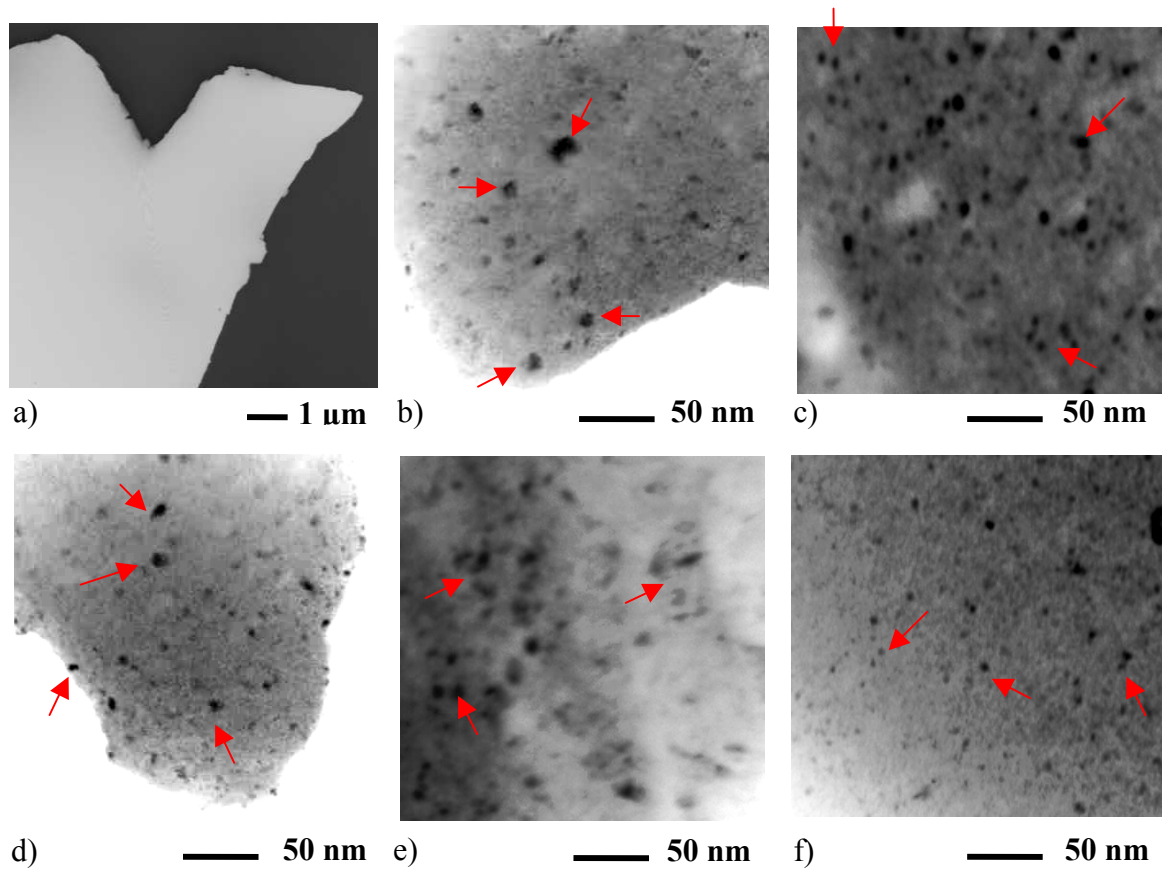


Figure 4.29 : Images (en champ sombre) obtenues sur des coupes minces de particules de SmCo_5 enchâssées dans une résine époxy : a) échantillon initial, b) échantillon broyé 20 minutes à 300 tours/min, c) échantillon broyé 1 heure à 300 tours/min, d) échantillon broyé 2 heures à 300 tours/min, e) échantillon broyé 2 heures à 250 tours/min, f) échantillon broyé 12 heures à 250 tours/min. Les flèches rouges mettent en évidence quelques cristallites.

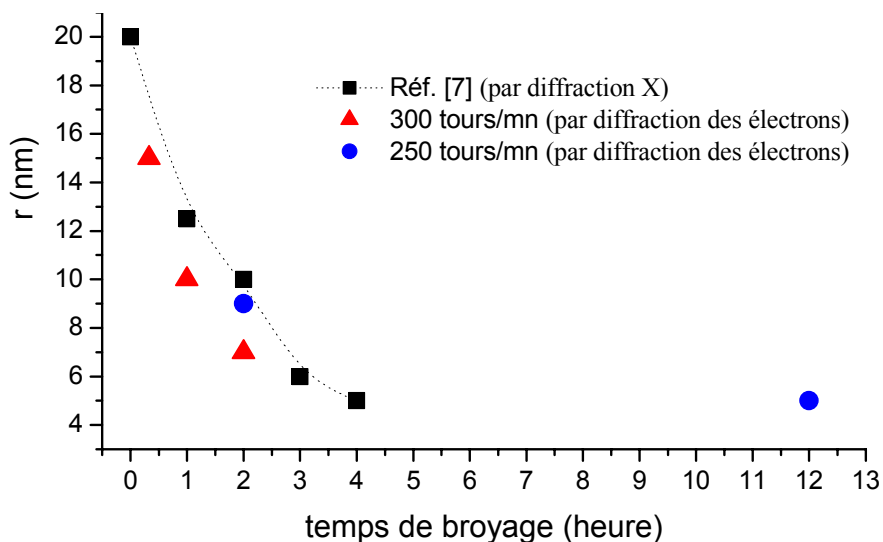


Figure 4.30 : Evolution de la taille des domaines cohérents en fonction du temps de broyage dans différents échantillons de SmCo_5 .

Finalement, cet affinement de la microstructure au cours du broyage est en partie responsable de l'élargissement des raies de diffraction, mais il ne peut, à lui seul, expliquer les phénomènes magnétiques observés.

Une deuxième conséquence du broyage mécanique est l'introduction dans le matériau de défauts et contraintes qui ont pour conséquence d'augmenter l'enthalpie libre de l'échantillon. Il est communément admis [7, 10, 11] que le désordre atomique est la principale source de stockage de cette énergie. De ce fait, nous pouvons représenter la microstructure d'un échantillon broyé comme le mélange d'une phase bien cristallisée et d'une phase désordonnée [7]. La proportion de ces deux phases dépend, bien entendu, des conditions de broyage.

D'un point de vue magnétique, ces deux phases auront des comportements différents. Les cristallites auront les caractéristiques d'un aimant dur, alors que les zones désordonnées se comporteront comme un aimant doux. Finalement, l'évolution des propriétés magnétiques des échantillons broyés peut être interprétée de la manière suivante.

Dans les tous premiers temps du broyage, la dimension des cristallites diminue. Le broyage introduit des défauts (désordre) tout autour des domaines cristallisés. Rapidement, il y aura donc dans l'échantillon, deux phases magnétiquement différentes (d'où l'anomalie dans les cycles d'hystérésis). De plus, la couche désordonnée qui entoure les domaines cristallisés joue le rôle de défauts, bloquant notamment le déplacement des parois de Bloch sous l'effet d'un champ extérieur. Comme nous avons déjà pu le voir, un tel phénomène se traduit par l'augmentation du champ coercitif du matériau.

La deuxième étape correspond à l'allongement du temps de broyage. Très rapidement la taille des cristallites va rester constante. L'augmentation de la durée de broyage se traduit par une augmentation de la proportion de la phase désordonnée. Lorsque celle-ci devient majoritaire, c'est elle qui impose ses propriétés magnétiques d'où l'effondrement des valeurs du champ coercitif.

Enfin, au cours d'une expérience de broyage mécanique, la granulométrie des échantillons évolue en deux étapes successives. Dans un premier temps, le broyage induit une réduction de la taille des particules initiales. Il se forme de petits éclats microniques de SmCo_5 . Cette première phase se traduit au niveau de la morphologie, par une disparition progressive des particules facettées. Ensuite, l'allongement du temps et/ou de la vitesse de broyage conduit à un début de frittage des particules entre elles. Nous obtenons alors ce faciès caractéristique de poudres broyées, à savoir, des particules aux formes arrondies qui résultent

d'un empilement aléatoire d'éclats de SmCo_5 . La figure 4.31 présente le grossissement de la surface d'une telle particule. Elle met clairement en évidence la présence de fissures et laisse envisager qu'une telle organisation est propice à la formation de structures poreuses.

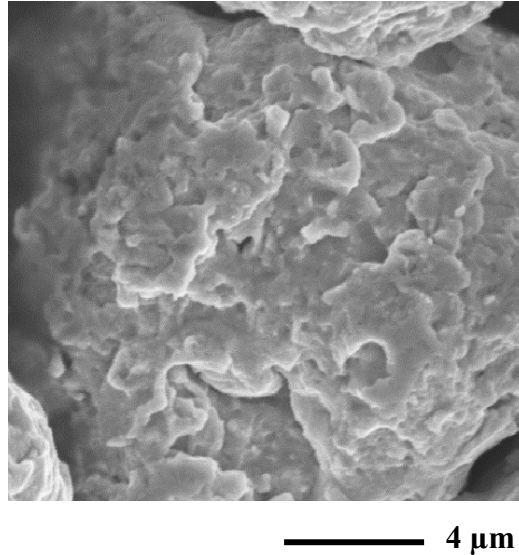


Figure 4.31 : Grossissement d'une particule de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min ; Mise en évidence du faciès caractéristique d'un échantillon broyé mécaniquement.

Cette étude nous a permis de préparer des échantillons dont les propriétés (cristallinité, morphologie, magnétisme) sont très variées. Nous limitons la présentation de l'étude de l'enrobage aux deux échantillons broyés 2 heures et 12 heures à 250 tours/min.

4.5 ENROBAGE DE POUDRES DE SmCo_5

4.5.1 INFLUENCE DU TRAITEMENT SUPERCRITIQUE

Comme nous l'avons fait pour la poudre de nickel, nous avons vérifié que les échantillons sélectionnés ne subissaient pas de transformations au cours du traitement en milieu supercritique. Pour cela, nous réalisons l'expérience suivante : une masse de 0,4 g de SmCo_5 est placée, sans précurseur, dans une cellule haute pression ($v=20 \text{ cm}^3$) remplie par un mélange CO_2/EtOH 80/20. Le bas de la cellule est chauffé à 130°C alors que le sommet est porté à 200°C . La pression dans l'installation est de 18 MPa et le traitement dure 1 heure.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre des deux échantillons retenus (figures 4.33 et 4.36), ainsi que des photographies MEB (figures 4.32 et 4.35) ne révèlent aucune modification tant au niveau de la composition qu'au niveau de la morphologie.

Les mesures magnétiques sur ces échantillons sont reportées figures 4.34 et 4.37. Là aussi, aucune modification n'est observée que ce soit au niveau de l'aimantation à 4T, de l'aimantation rémanente ou du champ coercitif.

Ainsi, le traitement en milieu fluide supercritique ne modifie pas les propriétés (composition, morphologie, taille, magnétisme) des échantillons broyés 2 et 12 heures à 250 tours/min. Nous pouvons donc étudier maintenant l'enrobage de ces poudres.

4.5.2 ENROBAGE DE SmCo_5 BROYE 2 HEURES A 250 tours/min

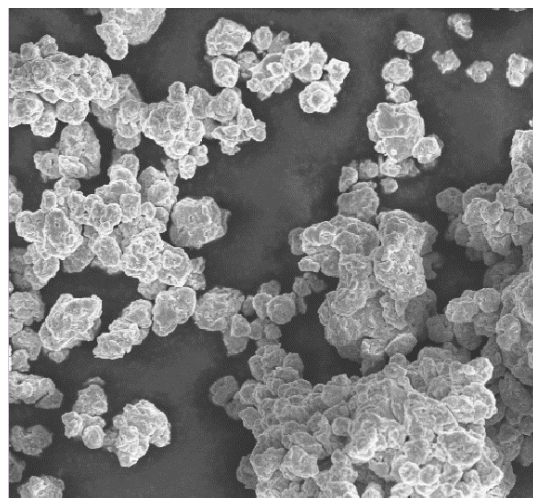
A température ambiante, une masse de 0,9 g de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est ajoutée à 0,1 g de SmCo_5 dans un mélange liquide CO_2/EtOH 80/20. Le réacteur de décomposition est soumis au gradient thermique ($T_A=130^\circ\text{C}$; $T_B=200^\circ\text{C}$) pendant une heure. La pression dans l'installation est de 17 MPa. Le système est ensuite détendu en maintenant la température constante. Le retour à la température ambiante se fait sous une surpression de CO_2 .

L'analyse par diffraction des rayons X sur la poudre recueillie met en évidence la présence de la phase cuivre (figure 4.33). Au niveau morphologique, un comportement singulier est observé. En effet, comme nous avons pu le voir dans le paragraphe 4.2.2 (figure 4.19c), la poudre initiale a une granulométrie dans la gamme 1-10 μm . Après enrobage, une diminution sensible de la taille des particules est observée et est dans la gamme 1-5 μm (figure 4.32). Néanmoins, il faut noter qu'il reste dans l'échantillon traité des particules

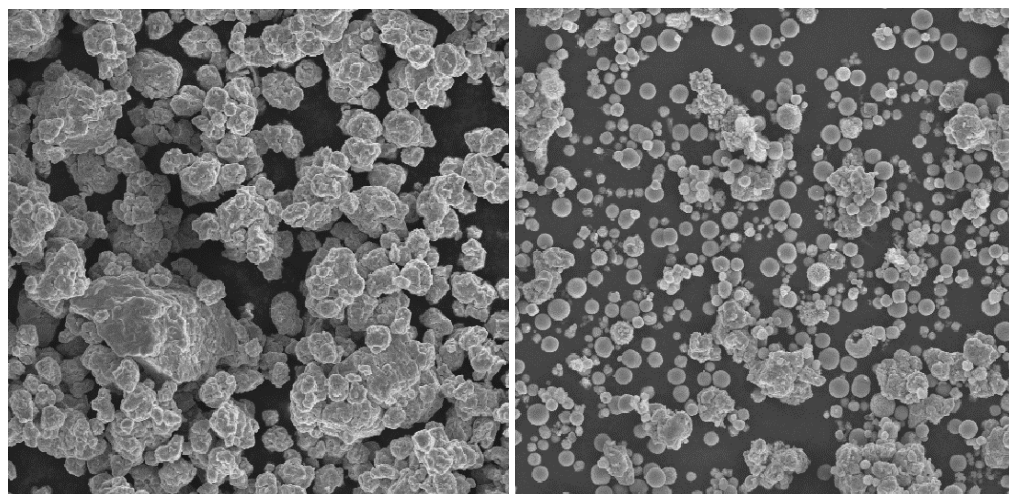
initiales qui n'ont pas diminué en taille. La morphologie de la poudre a également été modifiée puisqu'elle est maintenant composée de billes lisses.

La figure 4.34 présente les cycles d'hystérésis obtenus sur les échantillons broyés 2 heures à 250 tours/min avant et après enrobage. Nous pouvons faire plusieurs commentaires :

- le champ coercitif diminue légèrement, mais reste du même ordre de grandeur ($H_c=0,88$ T avant enrobage et $0,71$ T après). Nous expliquons cette légère baisse par le fait qu'au cours de l'enrobage plusieurs particules de SmCo_5 peuvent être enrobées ensemble. Cela revient à bloquer des particules dont les moments magnétiques sont orientés de manières aléatoires, ce qui conduit à une baisse du champ coercitif ;
- l'aimantation à 4 T diminue après enrobage (de $70,5$ emu/g à 53 emu/g) du fait de la présence du cuivre non magnétique dans l'échantillon. Par conséquent, le rapport rémanent est légèrement diminué de $0,71$ à $0,68$;
- après enrobage, le cycle d'hystérésis conserve l'anomalie que nous avons mise en évidence à la figure 4.24.



a) 20 μm



b) 20 μm c) 20 μm

Figure 4.32 : Poudre de SmCo_5 broyée 2 heures à 250 tours/min : initiale a), après un traitement en milieu supercritique b), après enrobage c).

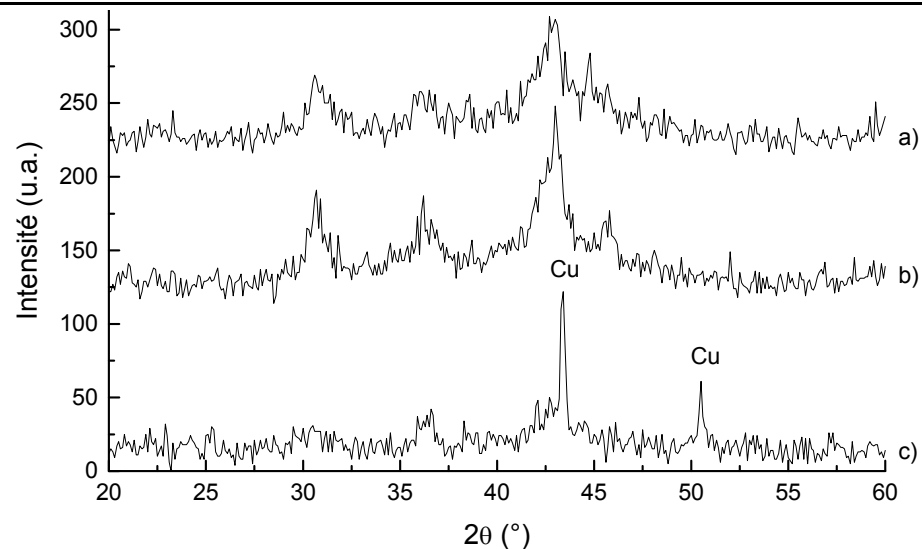


Figure 4.33 : Diffractogrammes obtenus sur la poudre de SmCo_5 broyée 2 heures à 250 tours/min : initiale a), traitée en milieu fluide supercritique b), enrobée c).

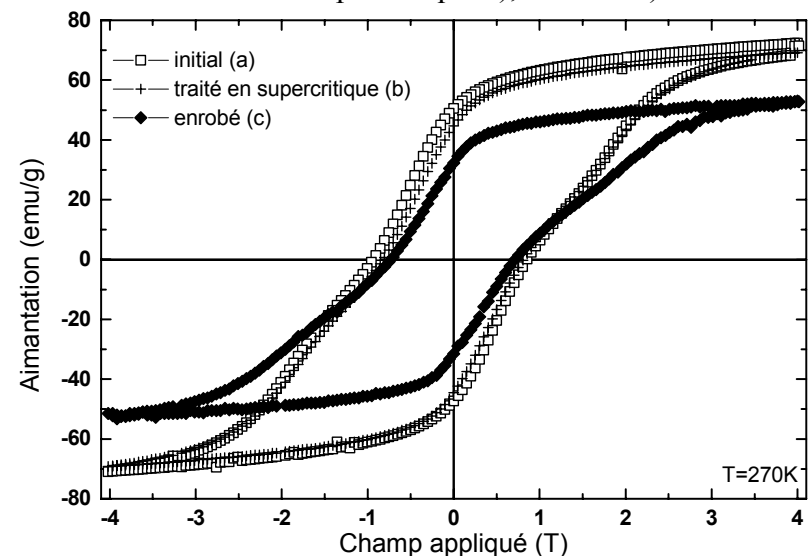


Figure 4.34 : Propriétés magnétiques du SmCo_5 broyé 2 heures à 250 tours/min : initial a), traité en milieu fluide supercritique b), enrobé c).

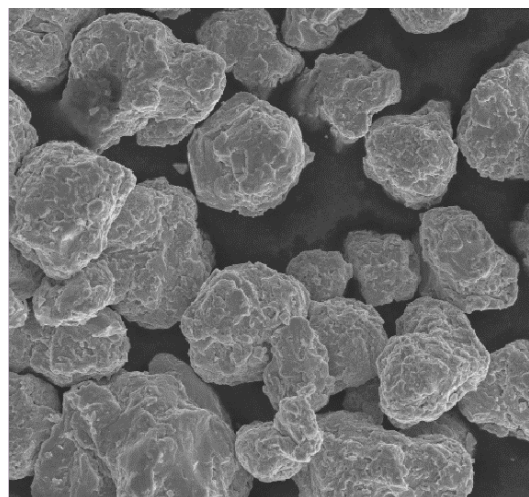
4.5.3 ENROBAGE DE SmCo_5 BROYE 12 HEURES A 250 tours/min

Une masse de 0,9 g de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est ajoutée à 0,1 g de SmCo_5 dans un mélange CO_2/EtOH 80/20. Nous conservons le même mode opératoire qu'au paragraphe 4.5.2.

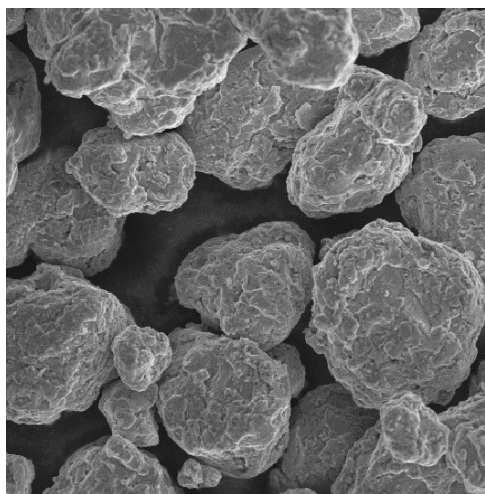
L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre met bien en évidence la présence du cuivre dans l'échantillon (figure 4.36). Nous rappelons que la poudre initiale a une granulométrie dans la gamme 10-30 μm . Après enrobage, la poudre est, comme précédemment, dans la gamme 1-5 μm et il reste également des particules qui n'ont pas diminué de taille (figure 4.35).

La figure 4.37 présente les cycles d'hystérésis mesurés avant et après enrobage sur l'échantillon broyé 12 heures à 250 tours/min. Nous faisons les remarques suivantes :

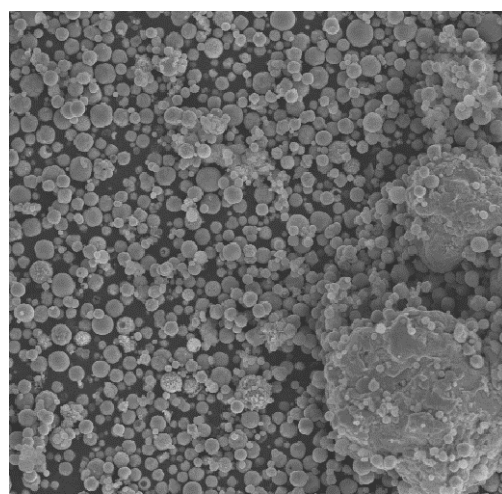
- il n'y a pas de modifications significatives du champ coercitif ($H_c=0,2$ T) ;
- l'aimantation à 4T diminue bien après enrobage de 96 emu/g à 62 emu/g ;
- le rapport rémanent est quant à lui sensiblement modifié par le dépôt de la couche de cuivre ($R=0,37$ avant enrobage et $R=0,29$ après).



a) 20 μm



b) 20 μm



c) 20 μm

Figure 4.35 : Poudre de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min : initiale a), après un traitement en milieu supercritique b), après enrobage c).

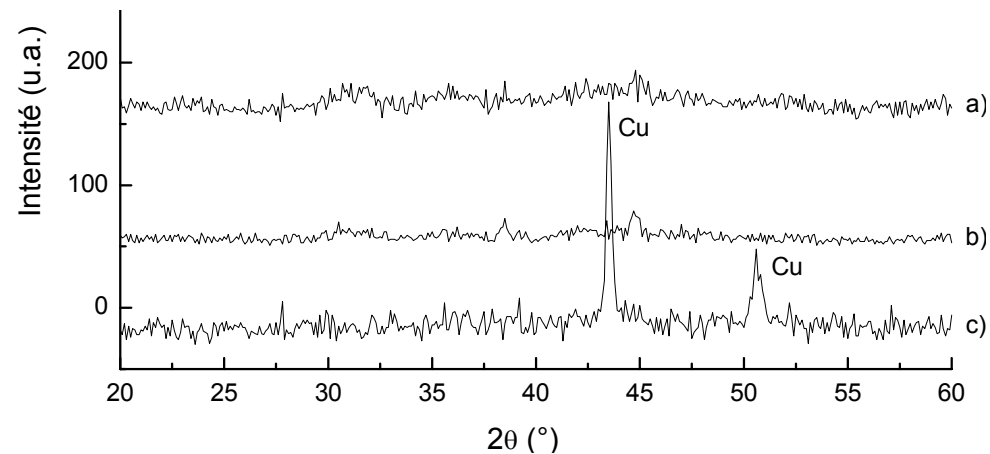


Figure 4.36 : Diffractogrammes obtenus sur la poudre de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min : initiale a), traitée en milieu fluide supercritique b), enrobée c).

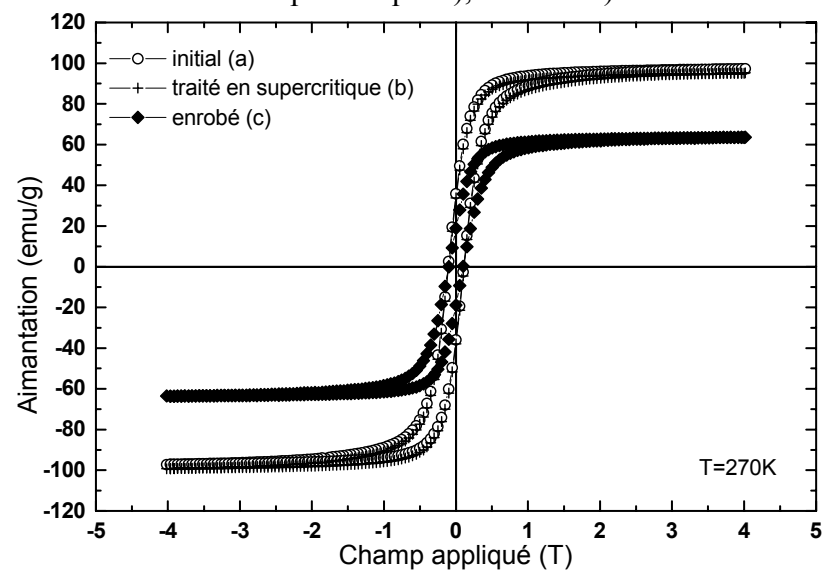


Figure 4.37 : Propriétés magnétiques du SmCo_5 broyé 12 heures à 250 tours/min : initial a), traité en milieu fluide supercritique b), enrobé c).

4.5.3.1 Discussions

Le dépôt d'une couche de cuivre sur les poudres de SmCo_5 préparées par broyage mécanique ne conduit pas à une augmentation de la valeur du champ coercitif des échantillons. Ce comportement est différent de celui présenté par la poudre de nickel étudiée au paragraphe 3.5. Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que la poudre de nickel initiale n'est composée que d'une seule phase cristallisée. Le dépôt d'une fine couche de cuivre, non magnétique, permet de générer dans l'échantillon, des défauts (zones d'accrochage) qui auront pour conséquence d'augmenter le champ coercitif. Dans le cas des poudres de SmCo_5 , nous avons vu que le broyage mécanique induit la formation d'une phase désordonnée autour de zones cristallisées. Dans ce cas, il existe déjà, avant enrobage, une phase qui joue le rôle de défaut et qui modifie les propriétés magnétiques des échantillons de SmCo_5 . Ainsi, l'apport d'une phase non magnétique supplémentaire (couche de cuivre) n'aura pratiquement pas d'influence au niveau du champ coercitif.

L'organisation particulière, révélée au paragraphe 4.4.2 et notamment la présence de nombreuses fissures en surfaces des particules de SmCo_5 broyées 2 et 12 heures à 250 tours/min, nous permet d'expliquer le comportement original observé lors de l'enrobage : l'éclatement des particules de SmCo_5 .

En effet, dans notre procédé, la première étape qui se produit au cours de la montée en température et en pression est la solubilisation du précurseur dans le fluide. Dès que les coordonnées critiques sont dépassées, nous avons donc des particules de SmCo_5 en mouvement dans un mélange supercritique homogène ($\text{CO}_2/\text{EtOH}/\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Or, comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre de cette thèse, un tel mélange présente, dans des conditions supercritiques, une grande diffusivité et une faible viscosité (comportement se rapprochant de celui des gaz) tout en ayant une masse volumique suffisante pour solubiliser le précurseur (comportement se rapprochant de celui des liquides). En d'autres termes, nous pouvons considérer que le mélange supercritique pénètre facilement à l'intérieur des particules de SmCo_5 . Le fluide peut, en effet, diffuser le long des nombreuses jointures et fissures présentes dans ces blocs. De ce fait, avant la décomposition, le système est composé de particules de SmCo_5 « remplies » de fluide supercritique contenant le précurseur. Au cours de la thermolyse, il y a une variation de volume importante liée au fait que la molécule de $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se décompose en plusieurs nouvelles molécules (cuivre + parties organiques). A

l'intérieur des blocs, ces variations de volume exercent des forces suffisantes pour faire éclater l'édifice de SmCo_5 en morceaux de plus petites tailles qui sont directement enrobés. La figure 4.38 présente une section plane de particules issues de l'expérience d'enrobage de la poudre de SmCo_5 broyé 12 heures à 250 tours/min. Sur cette photographie, nous voyons une particule de SmCo_5 en cours d'éclatement. Nous apercevons distinctement les fissures et le cuivre formé à l'intérieur provoquant l'éclatement de la structure.

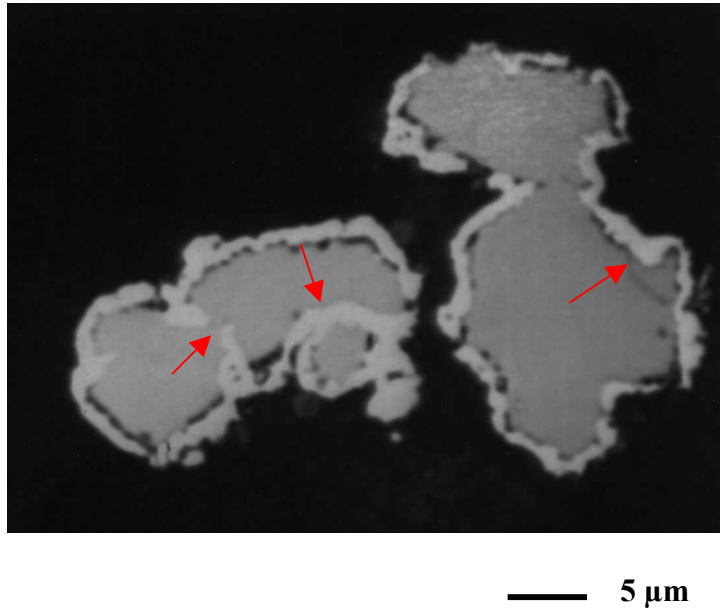


Figure 4.38 : Section plane d'une particule de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min en cours d'éclatement. Les flèches rouges mettent en évidence la formation de cuivre dans les fissures.

Ce comportement original est très intéressant dans la mesure où il nous permet, au cours de l'enrobage, d'abaisser la taille des particules de SmCo_5 enrobées.

Si nous faisons un bilan des résultats obtenus, nous nous apercevons que l'échantillon broyé 2 heures à 250 tours/min est celui qui répond le mieux au cahier des charges que nous nous étions fixé. En effet, il présente, après enrobage les caractéristiques suivantes :

- champ coercitif = 0,7 T ;
- Aimantation à saturation = 53 emu/g ;
- taille des particules enrobées (SmCo_5 +couche de cuivre) = 1-5 μm .

Cependant, même si l'étape d'enrobage nous permet de diminuer considérablement la taille des particules magnétiques enrobées, un effort doit être fourni pour arriver aux dimensions nanométriques. De plus, le développement d'un nouveau support performant dédié à

l'enregistrement magnétique nécessite l'optimisation des conditions d'enrobage afin d'obtenir des échantillons enrobés parfaitement homogènes.

5. CONCLUSION

Nous avons présenté un nouveau procédé d'enrobage de particules microniques qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet [12]. Cette technique repose sur la mise en mouvement de particules de cœur dans un mélange CO₂/EtOH 80/20 contenant le précurseur de l'écorce à déposer. Une élévation de température libère **de fines cristallites de cuivre** (par décomposition du Cu(hfa)₂.H₂O) qui viennent **se fixer sur la surface** des particules en mouvement. Cette décomposition se fait dans des conditions supercritiques. En fin d'expérience, des particules enrobées sont recueillies, sèches, sans trace de solvant. Deux exemples ont été présentés afin de montrer les potentialités de cette nouvelle méthode : l'enrobage d'une poudre de nickel et l'enrobage de poudres de SmCo₅.

Dans le cas du nickel, nous avons vu qu'il était possible de déposer une couche à base de cuivre. La nouvelle structure ainsi obtenue présente des propriétés magnétiques améliorées (augmentation du champ coercitif) par rapport au matériau de départ.

Dans le cas du SmCo₅, nous avons élaboré les poudres par broyage mécanique et étudié l'évolution des propriétés de la poudre (cristallinité, morphologie, taille, magnétisme) en fonction de la vitesse et du temps de broyage. **Les échantillons broyés 2 et 12 heures à 250 tours/min** présentent un comportement singulier lors de l'enrobage. En effet, les particules de SmCo₅ **éclatent lors de la réaction de décomposition du précurseur**. Ce phénomène permet d'ajouter à l'étape d'enrobage, une étape supplémentaire de réduction de la taille de particules de cœur. L'enrobage de la poudre broyée 2 heures à 250 tours/min nous permet d'obtenir un bon candidat pour le développement ultérieur d'un nouveau support pour l'enregistrement magnétique.

A travers ces deux exemples, **les structures cœur-écorce** semblent prometteuses car elles donnent accès à un certain nombre d'applications potentielles notamment dans le développement de nouveaux supports pour le stockage de l'information. Le développement futur de notre procédé d'enrobage nécessite l'optimisation de certains paramètres, en particulier :

- la mise en mouvement des particules à enrober, notamment l'utilisation d'une agitation mécanique ;
- la décomposition du précurseur, afin d'éviter qu'une trop grosse quantité de cuivre ne précipite au cours de l'enrobage. Le développement d'un procédé d'enrobage en continu

permettrait d'une part, d'atténuer ce problème et d'autre part, de faciliter le contrôle de l'épaisseur du dépôt.

- NOTES -

REFERENCES

- [1] P. Beslin, F. Cansell, Elaboration de couches minces par transport dans un fluide supercritique, Rapport DEA, LIMHP : Université Paris Nord, **1994**.
- [2] B.J. Thaler, J.B. Ketterson, J.E. Hilliard, Enhanced magnetization density of a compositionally modulated CuNi thin film, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, vol. 41, n°5, p336-339.
- [3] E.M. Gyorgy, D.B. McWhan, J.F. Dillon Jr., L.R. Walker, J.V. Waszczak, D.P. Musser, R.H. Wilens, Structural and magnetic properties of compositionally modulated Cu-Ni films, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1983**, vol. 31-34, p915-916.
- [4] M. Kertens, Probleme der technischen Magnetisierungskurve. Ed Berlin : R. Becker, Springer, **1938**.
- [5] L. Néel, Œuvres complètes. Ed Paris: CNRS, **1978**.
- [6] Y. Kahn, D. Feldmann, Crystal structure of SmCo₅, *J. Less-Common Met.*, **1973**, vol. 31, p211-220.
- [7] D.L. Leslie-Pelecky, R.L. Schalek, Effect of disorder on the magnetic properties of SmCo₅, *Phys. Rev. B*, **1999**, vol. 59, n°1, p457-462.
- [8] J. Wecker, M. Katter, L. Schultz, Mechanically alloyed Sm-Co materials, *J. Appl. Phys.*, **1991**, vol. 69, n°8, p6058-6060.
- [9] P.J. McGuinness, S. Kobe, Enhanced remanence behavior in mechanically alloyed SmCo₅, *J. Alloys Comp.*, **1998**, vol. 281, p23-26.
- [10] G.F. Zhou, H. Bakker, Atomic disorder and phase transformation in intermetallic compounds of the type T₃X₂ (T=Ni, Fe, Mn ; X=Sn, Ge) by mechanical milling, *Phys. Rev. B*, **1994**, vol. 49, n°18, 12507-12518.
- [11] G.F. Zhou, H. Bakker, Mechanically induced structural and magnetic changes in the GdAl₂ laves phase, *Phys. Rev. B*, **1995**, vol.52, n°13, 9437-9445.
- [12] Procédé pour l'enrobage de particules, V. Pessey, F. Cansell, B. Chevalier, F. Weill, J. Etourneau, France, Fr n°9904175, 2 avril **1999**.

Conclusion

Générale

L'utilisation de poudres, dans de nombreux domaines d'activités, nécessite le développement de procédés toujours plus performants. L'objectif de ce travail était de mettre à profit les propriétés particulières des milieux fluides supercritiques pour développer une nouvelle voie d'élaboration de matériaux finement divisés.

Cette étude nous a permis de faire le point sur les procédés d'élaboration de poudres en milieux fluides supercritiques. Elle a clairement montré que la mise en œuvre d'une réaction chimique en milieu supercritique constitue un domaine innovant. Nous avons conçu et développé un nouveau procédé d'élaboration de poudres finement divisées mettant en jeu la décomposition d'un précurseur. Ce travail nous a amené à déterminer les paramètres pertinents de notre procédé, puis à évaluer leurs influences sur les caractéristiques des poudres élaborées (morphologie, granulométrie).

Dans un premier temps, nous avons montré que la nature des poudres est liée à celle du solvant utilisé. En particulier, l'emploi de l'ammoniac supercritique permet d'élaborer le nitrure de cuivre Cu_3N dans des conditions opératoires relativement basses ($T=200^\circ\text{C}$; $P=18\text{ MPa}$). Le cuivre métallique, quant à lui, est obtenu, dans les mêmes conditions, par décomposition dans un mélange CO_2/EtOH supercritique.

Ensuite, nous avons mis en évidence la possibilité de contrôler la morphologie, la taille et la distribution granulométrique des poudres en jouant sur la concentration initiale en précurseur. En utilisant des milieux faiblement concentrés, il est possible de produire des poudres composées de particules sphériques, de taille micronique avec une granulométrie resserrée.

La viscosité du milieu réactionnel est apparue comme un paramètre déterminant dans le contrôle de la taille des particules. Nous avons ainsi montré que le contrôle de la viscosité du milieu permet d'obtenir des particules dont la taille varie d'une vingtaine de nanomètres (milieu très visqueux) jusqu'à quelques microns (milieu peu visqueux).

Enfin, nous avons déterminé l'influence du temps de séjour sur les caractéristiques des poudres finales. Cette étude nous a donné l'opportunité de développer un procédé continu d'élaboration de poudres. La mise en œuvre de temps de réaction très courts ($<30\text{ s}$) permet de générer des nanoparticules bien dispersées.

L'ensemble de ces résultats a permis de définir clairement les différentes étapes qui vont de la création de nucléi métalliques jusqu'à la formation de particules sphériques, microniques et nanostructurées. Nous avons ainsi pu montrer qu'une des principales caractéristiques de notre procédé est de développer des sursaturations très

importantes entraînant la formation de germes extrêmement petits (de l'ordre de l'atome) et donc extrêmement réactifs. A partir de là, un mécanisme de croissance a été proposé. Ce modèle a été corroboré par une simulation numérique de la croissance de particules en milieu fluide supercritique, développée au laboratoire, validée, elle-même, expérimentalement.

Afin de mettre à profit l'étape de formation des nucléi, extrêmement réactifs, nous avons placé, dans le milieu supercritique, des particules en vue de les enrober. Cette nouvelle méthode présente l'avantage de pouvoir enrober des poudres microniques de formes complexes. Elle repose sur la mise en mouvement des particules à enrober et sur la transformation chimique du précurseur du matériau enrobant, le tout, en conditions supercritiques. Ce procédé permet l'élaboration de structures de type cœur-écorce intéressantes notamment pour la protection des particules contre des agressions extérieures, pour faciliter l'insertion des poudres dans des matrices métalliques, pour développer de nouveaux supports dédiés à l'enregistrement magnétique. A travers deux exemples, nous avons montré les potentialités de notre procédé.

En optimisant les conditions d'enrobage, il a été possible de déposer une fine couche de cuivre sur des particules de nickel. En plus de l'obtention d'une nouvelle structure de type cœur-écorce, l'enrobage permet d'améliorer les propriétés magnétiques (augmentation du champ coercitif) de la poudre initiale. Ce point a déjà été observé dans des structures nickel/cuivre multiphasées (la réalisation par Thaler *et al.* * d'une structure composée de 150 couches de 3 nm d'épaisseur permet d'augmenter le champ coercitif de l'échantillon d'un facteur 5), mais jamais, à notre connaissance, sur des particules sphériques Ni/Cu microniques.

Le deuxième exemple concerne l'enrobage d'une poudre de SmCo_5 préparée par broyage mécanique, l'objectif de cette étude étant de développer de nouveaux supports pour l'enregistrement magnétique. Nous nous sommes, tout d'abord, attachés à étudier l'évolution des caractéristiques (morphologie, granulométrie, propriétés magnétiques) de ces poudres de SmCo_5 en fonction des conditions de broyage (vitesse et temps de broyage). Puis, nous avons mis en évidence un comportement singulier de celles-ci au

* B.J. Thaler, J.B. Ketterson, J.E. Hilliard, Enhanced magnetization density of a compositionally modulated CuNi thin film, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, vol. 41, n°5, p336-339.

cours de l'enrobage : la réduction en taille des particules initiales de SmCo_5 par la réaction de décomposition du précurseur. Ainsi, par cette méthode, nous avons élaboré des poudres de SmCo_5 bien enrobées, de taille réduite par rapport aux échantillons initiaux tout en conservant leurs propriétés magnétiques.

Cette étude, dans son ensemble, a permis de montrer les potentialités offertes par la chimie en milieux fluides supercritiques dans l'élaboration de matériaux et plus particulièrement dans :

- l'élaboration de poudres finement divisées ;
- l'enrobage de particules finement divisées.

Elle ouvre la voie à de nombreuses études et développements futurs que ce soit au niveau des nanomatériaux que celui des structures cœur-écorce.

Il faut noter que l'ensemble de ce travail repose, en grande partie, sur l'utilisation d'un précurseur en milieu fluide supercritique. Ainsi, suivant la nature de celui-ci, une large gamme de matériaux peut être obtenue. Une telle remarque ouvre la voie au développement d'une nouvelle chimie en milieu fluide supercritique pour l'élaboration de matériaux finement divisés.

Annexe 1

Kinetic Study of Chemical Transformation in Supercritical Media of Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper (II) hydrate

R. Garriga¹, V. Pessey, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell*

¹Departamento de Química Organica y Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.
C/ Pedro Cerbuna 50009 Zaragoza, Spain.

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux [I.C.M.C.B.], CNRS-UPR 9048,
Université Bordeaux I, Avenue Albert Schweitzer
33608 Pessac cedex, France

* e-mail : cansell@icmcb.u-bordeaux.fr ; FAX : 33 (0)5 56 84 27 61

Abstract

Thermal decomposition of bis(hexafluoroacetylacetonate)copper (II) hydrate in CO₂/ethanol supercritical mixture is a new route to obtain homogeneous submicronic spherical copper particles without carbon contamination. Kinetic study of thermally activated at 473 K decomposition reaction of both hydrated and anhydrous complex by Visible and UV spectroscopies is reported in this paper. It was found that the decomposition rate constant of the hydrated complex is one order of magnitude higher than the dehydration rate constant.

Keywords: nanoparticles, supercritical fluid, acetylacetonate, copper, kinetics.

1. Introduction

Supercritical fluids (SCF) have unique tuneable properties intermediate between gas and liquid, which can be adjusted continuously by modulating temperature and/or pressure. Their application field is very large and more particularly they are used for optimising some materials synthesis [1, 2, 3]. Chemical transformation of metallic precursors solubilised in a supercritical fluid permits to obtain nanometric to submicronic homogeneous well-crystallised powders or films [4]. As example, micronic particles of copper are obtained at 473 K and 16 MPa in a supercritical CO₂/ethanol mixture (Fig. 1). In these experimental conditions, oxide formation is not observed, according to X-Ray diffraction, shown in Fig. 2 [5].

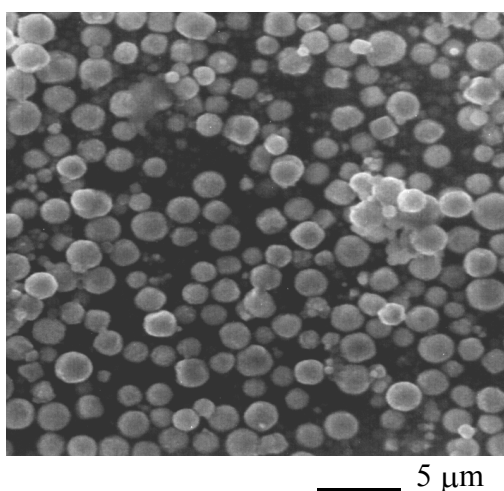


Fig. 1 : Scanning Electron Microscopy (SEM) picture of copper powder. Particles have an average diameter of 1.05 μm with a standard deviation of 0.26.

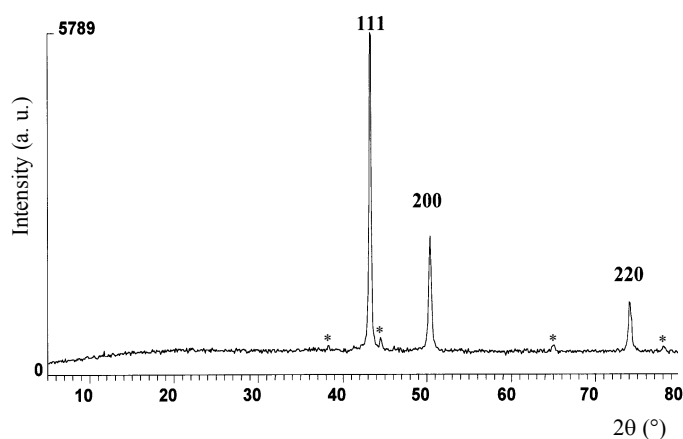


Fig. 2 : X-Ray diffraction pattern on copper powder. The reported indexation corresponds to Cu (JCPDS-file n° 4-0836)⁵. (*) indicates diffraction lines corresponding to the support.

During the particle formation process the thermal decomposition of the precursor induces very high supersaturation of metal atoms which leads to nucleation, followed by the growth stage and further aggregation. Hence, the knowledge of the reaction kinetics and so the copper atoms production in our conditions is essential to overcome the submicronic particle elaboration. This study allows us first to determine the copper nuclei birth rate in our process and second it will be possible to well understand and simulate the growth process in the supercritical media. While studies of the photochemical decomposition mechanisms [6, 7] or hydrogen reduction [8] from a gas phase precursor of copper can be found in the literature, few data are published about the thermal decomposition mechanism of precursor [9].

In connection with nano and microparticles synthesis of metals, oxides and nitrides [5, 10, 11] we have undertaken investigation of the thermal decomposition kinetics of a copper (II) source compound in a supercritical solvent. We have determined the rate constants implied in the thermal decomposition mechanism of bis(hexafluoroacetylacetonate)copper (II) hydrate, $\{[\text{CF}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{Cu}\cdot x\text{H}_2\text{O}$,

$x \leq 1$ }, in a supercritical CO_2 /ethanol mixture (80:20 % mole) at a temperature of 473 K and a pressure of 16 MPa.

2. Experimental procedure

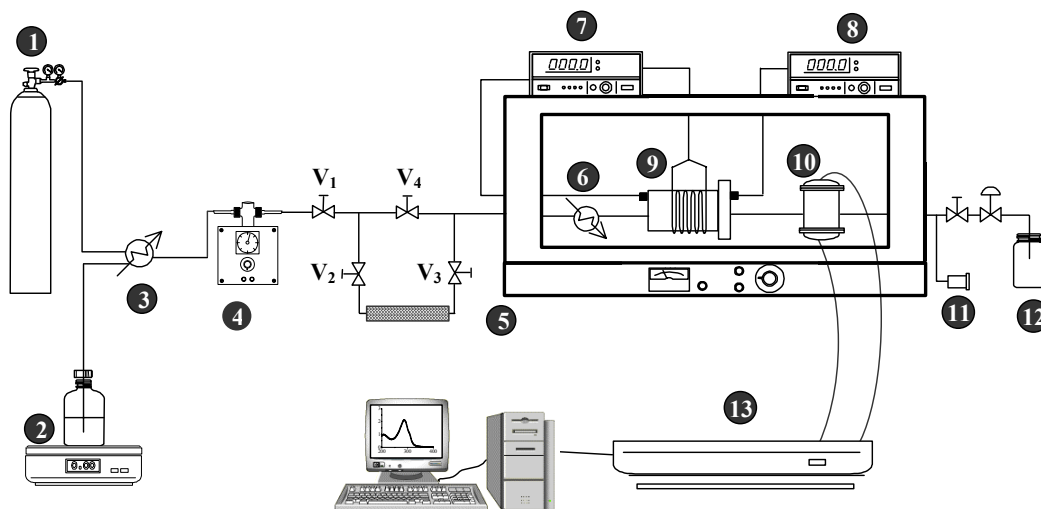


Fig. 3. Apparatus for chemical synthesis in SCF. (1) CO_2 ; (2) Solution of precursor in ethanol; (3) Cooler; (4) Pump; (5) Hot air-oven; (6) Pre-heating tube; (7) Temperature regulator; (8) Pressure sensor; (9) Reactor fitted with an external heater; (10) UV vessel; (11) Contact breaker; (12) Solvent trap; (13) UV-Vis spectrophotometer.

High pressure and high temperature experimental set up is reported in Fig. 3. The high pressure reactor (9) is made of 316 stainless steel (internal diameter of the cylinder = 0.7 cm, volume = 2 cm^3). An external heating resistor allows to reach the precursor decomposition temperature. A polytetrafluoroethylene film (PTFE, 0.25 mm thickness) is rolled up inside the reactor to collect the metallic particles. A glass wool plug is placed at the outlet of the reactor vessel in order to avoid the dragging of the particles by the flowing fluid, which would make dirty the quartz windows of the UV high pressure cell (10). This vessel is made of 316 stainless steel, the resulting optical path length is 1.08 cm with a sample volume of 3.5 cm^3 . The measurement cell, filled with the analysed solution, is connected to the UV-Visible spectrophotometer (Varian Cary EN61010-1) through optical fibre. The online spectroscopic analyses were made both under static and flow conditions. The high pressure generator is a fluid metering pump (miniPump Duplex, 2396-47), which introduces both the CO_2 and the solution of precursor dissolved in ethanol (3 grams in 100 cm^3 of ethanol), at variable flow rates. This mixture fills the reactor inside the hot-air oven in thermodynamic conditions above its critical temperature and pressure. Two thermocouples measure the temperature, one inside the hot-air oven, the other inside the reactor. Pressure is maintained constant at $16 \text{ MPa} \pm 0.5 \text{ MPa}$.

The reactor is heated at the working temperature (473 K) and precursor decomposition leads to particles precipitation on the PTFE film. The organic part, which remains soluble in the supercritical solvent, is eliminated. The metallic particles are obtained directly free of contaminant and solvent.

Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper (II) hydrate Cu(HFA)₂.H₂O was provided by Aldrich and used without further purification. The supercritical grade CO₂ was used as received from the commercial supplier Air Liquid, and the absolute ethanol (R. P. NORMAPUR™ Analytical Reagent) was from Prolabo.

Although acetylacetonates of copper (II) have been extensively used as metallic copper source compounds [12, 13, 14, 15] ; fluoroacetylacetonate has been chosen because it exhibits a better solubility in supercritical CO₂/ethanol mixture due to the strong chemical interaction between fluorine and solvent [16].

A CO₂/ethanol mixture (80:20 % mole) has been used in each experience in order to increase the chelate solubility and to decrease its decomposition temperature, about 30 K lower than in pure CO₂ [4].

3. Results and discussion

The concentration of Cu(HFA)₂.H₂O was followed spectrometrically by monitoring its absorbance at $\lambda_{\text{max}} = 700$ nm. From Cu(HFA)₂.H₂O concentration in the supercritical mixture and the absorbance value at 700 nm (Fig. 4), by means of Beer Lambert's law, the molar extinction coefficient at 700 nm is equal to 13.3 L mol⁻¹ cm⁻¹. Absorbance data in the supercritical solvent have been calculated by subtracting an absorbance value at a non-absorbing region (e.g., 540 nm). The precursor is chemically stable in the range of 293 K to 463 K. Above 463 K, for a residence time of 0.6 min traces of copper appear in the cell indicating that chemical transformation of precursor occurred.

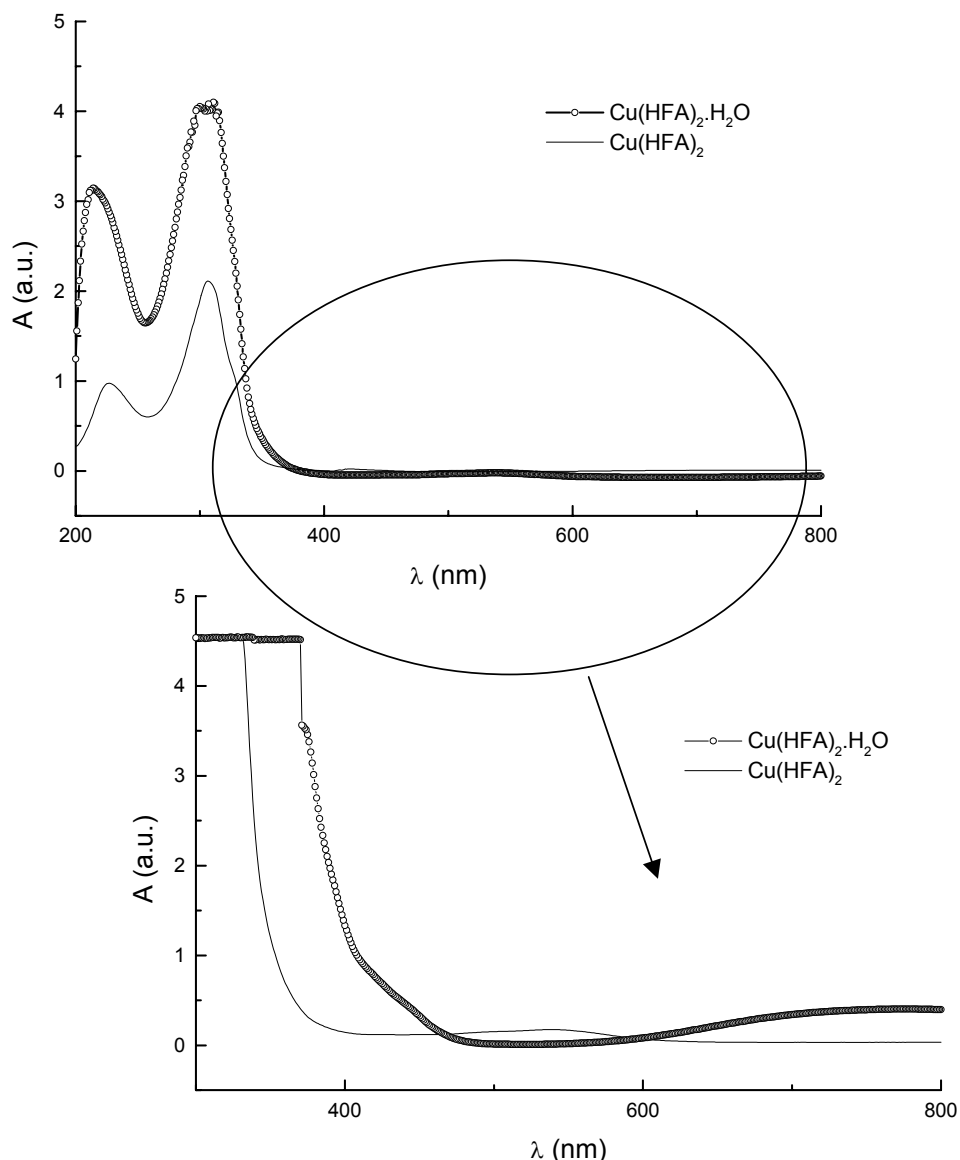
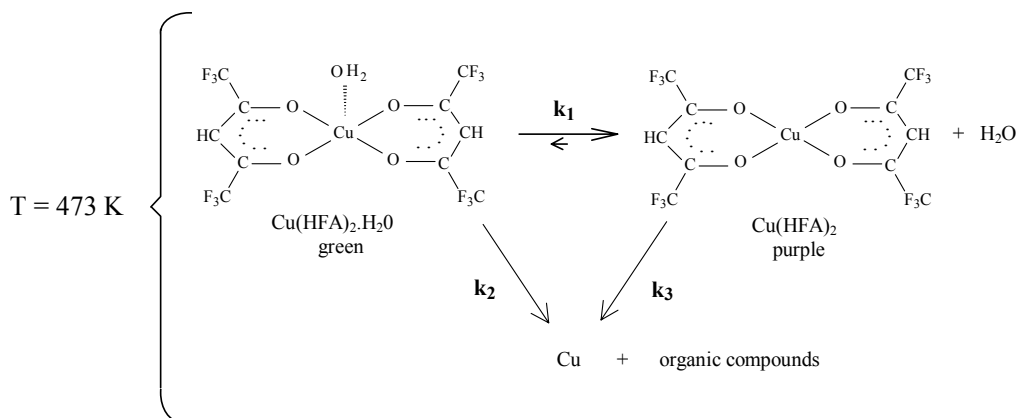


Fig. 4. Comparison between UV-Vis spectra of both green hydrated ($\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and purple anhydrous (Cu(hfa)_2) chelate.

However, as the temperature of the reactor increased to reach 473 K, a purple colour appeared at the outlet. It was reported elsewhere [16] that dehydration of $\text{Cu(HFA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in vacuum over CaSO_4 gave a purple complex. The coordination polyhedron of copper in the monohydrated complex is assumed to be a five-coordinate square pyramid structure, rather than four-coordinate square planar structure. Consequently, the visible-UV spectra of both the hydrated and the anhydrous molecules are different [17], as plotted in Fig. 4.

According to that, the following general reaction pattern is proposed, taking into account decomposition and dehydration reactions :



where k_1 , k_2 and k_3 are the rate constants of the first order reactions of dehydration, decomposition of the hydrated and decomposition of the anhydrous molecules, respectively.

3.1. Dehydration kinetics of copper complex

Dehydration reaction was performed at several temperatures below the decomposition temperature of 473 K. As no copper particles are released we have used the UV-cell as a batch reactor. Measurements of absorbance have been achieved at various time intervals at $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ (Fig. 5). This absorbance corresponds to the hydrated complex, since the anhydrous molecule has a different absorption spectrum with a negligible absorbance at this wavelength (Fig. 4). In our experimental conditions, dehydration equilibrium can be considered completely displaced to the anhydrous molecule, according to results shown in Fig. 5. Results are treated with a first order kinetic equation as followed :

$$\ln [\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \ln [\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_{\text{initial}} - k_1 t \quad (1)$$

where $[\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ is the concentration of precursor in the SCF.

Accepting Beer Lambert's law, equation 1 becomes:

$$\ln A = \ln A(t = 0) - k_1 t \quad (2)$$

where A is the absorbance of the hydrated complex at $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$.

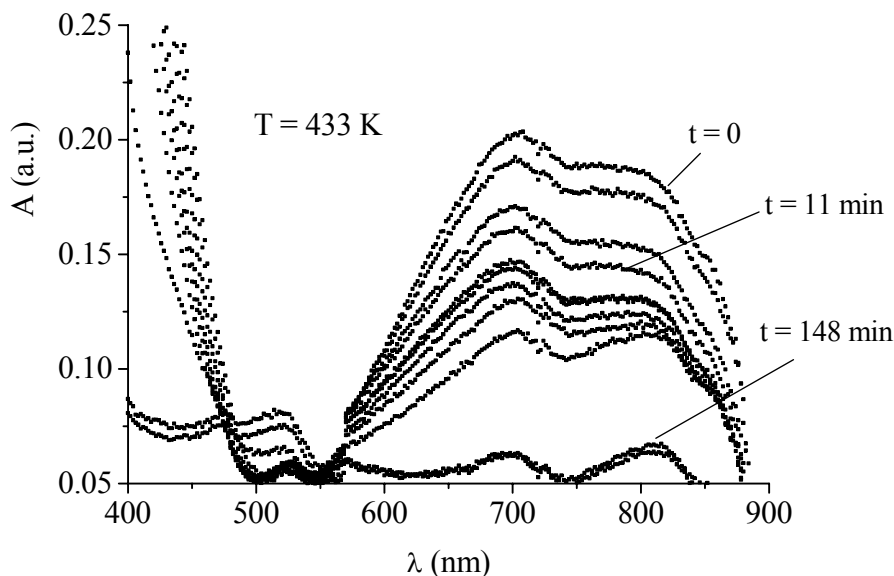


Fig. 5. Absorbance versus wavelength spectra of $\text{Cu(HFA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at $T = 433 \text{ K}$ and 16 MPa , at several time intervals. Absorbance decay corresponds to precursor disappearance by dehydration, as discussed in section 3.1.

At each temperature, the plot of $\ln A$ vs time (Fig. 6) gives a straight line which confirms the first order of the reaction. The slope corresponds to the rate constant k_1 . In Fig. 7, rate constant is plotted as function of $1/T$. So Arrhenius behaviour is validated and k_1 expression is : $\ln k_1 = 19.728 - 10253/T$ (standard deviation $s = 0.2$). Arrhenius parameters are determined from this representation and are equal to $A = 3.7 \times 10^8$ and $E_a = 85.24 \text{ kJ mol}^{-1}$. As we would like to perform the precursor decomposition at 473 K , we have extrapolated the k_1 value at 473 K and found a value of 0.14 min^{-1} .

3.2. Chemical transformation kinetics of copper complex

Decomposition reactions of both the hydrated and anhydrous complex were performed at 473 K . In order to avoid the accumulation of copper particles on the quartz windows of the UV-cell, the reaction is performed in a tubular flow reactor placed before the UV-cell. The working conditions inside the reactor were 473 K and 16 MPa . Several residence times were studied for the same initial concentration of precursor in the CO_2 /ethanol mixture for each experience.

The kinetic parameter determination requires the knowledge of the hydrodynamic flow of our continuous reactor. This hydrodynamic flow was deduced experimentally from the residence time distribution in our reactor with the experimental set up drawn in Fig. 3. A tracer ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^3$ of toluene), is introduced between valves 2 and 3, and injected to the reactor. Its absorbance was detectable at 245 nm , and recorded vs time. The narrow signal detected at the reactor output (Fig. 8) means that there is no significant axial diffusion as the fluid progresses in slices inside the reactor. So the reactor may be considered as a piston flow reactor. Reynolds number calculated value ($\text{Re} < 500$) corresponds to a laminar flow. The diameter of our reactor is small enough to avoid problems of dead volumes inside the reactor which would make the entering flow go out directly without enough time to react.

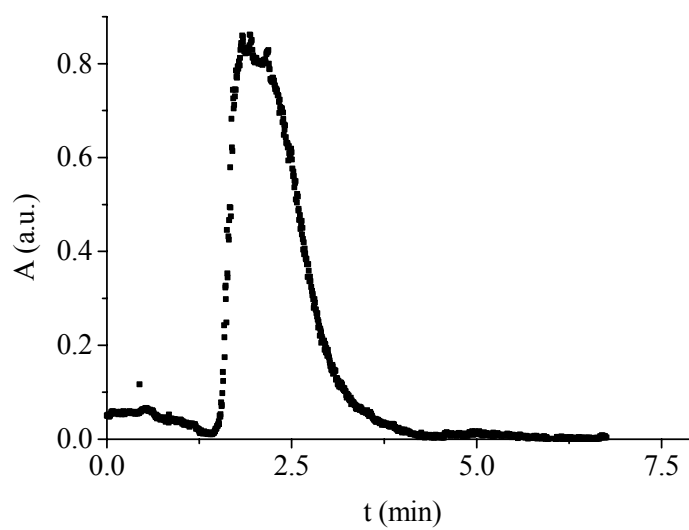


Fig. 8. Absorbance at 245 nm of toluene used as tracer, from time $t = 0$ at the input of the reactor, to the outlet of the reactor; Total flow rate 0.202 Kg h^{-1} .

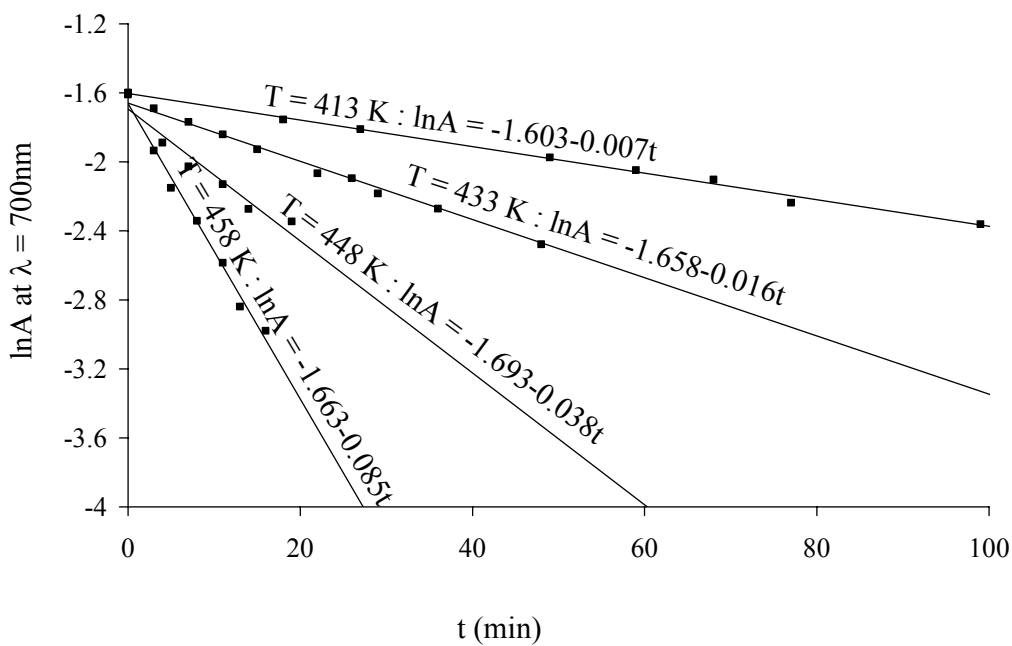


Fig. 6. Absorbance values at 700 nm of $\text{Cu}(\text{HFA})_2$, as function of time at different temperatures

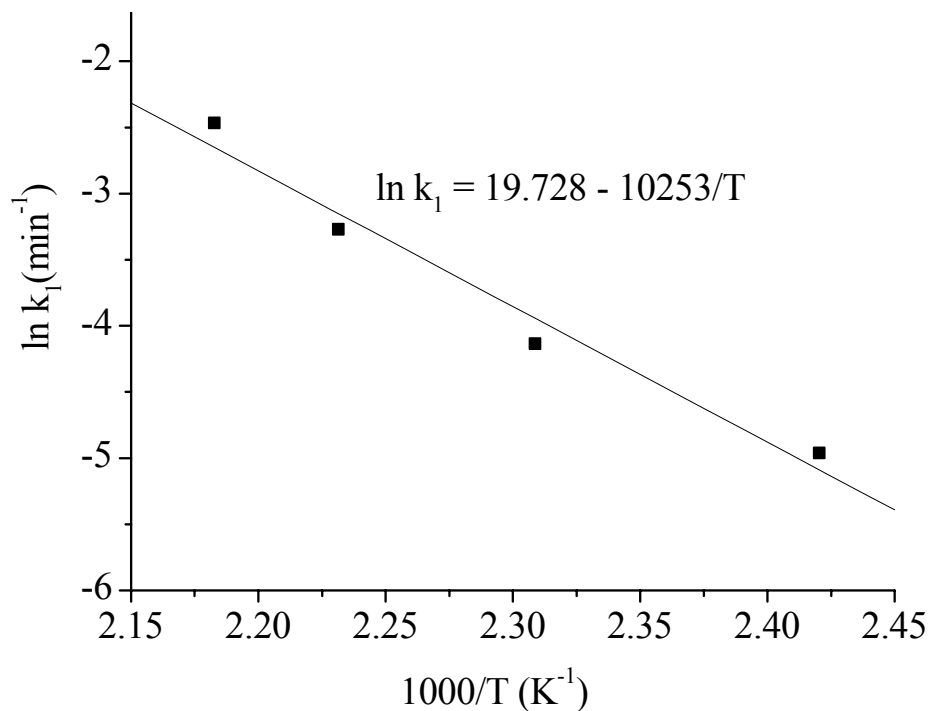


Fig. 7. Dehydration rate constants k_1 as a function of the inverse of temperature.

3.3. Kinetics of anhydrous copper complex transformation

In order to study the kinetics of anhydrous copper chelate decomposition we have injected to the reactor, at 473 K, the purple anhydrous complex prepared in section 3.1. (just prior to use). The thermal decomposition of the anhydrous complex was followed at 267 nm (Fig. 9).

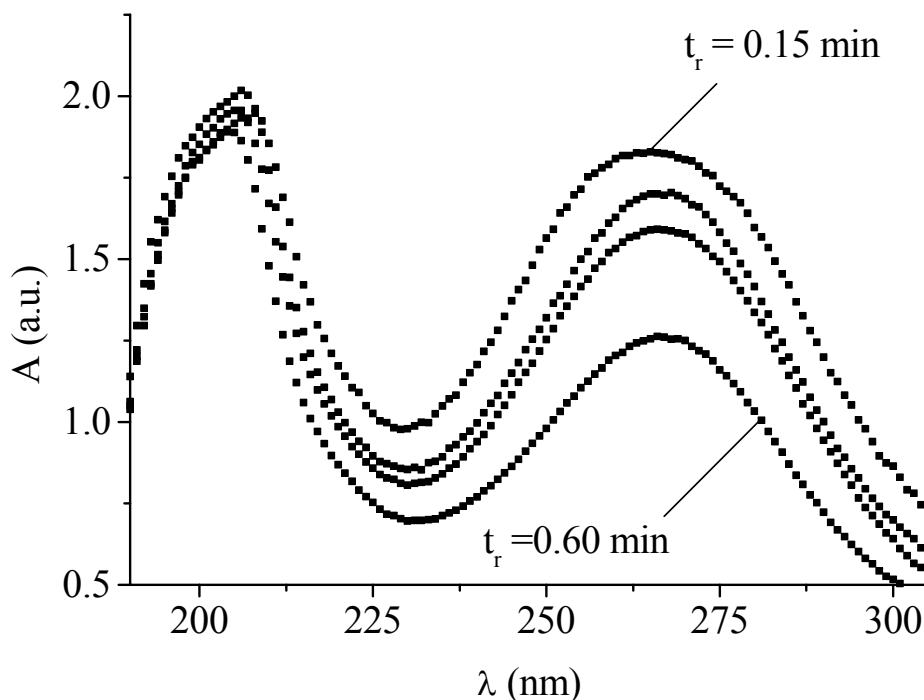


Fig. 9. Absorbance versus wavelength spectra of $\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at $T = 473 \text{ K}$ and 16 MPa , at several residence times t_r .

As discussed before, we assume the reactor is a piston flow reactor and so the kinetic equation can be expressed as follows [18] :

$$\ln A = \ln A(t_r = 0) - k_3 t_r \quad (3)$$

A is the absorbance of the anhydrous complex at 267 nm, and t_r is the residence time in the reactor, which is defined as :

$$t_r = \text{volume} \times \text{density} / \text{flow rate} \quad (4)$$

where the reactor volume is 2 cm^3 , density refers to the supercritical mixture at 16 MPa and 473 K, ($0.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ extrapolated from Pöhler et al. [19]), and the flow rate is expressed in $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Calculated t_r values are collected in Table 1. In Fig. 10, the slope corresponds to the k_3 value and is equal to 0.774 min^{-1} , at 473 K.

3.4. Kinetics of hydrated copper complex transformation

In order to determine the rate constant of hydrated complex decomposition, $\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /ethanol mixture was pumped as previously described in section 3.3.

CO ₂ flow rate / Kg.h ⁻¹	C ₂ H ₅ OH flow rate / Kg.h ⁻¹	Total flow rate / Kg.h ⁻¹	t _r (min)
0.16	0.042	0.202	0.15
0.12	0.031	0.152	0.20
0.08	0.021	0.101	0.30
0.04	0.011	0.051	0.60

Table 1. Flow rates and residence times t_r calculated by eq. (4). (Molar composition 80 % CO₂ : 20 % C₂H₅OH).

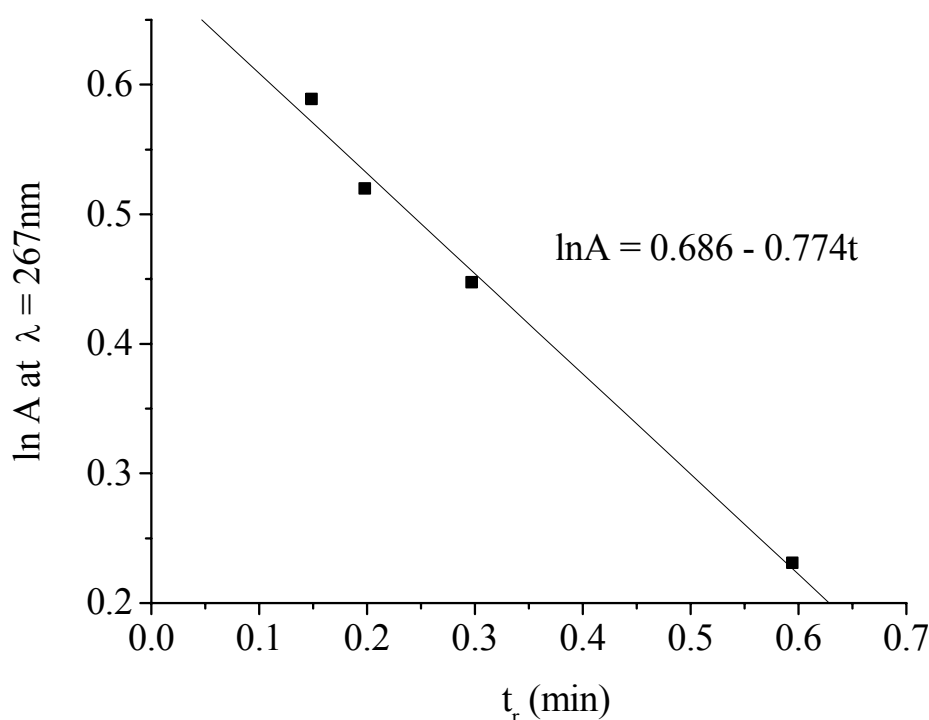


Fig. 10. Absorbance at 267 nm plotted as a function of t_r.

Indeed both dehydration and decomposition occurred simultaneously at 473 K. The decomposition was followed at λ_{max} = 700 nm as the dehydrated complex does not absorb at this wavelength. The kinetic equation can be expressed as follows:

$$\ln A = \ln A(t_r = 0) - \{k_2 + k_1\}t_r \quad (5)$$

where A is the absorbance of the hydrated complex at λ_{max} = 700 nm. Data are reported in Fig. 11. By subtracting the extrapolated value at 473 K of k₁ = 0.14 min⁻¹ (previously obtained) from the slope value obtained in Fig. 12 which corresponds to k₁ + k₂ value, we obtain k₂ = 1.670 min⁻¹, at 473 K.

At 473 K, the dehydration rate k₁ is one order of magnitude smaller than the thermal decomposition ones k₂ and k₃.

So thermal decomposition kinetics is rapid enough to produce a high supersaturation of metal atoms, which leads to the growing of submicronic particles.

Our results show that the thermal stability of Cu(hfa)₂ is higher than the Cu(hfa)₂.H₂O one. It could be due to the presence of H₂O molecule which weakens the copper-oxygen bonding. This effect is reinforced by the interactions complex-polar solvent. These interactions, which can be detected spectroscopically [20], are stronger for the hydrated complex. In fact reactivity of the hydrated complex is significantly higher in the supercritical CO₂/ethanol mixture [16], and as reported in this paper the hydrated Cu(HFA)₂.H₂O has a lower decomposition temperature than pure Cu(HFA)₂.

4. Conclusions

We have determined the rate constants of dehydration and decomposition of Cu(HFA)₂.H₂O in a supercritical CO₂/ethanol mixture. Same order of magnitude has been obtained in other studies [21] for the thermal decomposition rate constant in a gas solvent. The knowledge of these kinetics values is important for the process control of particles elaboration and especially the residence time evaluation.

Precursor solubility in a SCF is higher than in a gas solvent so in comparison with gas process, the mass transfer is enhanced in the supercritical media. Thus, the production of fine particles by a supercritical way can be envisaged as industrial way.

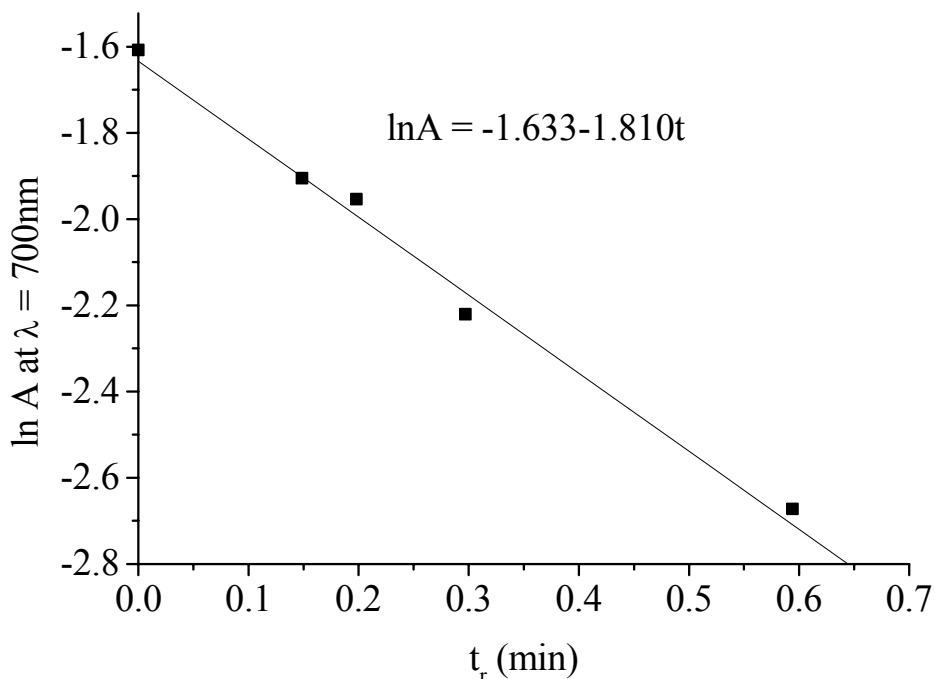


Fig. 11. Absorbance versus wavelength spectra of Cu(HFA)₂.H₂O at T = 473 K and 16 MPa, at several residence times t_r .

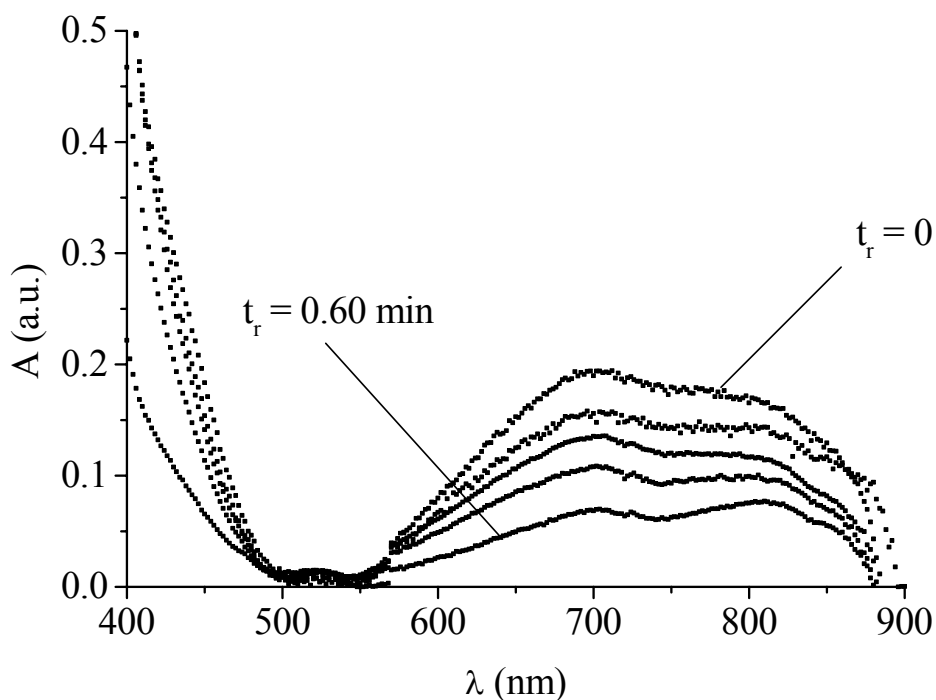


Fig.12. Absorbance at 700 nm plotted as a function of t_r .

This submicronic particles elaboration process is already used [22] for coating materials with metallic films. In such fields, mechanisms and kinetics of growth stage of copper particles and further aggregation are under study in our laboratory.

Acknowledgements : We gratefully acknowledge financial support from Ministerio de Educacion y Cultura (Spain) through Grant No. PF99 0025447316, from Région Aquitaine, and from CNRS.

References

- [1] Supercritical Fluids-Fundamentals for Application, Ed. E Kiran and J. M. H. Levelt Sengers, Nato ASI ser. E 273, Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] Innovations in Supercritical Fluids, Ed. K. W. Hutchenson and N. R. Foster, ACS Symposium, ser. 608, Washington, 1995.
- [3] F. Cansell, S. Rey, P. Beslin, Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing : applications to polymers and wastes treatment, Rev. Inst. Fr. Pét., 53 (1998) 71.
- [4] C. Pommier, J. F. Bocquet, K. Chhor, Solubility and decomposition studies on metal chelates in supercritical fluids for ceramic precursor powder synthesis, J. Supercrit. Fluids, 4 (1991) 55.
- [5] V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Submicronic particles synthesis by a supercritical way, High-Pressure Res., in press.
- [6] C. R. Jones, F. A. Houle, C. A. Kovac, T. H. Baum, Photochemical generation and deposition of copper from a gas phase precursor, Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 97.
- [7] G. Buono-Core, K. Iwai, Y. L. Chow, T. Koyanagi, A. Kaji, J. Hayami, Sensitized photolysis of bis(acetylacetonato)copper(II) : general reaction pattern, Can. J. Chem, 57 (1979) 8.
- [8] N. Awaya, Y. Arita, Accelerated-deposition rate high-quality film copper chemical vapor deposition using a water vapor addition to a hydrogen and Cu(hfa)_2 reaction system, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 3915.
- [9] D. Temple, A. Reisman., Chemical vapor deposition of copper from copper(II) hexafluoroacetylacetonate, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 3525.
- [10] V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Weill, F. Cansell, Fluides Supercritiques et Matériaux, Ed. F. Cansell, M. H. Delville and P. Subra, Publisher: ISASF Nancy, France, 1999, p. 1.
- [11] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis, J. Mater. Chem., 9 (1999) 67.
- [12] Do-H. Kim, R. H. Wentorf, W. N. Gill, Low pressure chemically vapor deposited copper films for advanced device metallization, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 3273.
- [13] J. Anjana Devi, J. Goswami, R. Lakshmi, S. A. Shivashankar, S. Chandrasekaran, A novel Cu(II) chemical vapor deposition precursor : synthesis, characterization, and chemical vapor deposition, J. Mater. Res., 13 (1998) 687.
- [14] S. Patnaik, T. N. Guru Row, Lakshmi Raghunathan, Anjana Devi, J. Goswami, S. A. Shivashankar, S. Chandrasekaran, W. T. Robinson, Low-temperature structure of two copper-based precursor for MOCVD : aquabis(ter-butyl acetoacetato)copper(II) and bis(dipivaloylmethanido)copper(II), Acta Crystallogr., C52 (1996) 891.
- [15] J. C. Kenvin, M. G. White, Selective chemisorption and oxydation/reduction kinetics of supported copper oxide catalysts prepared from copper (II) acetylacetonate, J. Catal., 130 (1991) 447.

- [16] A. F. Lagalante, B. N. Hansen, T. J. Bruno, Solubilities of copper(II) and chromium(III) β -diketonates in supercritical carbon dioxide, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5781.
- [17] G. L. Kamalov, I. I. Zheltvai, V. P. Nekhoroshkov, M. I. Mitkov, Spectra of certain β -dicarboxylic complexes of copper in crystals and solutions, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed)* 48 (1982) 1142 ; *Sov. Prog. Chem. (Eng. Transl.)*.
- [18] J. Villermaux, Génie de la Réaction Chimique - Conception et Fonctionnement des Réacteurs, TEC&DOC-Lavoisier, Paris, 2nd Ed., 1995, p. 74.
- [19] H. Pöhler, E. Kiran, Volumetric properties of carbon dioxide + ethanol at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997) 384.
- [20] J. M. Tingey, C. R. Yonker, R. D. Smith, Spectroscopic studies of metal chelates in supercritical fluids, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 2140.
- [21] E. A. Mazurenko, V. Ya. Zub, S. L. Vrochinskii, S. V. Volkov, Spectra of certain β -dicarboxylic complexes of copper in cristal and solutions, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed)* 54 (1988) 1235 ; *Sov. Prog. Chem. (Eng. Transl.)*.
- [22] V. Pessey, F. Cansell, B. Chevalier, F. Weill, J. Etourneau, Patent 9904175, 1999.

Annexe 2

Le programme, développé au Laboratoire, pour simuler l'évolution de la croissance des particules de cuivre dans différents milieux réactionnels, se compose de deux parties.

La première partie permet d'entrer dans le programme les données nécessaires à son déroulement :

- **mprec** : masse initiale de précurseur. Dans nos simulations nous prenons $mprec=0,06g$;
- **visc** : viscosité du polymère ;
- **hpoly** : hauteur du polymère dans le pilulier. Dans nos simulations nous prenons $hpoly=1,2\text{ cm}^3$. S'il n'y a pas de polymère (expérience en CO_2 supercritique) $hpoly=2\text{ cm}^3$.

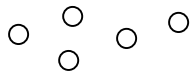
A partir de ces données, le programme calcule :

- **nat** : nombre d'atomes de cuivre provenant de la décomposition du précurseur ;
- **vol** : volume réactionnel.

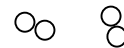
La deuxième partie est le corps du programme. Elle est basée sur un calcul itératif. A chaque pas de calcul i , nous évaluons :

- **natded[i]** : le nombre d'atomes de cuivre constituant les particules formées.

Au départ ($i=0$), nat de cuivre sont disponibles. Chaque particule est donc composée de 2^0 atome :



A l'étape suivante ($i=1$), les atomes de cuivre se rencontrent deux à deux. Les nouvelles particules sont donc constituées de 2 atomes ($natded=2^1$) :



Pour $i=2$, les particules précédentes se rencontrent deux à deux, soit $natded=2^2$:



A l'étape i , nous aurons donc : $natded=2^i$.

- **npart[i]** : nombre de particules formées :

$$n_{part}[i] = \frac{nat}{natded[i]}$$

- **rpart[i]** : rayon de la particule :

$$rpart[i] = 1,28 \sqrt[3]{natded[i]}$$

Nous avons pour des particules sphériques :

$$n_{\text{atded}}[i] = \frac{4/3\pi (r_{\text{prt}}[i])^3}{4/3\pi (r_{\text{Cu}})^3} \text{ où } r_{\text{Cu}} \text{ est le rayon atomique du cuivre soit } r_{\text{Cu}}=1,28 \text{ \AA}.$$

- **dpart[i]** : coefficient de diffusion des particules. Il est calculé à partir de la relation de

Stokes-Einstein : $d_{\text{part}} = \frac{kT}{6\pi r \eta}$, soit :

$$d_{\text{part}}[i] = \frac{10^{-10} \times R \times 498}{6 \times 6,023 \times \pi \times r_{\text{part}}[i] \times \eta}$$

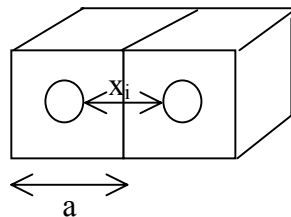
où $R= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, η est en poise, $r_{\text{part}}[i]$ en cm.

- **vmedpar[i]** : volume moyen disponible par particule :

$$v_{\text{medpar}} = \frac{\text{vol}}{n_{\text{part}}[i]}$$

Nous en déduisons la distance entre chaque particule $x[i]$:

$$x[i] = a - 2r_{\text{part}}[i] \text{ où } a = \sqrt[3]{v_{\text{medpar}}[i]}$$



- **t[i]** : le temps nécessaire pour que deux particules, ayant un coefficient de diffusion $d_{\text{part}}[i]$, se rencontrent :

$$t[i] = \frac{x^2}{2 d_{\text{part}}[i]}$$

Ce temps est calculé à partir de la formule qui traduit le mouvement brownien des particules

$$\langle x^2 \rangle = 2 \times D \times t \text{ où } D \text{ est le coefficient de diffusion de la particule.}$$

- **ttotal[i]** : le temps total pour obtenir une particule de rayon $r_{\text{part}}[i]$:

$$t_{\text{total}} = \sum_{j=0}^{i-1} t[j]$$

Ainsi, à chaque étape, nous pouvons tracer $r_{\text{part}}[i]=f(t_{\text{total}}[i])$, ce qui conduit au graphe de la figure 3.27.

```

SIMULATION NANOPARTICULES CUIVRE DANS UN POLYMERE OU
CO2+EtOH*REACTION DE DECOMPOSITION INSTANTANEE*/
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#define NUM 200
#define R 8.314
main()
{
float mprec,hpoly,visc,nat,vol;
float
natded[NUM],npart [NUM],rpart [NUM],dpart [NUM],vmedpar [NUM],a [NUM];
float x[NUM],t [NUM],ttotal [NUM],ttotalh [NUM],r [NUM];
int i,j,nt;
int nens [NUM];
FILE * sal;
printf("\nDonnez-moi la masse du precurseur(g)=");
scanf("%f",&mprec);
printf("\nDonnez-moi la viscosite du milieu(Poise)=");
scanf("%f",&visc);
printf("\nDonnez-moi la hauteur du polymere, 0 s'il n'y a
pas (cm)=");
scanf("%f",&hpoly);
nat=(mprec/495.66)*(6.023*pow(10,23));
if(hpoly==0)
{
printf("\nDonnez-moi le volume du reacteur (cc)=");
scanf("%f",&vol);
}
else
{
vol=1.0935884*hpoly;
}
for(i=1;i<30;i++)
{
natded[i]=pow(2,i);
npart[i]=nat/natded[i];
rpart[i]=1.28*pow(natded[i],0.3333333333);
dpart[i]=(pow(10,-
10)*R*498)/(6.023*6*3.31415927*rpart[i]*visc);
vmedpar[i]=vol/npart[i];
a[i]=pow(vmedpar[i],0.3333333333);
x[i]=a[i)-(2*rpart[i]*pow(10,-8));
t[i]=pow(x[i],2)/(2*dpart[i]);

t[i]=t[i]/60;
ttotal[i]=0;
for(j=1;j<i;j++)
{
r[j]=t[j];
ttotal[i]=ttotal[i]+r[j];
ttotalh[i]=ttotal[i]/60;
}
}
sal=fopen("polym.res","w");
for(i=1;i<30;i++)
{
fprintf(sal,"pas=%i ",i);
fprintf(sal,"r/A=%6.0f ",rpart[i]);
fprintf(sal,"t/m=%10.4f ",ttotal[i]);
fprintf(sal,"t/h=%5.1f\n",ttotalh[i]);
if(i%nt==nt-1)fprintf(sal,"\n");
}
}

```

1^{ère} Partie

2^{ème} Partie

```
    }  
    fclose(sal);  
}
```

Publications :

F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, p. 67-75.

V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Submicronic particles synthesis by a supercritical way, *High-Pressure Res.*, **2000**, in press.

V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Core-shell materials elaboration in supercritical mixture CO₂/ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, accepted for publication.

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. Supercrit. Fluids*, accepted for publication.

V. Pessey, D. Mateos, F. Weill, F. Cansell, J. Etourneau, B. Chevalier, SmCo₅/Cu particles elaboration using a supercritical fluid process, *J. Alloys Compd.*, submitted to publication.

V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Cansell, Elaboration of powder through a chemical transformation of a metallic precursor in a supercritical CO₂/ethanol mixture, to be published.

Brevet :

ICMCB-CNRS, Procédé pour l'enrobage de particules, V. Pessey, F. Cansell, B. Chevalier, F. Weill, J. Etourneau, France, FR n°9904175, 2 avril **1999**.

Congrès :

F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis, *Solid State Chemistry : Novel syntheses and new materials, Materials Chemistry discussion n°1*, 24-26 September **1998**, ICMCB, Bordeaux, France.

V. Pessey, F. Cansell, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, Elaboration by a supercritical way of metallic, oxide or nitride micrometer to nanometer particles, *Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids chemistry and materials*, 10-13 April **1999**, Nottingham, United Kingdom, p. 47-52. (Poster).

V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Weill, , F. Cansell, Synthèse et élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques, Ed. F. Cansell, M.H. Delville and P. Subra, Publisher : ISASF Nancy, France, **1999**, p. 1-45.

R. Garriga, V. Pessey, F. Cansell, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, Elaboration by a supercritical way of metallic, oxide or nitride micrometer to nanometer particles. *3rd International conference on solvothermal reactions (ICSTR-3)*, 19-23 July **1999**, Bordeaux, France. (Poster).

V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Weill, F. Cansell, Chemistry in supercritical media for nano-material elaboration, *Gordon research conference, Solid State Chemistry II*, 19-24 September **1999**, Oxford, England.

V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Weill, , F. Cansell, Core-shell nanomaterials elaboration in supercritical media, *The 5th international symposium on supercritical fluids ISSF*, 08-12 April **2000**, Atlanta, USA.

B. Chevalier, V. Pessey, F. Cansell, F. Weill, J. Etourneau, Propriétés magnétiques de particules de SmCo_5 enrobées par du cuivre en milieu fluide supercritique, *Journées du Réseau Français de Mécanosynthèse 2000*, 23-24 Mai **2000**, ICMCB, Bordeaux, France.

V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Weill, , F. Cansell, Synthesis of fine particles in supercritical media, *France-Japan workshop on nanomaterials*, 28-29 August **2000**, Tokyo, Japan.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1.1 :	Représentation schématique de la surface des phases pour un corps pur. La ligne (abc) correspond à la coexistence des états solide, liquide et gaz. CP correspond au point critique ; T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critique.....	7
Figure 1.2 :	Diagramme pression-masse volumique isotherme pour le dioxyde de carbone... ..	11
Figure 1.3 :	Compressibilité, à différentes pressions réduites ($P_r=P/P_c$), du dioxyde de carbone en fonction de sa température réduite ($T_r=T/T_c$).....	11
Figure 1.4 :	Variation, à différentes températures, de la viscosité du dioxyde de carbone en fonction de la pression.....	11
Figure 1.5 :	Variation, à diverses pressions, de la diffusivité d'un soluté dans le dioxyde de carbone en fonction de la température.....	11
Figure 1.6 :	Représentation schématique d'une fonction de corrélation de paire. σ = diamètre moléculaire ; ξ = longueur de corrélation.....	13
Figure 1.7 :	Représentation de la distribution des molécules dans un fluide supercritique.	13
Figure 1.8 :	Les étapes principales dans un procédé classique d'élaboration de matériaux.	14
Figure 1.9 :	Variation, pour différentes pressions, de la solubilité du naphthalène dans l'éthylène supercritique en fonction de la température.....	16
Figure 1.10 :	Solubilité du système caféine + CO_2 en fonction de la masse volumique du solvant	16
Figure 1.11 :	Représentation schématique de l'élaboration de matériaux en milieu fluide supercritique.	18
Figure 1.12 :	Schéma représentatif du procédé RESS.	19
Figure 1.13 :	Schéma représentatif du procédé GAS.....	23
Figure 1.14 :	Schéma représentatif des procédés PCA/ASES/SEDS.	24
Figure 1.15 :	La réaction sol-gel, suivie d'un séchage supercritique, permet de générer des structures poreuses ou des poudres.....	30
Figure 1.16 :	Différence entre le séchage à l'air et celui opéré en milieu supercritique.....	32
Figure 1.17 :	Schéma du protocole expérimental de l'imprégnation.	36
Figure 1.18 :	Micelles inverses en milieu fluide supercritique.....	40

CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

Figure 2.1 :	Représentation des différentes étapes qui constituent notre procédé.	57
Figure 2.2 :	Le montage expérimental : ❶ - source de solvant ; ❷ - réfrigérant ; ❸ - pompe haute pression ; ❹ - étuve ventilée ; ❺ - contrôleur de pression (mesurée en P) ; ❻ - contrôleur de température ; ❼ - disque de rupture ; ❽ - piège à solvant ; ❾ - cellule de décomposition ; ❿ - vanne.....	58
Figure 2.3 :	Différents types de cellules utilisées. En haut : cellule à fenêtres saphir ; au milieu : cellule optique UV-Visible reliée au spectromètre (Varian Cary EN61010-1) par des fibres optiques ; en bas : réacteurs de décomposition de différents volumes.	60
Figure 2.4 :	Solubilité expérimentale (fraction molaire) de différents précurseurs dans CO_2 supercritique. (■) solubilité de $Cu(acac)_2$ à $40^\circ C$ [10]. (▲) solubilité de	

	Cu(acac) ₂ à 150°C [11]. (▼) solubilité de Cu(acac) ₂ à 170°C. (◆) solubilité de Cu(hfa) ₂ .H ₂ O à 40°C. (●) solubilité de Cu(hfa) ₂ à 40°C. La solubilité (fraction molaire) de Cu(hfa) ₂ dans le CO ₂ à 170°C, 12 MPa est supérieure à 10 ⁻¹	63
Figure 2.5 :	Température et pression critiques du mélange binaire CO ₂ / éthanol [13].	64
Figure 2.6 :	Diffractogramme sur poudre. Indexation de la phase Cu ₃ N (fiche ASTM n°2-1156).	66
Figure 2.7 :	Photographie MEB de la poudre Cu ₃ N obtenue par décomposition de Cu(acac) ₂ dans NH ₃ (T = 200°C ; P = 17 MPa).	66
Figure 2.8 :	Diffractogramme sur poudre. Indexation de la phase Cu (fiche ASTM n°4-0836).	68
Figure 2.9 :	Photographie MEB de la poudre de cuivre obtenue par décomposition de Cu(hfa) ₂ .H ₂ O dans un mélange CO ₂ /éthanol 80/20 (T = 200°C ; P = 20 MPa).	68
Figure 2.10 :	Diffractogramme sur poudre. Indexation de la phase Cu ₂ O (fiche ASTM n°5-0667).	70
Figure 2.11 :	Photographie MEB de la poudre d'oxyde de cuivre Cu ₂ O obtenue par décomposition de Cu(hfa) ₂ .H ₂ O dans un mélange CO ₂ /éthanol/H ₂ O ₂ (T = 200°C ; P = 20 MPa).	70

CHAPITRE 3 : ELABORATION DE POUDRES DE CUIVRE

Figure 3.1 :	Schéma réactionnel de la décomposition du précurseur Cu(hfa) ₂ .H ₂ O.	77
Figure 3.2 :	Diffractogrammes sur poudre effectués sur les échantillons 4 à 9. Mise en évidence de la phase cuivre (fiche JCPDS n°4-0836). Nous pouvons noter la présence de la phase Cu ₂ O dans les échantillons 4 et 5.	83
Figure 3.3 :	Guiniers obtenus sur les échantillons 1 à 3. En plus de la phase cuivre, l'oxyde Cu ₂ O est présent.	83
Figure 3.4 :	Cas de milieux faiblement concentrés : Particule de cuivre résultant de l'agrégation de cristallites. Les flèches rouges mettent en évidence la nanostructure (expérience 5).	84
Figure 3.5 :	Evolution du rayon moyen en fonction de la concentration initiale en Cu(hfa) ₂ .H ₂ O.	85
Figure 3.6 :	Répartition granulométrique obtenues sur les échantillons 1-5. Ces distributions sont obtenues par un comptage manuel des particules sur différents clichés MEB. N est le nombre de particules analysées.	86
Figure 3.7 :	Cas de milieux fortement concentrés : a) Deux polyèdres de cuivre qui ont continué à croître après agrégation (expérience n°9), b) Particule de cuivre résultant de l'agrégation de cristallites submicroniques (indiqué par les flèches rouges) (expérience n°8).	87
Figure 3.8 :	Différents polyèdres rencontrés dans nos échantillons. Illustration d'octaèdres tronqués suivant l'axe {100} et leur projections le long de l'axe [001]. (a) R= 0, (b) R = 40, (c) R= 50 (où R est le degré de tronçature). Les fines lignes parallèles représentent des franges d'épaisseurs.	88
Figure 3.9 :	Influence de la température : a) poudre obtenue après décomposition à 200°C, b) poudre obtenue après décomposition à 300°C.	89
Figure 3.10 :	Diffractogramme sur poudre obtenue par décomposition de Cu(hfa) ₂ .H ₂ O à 300°C. La phase cuivre est bien mise en évidence.	89

Figure 3.11 : Influence de la température au niveau microstructural : a) poudre obtenue après décomposition à 200°C, b) poudre obtenue après décomposition à 300°C. A = cou entre particules. B = modification de la microstructure : grossissement des cristallites.....	90
Figure 3.12 : Protocole expérimental dans le cas d'une décomposition dans un polymère. .	92
Figure 3.13 : a) cliché de diffraction électronique sur la poudre de polystyrène contenant du cuivre, b) distribution granulométrie des particules disséminées dans la matrice polystyrène, c) cliché MET d'une poudre de polystyrène dans lequel le précurseur a été décomposé (image en champ sombre). Les flèches rouges mettent en évidence quelques unes de ces particules.	94
Figure 3.14 : a) cliché de micro-diffraction, b) distribution granulométrie des particules disséminées dans la matrice PDMS, c) cliché MET de particules obtenues après décomposition dans le PDMS gonflé par un mélange CO ₂ /EtOH.	95
Figure 3.15 : Montage expérimental du procédé CONTINU : ❶- Sources de solvant (CO ₂ , éthanol + précurseur) ; ❷- réfrigérant ; ❸- pompe haute-pression ; ❹- étuve ventilée ; ❺- capteur de pression ; ❻- contrôleur de température ; ❼- disque de rupture ; ❽- piège à solvant ; ❾- grille MET.....	97
Figure 3.16 : Photographie MET d'une poudre obtenue après décomposition à 200°C et stockage à 130°C. Le temps de séjour est de 6 s.....	99
Figure 3.17 : Photographie MET d'une particule obtenue dans la cellule de récupération chauffée à 130°C. Les flèches rouges mettent en évidence la coalescence des cristallites A, B et C.....	99
Figure 3.18 : Poudre obtenue à 200 °C et récupéré à 30 °C. Le temps de séjour est de 6s..	100
Figure 3.19 : Distribution granulométrie de la poudre présentée à la figure 3.18.	100
Figure 3.20 : Influence du temps de séjour sur la morphologie et la granulométrie des poudres obtenues. A droite, clichés de micro-diffraction sur ces poudres.....	102
Figure 3.21 : Energie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe. A la taille critique r^* , le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'une molécule lui est ajoutée ($r > r^*$) ou retirée ($r < r^*$).....	104
Figure 3.22 : Evolution de la pression de vapeur saturante du cuivre en fonction de la température.....	106
Figure 3.23 : Evolution du rayon critique (pour le cuivre) en fonction de la quantité initiale de précurseur (d'après la formule (4)).	106
Figure 3.24 : Evolution de la vitesse d'apport du cuivre en fonction de la concentration initiale en Cu(hfa) ₂ .H ₂ O.....	108
Figure 3.25 : Evolution de la taille des particules élaborées dans du CO ₂ supercritique. La partie correspondant aux temps faibles est agrandie. Les segments rouges représentent les valeurs de la distribution de la taille des particules obtenues expérimentalement pour $t_s=0,35$ s (A) et $t_s=6$ à 24 s (B).....	113
Figure 3.26 : Variation du volume de particules sphériques en fonction du temps pour deux modes de croissance : par coalescence (ligne pointillée), par agrégation (ligne continue). Dans cette simulation, la première étape, commune aux deux mécanismes, consiste à former un germe sphérique. L'agrégation commence pour $\theta=10$ (fixé arbitrairement)..	114
Figure 3.27 : Evolution du rayon des particules de cuivre en fonction de la viscosité du milieu (courbes en pointillés noirs). Les courbes rouges représentent l'évolution du rayon des particules de cuivre dans le polystyrène gonflé par du CO ₂ supercritique (PS), dans du CO ₂ supercritique (CO ₂). Dans le cas du polydiméthylsiloxane gonflé par du CO ₂ supercritique (PDMS), la courbe se situerait entre celles correspondant aux viscosités 10 ⁻³ et 10 ⁻⁴ Pa.s. Les points	

bleus représentent les valeurs des rayons moyens obtenues expérimentalement : (a) dans le polystyrène gonflé par du CO₂ supercritique, (b) dans le polydiméthylsiloxane gonflé par du CO₂ supercritique, (c) dans du CO₂ supercritique. 115

CHAPITRE 4 : PROCÉDE D'ENROBAGE

Figure 4.1 :	Représentation schématique du procédé d'enrobage.....	125
Figure 4.2 :	Représentation schématique de l'influence de la position de l'enroulement chauffant dans le cas d'une cellule haute pression contenant un fluide supercritique. Cas 1 : $T_A > T_B$ (enroulement chauffant en bas de la cellule)..	126
Figure 4.3 :	Billes de silice (SiO ₂) enrobées en milieu fluide supercritique (enroulement chauffant en bas).....	127
Figure 4.4 :	Représentation schématique de l'influence de la position de l'enroulement chauffant dans le cas d'une cellule haute pression contenant un fluide supercritique. Cas 2 : $T_B > T_A$ (enroulement chauffant en haut de la cellule)..	127
Figure 4.5 :	Billes de silice (SiO ₂) enrobées en milieu fluide supercritique (enroulement chauffant en haut).	128
Figure 4.6 :	Diffractionogramme de la poudre initiale de nickel a), de celle du nickel traitée en milieu fluide supercritique b) et du nickel enrobé c), dans ce dernier cas présence de Cu ₂ O (●) et de Cu (*).	131
Figure 4.7 :	Photographies MEB de la poudre initiale de nickel a), de celle du nickel traitée en milieu fluide supercritique b) et du nickel enrobé c).	132
Figure 4.8 :	Profil de composition sur billes de nickel enrobées, obtenus par spectroscopie Auger.	134
Figure 4.9 :	Profil de composition sur billes de nickel initiales, obtenus par spectroscopie Auger.	134
Figure 4.10 :	Distribution granulométrique de la poudre initiale de nickel a) et de celle du nickel enrobée b).....	135
Figure 4.11 :	Diffractionogramme sur poudre de nickel enrobée par du cuivre à 300°C.	136
Figure 4.12 :	Photographie MEB obtenue sur la poudre de nickel enrobée à 300°C. Les flèches rouges mettent en évidence le grossissement des grains qui constituent la couche de cuivre.	137
Figure 4.13 :	Principaux paramètres déterminés à partir d'un cycle d'hystérésis. Champ coercitif H_c , aimantation à saturation M_s , aimantation rémanente M_r	137
Figure 4.14 :	Cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre initiale de nickel.	139
Figure 4.15 :	Cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre de nickel traitée en milieu supercritique.	139
Figure 4.16 :	Cycle d'hystérésis obtenu sur la poudre de nickel enrobée.....	139
Figure 4.17 :	Diffractionogramme réalisée sur une poudre initiale de SmCo ₅	143
Figure 4.18 :	Poudre de SmCo ₅ tamisée à 100 μm.	143
Figure 4.19 :	Photographies MEB de différentes poudres de SmCo ₅ : initiale a), broyée 200 tours/min b), broyée 250 tours/min c), broyée 300 tours/min d).....	145
Figure 4.20 :	Evolution du diffractionogramme de SmCo ₅ en fonction de la vitesse de broyage : initial a), 200 tours/min b), 250 tours/min c), 300 tours/min d).....	145
Figure 4.21 :	Evolution des propriétés magnétiques du SmCo ₅ en fonction de la vitesse de broyage..	145
Figure 4.22 :	Photographies MEB de différentes poudres de SmCo ₅ broyées 250 tours/min : initiale a), broyée 2 heures b), broyée 12 heures c).	147

Figure 4.23 : Evolution du diffractogramme de SmCo_5 en fonction du temps de broyage initial a), 2 heures b), 12 heures c).....	147
Figure 4.24 : Evolution des propriétés magnétiques du SmCo_5 en fonction du temps de broyage.	147
Figure 4.25 : Photographies MEB de différentes poudres de SmCo_5 broyées à 300 tours/min : pendant 20 min a), pendant 1 heure b), pendant 2 heures c).....	149
Figure 4.26 : Evolution du diffractogramme de SmCo_5 en fonction du temps de broyage : initial a), 20 min b), 1 heure c), 2 heures d).....	149
Figure 4.27 : Evolution des propriétés magnétiques du SmCo_5 en fonction du temps de broyage à 300 tours/min.	149
Figure 4.28 : Evolution du champ coercitif (H_c) en fonction du temps de broyage.....	150
Figure 4.29 : Images (en champ sombre) obtenues sur des coupes minces de particules de SmCo_5 enchâssées dans une résine époxy : a) échantillon initial, b) échantillon broyé 20 minutes à 300 tours/min, c) échantillon broyé 1 heure à 300 tours/min, d) échantillon broyé 2 heures à 300 tours/min, e) échantillon broyé 2 heures à 250 tours/min, f) échantillon broyé 12 heures à 250 tours/min. Les flèches rouges mettent en évidence quelques domaines cohérents.	152
Figure 4.30 : Evolution de la taille des domaines cohérents en fonction du temps de broyage dans différents échantillons de SmCo_5	152
Figure 4.31 : Grossissement d'une particule de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min ; Mise en évidence du faciès caractéristique d'un échantillon broyé mécaniquement.....	154
Figure 4.32 : Poudre de SmCo_5 broyée 2 heures à 250 tours/min : initiale a), après un traitement en milieu supercritique b), après enrobage c).....	157
Figure 4.33 : Diffractogrammes obtenus sur la poudre de SmCo_5 broyée 2 heures à 250 tours/min : initiale a), traitée en milieu fluide supercritique b), enrobée c)...	157
Figure 4.34 : Propriétés magnétiques du SmCo_5 broyé 2 heures à 250 tours/min : initial a), traité en milieu fluide supercritique b), enrobé c).....	157
Figure 4.35 : Poudre de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min : initiale a), après un traitement en milieu supercritique b), après enrobage c).....	159
Figure 4.36 : Diffractogrammes obtenus sur la poudre de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min : initiale a), traitée en milieu fluide supercritique b), enrobée c)...	159
Figure 4.37 : Propriétés magnétiques du SmCo_5 broyé 12 heures à 250 tours/min : initial a), traité en milieu fluide supercritique b), enrobé c).....	159
Figure 4.38 : Section plane d'une particule de SmCo_5 broyée 12 heures à 250 tours/min en cours d'éclatement. Les flèches rouges mettent en évidence la formation de cuivre dans les fissures	161

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1.1 : Coordonnées critiques de composé usuels.....	8
Tableau 1.2 : Caractéristiques thermophysiques d'un corps pur à l'état liquide, dans le domaine supercritique et à l'état gaz.	9

CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

Tableau 2.1 : Quelques propriétés relatives aux précurseurs utilisés.....	61
Tableau 2.2 : Comportement thermique des précurseurs étudiés. Entre parenthèses, les produits de décomposition obtenus [11]. (*) deux mélanges CO ₂ /éthanol ont été étudiés (composition molaire 85/15 et 75/25). Dans les deux cas la température de décomposition est de 160°C.....	62

CHAPITRE 3 : ELABORATION DE POUDRES DE CUIVRE

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales. La nature des produits obtenus est caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre (d = diffractogramme ; g = Guinier).	80
Tableau 3.2 : Influence de la concentration initiale en Cu(hfa) ₂ .H ₂ O sur la morphologie et la granulométrie des poudres.....	81
Tableau 3.3 : Valeurs de la viscosité des deux polymères gonflés par du CO ₂ supercritique. \overline{M}_n représente la masse molaire moyenne en nombre.	93
Tableau 3.4 : Calcul des différents temps de séjour (t _s) suivant le débit et le volume du réacteur : $t_s = v_{\text{réacteur}} \times \text{masse volumique du mélange} \times \frac{1}{\text{débit}}$	98
Tableau 3.5 : Constantes numériques pour le calcul du rayon critique dans le cas du cuivre.....	106
Tableau 3.6 : Comparaison des tailles des particules de cuivre issues de la simulation et de l'expérience. Dans les deux cas, nous prenons la taille des particules obtenues au bout de 1 heure.....	116

Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques

RESUME :

Depuis 20 ans, de nouveaux procédés d'élaboration en milieux fluides supercritiques se développent afin de répondre à la demande de matériaux spécifiques. Ce travail s'inscrit dans ce cadre en proposant une nouvelle voie d'élaboration de poudres basée sur la décomposition thermique de précurseurs métalliques dans un solvant en conditions supercritiques. Dans ce travail, nous présentons deux nouvelles voies d'élaboration de poudres en milieux fluides supercritiques, l'une en mode fermé et l'autre en mode continu. Le contrôle de paramètres opératoires (nature du solvant, concentration en précurseur, viscosité du milieu réactionnel, temps de séjour) permet d'obtenir une large gamme de produits (Cu_3N , Cu_2O , Cu) de différentes taille, forme et structure. Un modèle de croissance, allant de la création de nucléi métalliques jusqu'à la formation de particules microniques, est proposé. Il rend compte de la croissance de particules en milieux fluides supercritiques et il est validé par nos résultats expérimentaux.

La deuxième partie de ce mémoire présente une nouvelle voie d'enrobage de poudres en milieux fluides supercritiques, illustrée par deux exemples de réalisation de structures cœur-écorce. L'enrobage de particules de nickel microniques par du cuivre permet de mettre en évidence l'influence de l'écorce sur les propriétés magnétiques du nickel. Le deuxième exemple concerne la réalisation de structure SmCo_5/Cu en vue de développer de nouveaux supports pour l'enregistrement magnétique. Dans un premier temps, de fines particules de SmCo_5 sont obtenues par broyage mécanique et l'influence du temps et de la vitesse de broyage sur les propriétés de la poudre initiale est déterminée. Ensuite, ces échantillons sont enrobés et nous présentons la caractérisation des propriétés magnétiques de ces nouvelles structures SmCo_5/Cu .

Mots clé : Fluide supercritique, Fine particule, Nanostructure, Enrobage, Broyage mécanique, Aimant permanent, Microscopie électronique, Simulation.

ABSTRACT :

Since 1980, new materials elaboration processes are developed using supercritical fluids. This work deals with a new route of fine particles synthesis based on the thermal decomposition of precursors in supercritical conditions. Firstly, we review the different processes concerning materials elaboration in supercritical fluids. Then, we present two new ways of powder synthesis : a batch process and a continuous process. The control of some parameters (as the solvent nature, the initial precursor concentration, the reactional medium viscosity, the residence time) permits to get a wide range of materials (Cu_3N , Cu_2O , Cu) with different size, shape and structure. Our results allow to develop a model of particle growth, in supercritical conditions, from the metallic nuclei birth to the micronic particles formation.

This model is validated by a numerical simulation developed during this work. It confirms that the growth is based on the Brownian coalescence between two particles.

In a second part, we present a new promising process of coating powder in supercritical conditions which is illustrated by two examples of core-shell structures elaboration. The coating of nickel particles by copper reveals the influence of the copper layer on the magnetic properties of the core materials. The second example deals with the realization of SmCo_5/Cu structure in order to develop new magnetic recording supports. In a first part, the elaboration of the initial SmCo_5 particles by mechanical grinding is described. The influence of both the milling time and the milling speed on the SmCo_5 properties are studied. In a second part, the coating of the milled SmCo_5 particles is presented and the magnetic properties of the new SmCo_5/Cu are discussed.

Keywords : Supercritical fluid, Fine particle, Nanostructure, Coating, Mechanical grinding, Permanent magnet, Electronic microscopy, Simulation.

Laboratoire ICMCB (UPR 9048), 87 avenue du Dr A. Schweitzer 33608 Pessac cedex.

2000

Elaboration de poudres inorganiques nanostructurées en milieux fluides supercritiques

Vincent PESSEY