

(19)



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

EP 2 093 305 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.08.2009 Bulletin 2009/35

(51) Int Cl.:

C23C 4/08 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

C23C 4/12 (2006.01)

C23C 4/06 (2006.01)

C23C 24/00 (2006.01)

C23C 24/04 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 08151463.0

(22) Date de dépôt: 14.02.2008

(84) Etats contractants désignés:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR

Etats d'extension désignés:

AL BA MK

- Demoisson, Frédéric

57170 Bioncourt (FR)

- Pireaux, Jean-Jacques

5100 Jambes (BE)

(71) Demandeur: UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES  
B-1050 Bruxelles (BE)

(74) Mandataire: pronovem

Office Van Malderen

Avenue Josse Goffin 158

1082 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:

- Reniers, François  
1170 Bruxelles (BE)

## (54) Procédé de dépôt de nanoparticules sur un support

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de dépôt de nanoparticules sur un support qui comprend les étapes suivantes :

- Prendre une solution colloïdale de nanoparticules
- Nébuliser ladite solution colloïdale de nanoparticules sur la surface dudit support dans un plasma atmosphérique.

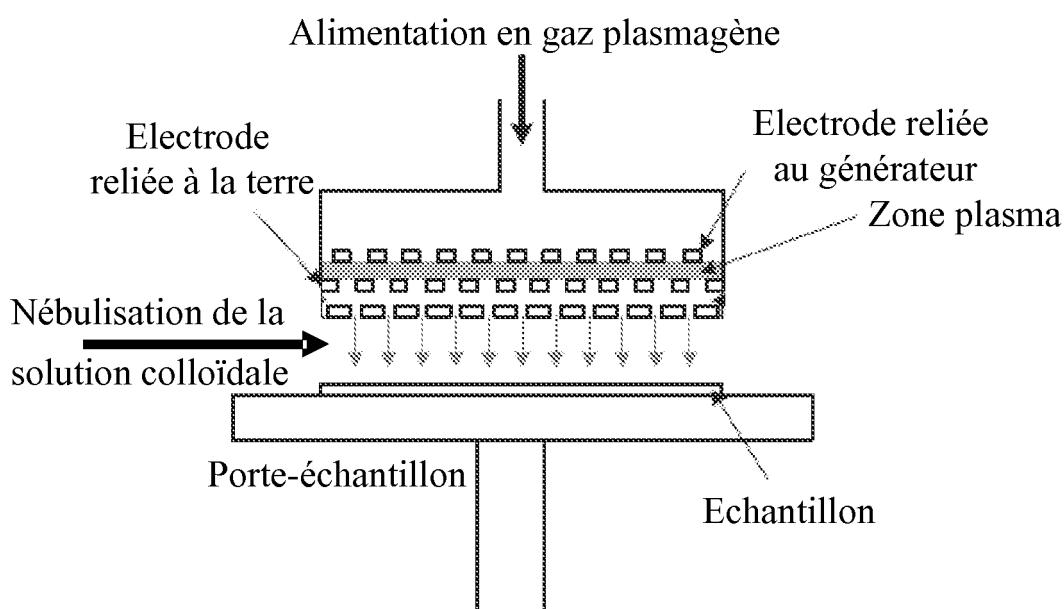


Fig. 3

**Description****Objet de l'invention**

5 [0001] La présente invention se rapporte à un procédé de dépôt et de fixation de nanoparticules sur un support quelconque.

**Etat de la technique**

10 [0002] Il est généralement admis que le terme « nanoparticule » décrit un agrégat de petites molécules, ou un assemblage de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, formant une particule dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire inférieures à 1000nm (1 $\mu$ ). De par leur taille, ces particules possèdent des propriétés physiques, électriques, chimiques et magnétiques particulières et confèrent aux supports sur lesquels elles sont appliquées de nouvelles propriétés physiques, électriques, chimiques, magnétiques et mécaniques.

15 [0003] Les nanoparticules présentent un intérêt grandissant du fait de leur implication dans le développement de nombreux dispositifs utilisés dans des domaines très différents, comme par exemple la détection de composés biologiques ou chimiques, la détection de gaz ou de vapeurs chimiques, l'élaboration de piles à combustible ou de dispositifs de stockage d'hydrogène, la réalisation de nanostructures électroniques ou optiques, de nouveaux catalyseurs chimiques, de bio-senseurs, ou de revêtements dits intelligents, tels des revêtements autonettoyants ou qui possèdent une 20 activité biologique particulière, antibactérienne par exemple.

[0004] Il existe de nombreuses techniques permettant le dépôt de nanoparticules de différente nature, sur divers supports. Il existe des procédés de chimie en solution comme décrits par exemple dans l'article « Deposition of PbS particles from a nonaqueous chemical bath at room temperature » de T. Chaudhuri et al. Materials Letters (2005), 59 (17) pp 2191-2193, et l'article « Deposition of gold nanoparticles on silica spheres by electroless metal plating technique » 25 de Y. Kobayashi et al., Journal of Colloid and Interface Science (2005), 283 (2) pp 601-604.

[0005] Il existe également des procédés d'électrochimie comme celà est décrit par exemple dans l'article « Deposition of clusters and nanoparticles onto boron-doped diamond electrodes for electrocatalysis » de G. Sine et al., Journal of Applied Electrochemistry, (2006) 36 (8) pp 847-862, et dans l'article « Deposition of platinum nanoparticles on organic functionalized carbon nanotubes grown in situ on carbon paper for fuel cell » de M. Waje et al., Nanotechnology (2005), 30 16 (7) pp 395-400.

[0006] Il peut s'agir également de techniques de dépôt sous vide faisant intervenir un plasma comme celà est décrit en particulier dans l'article « Platinum nanoparticles interaction with chemically modified highly oriented pyrolytic graphite surfaces » de D. Yang et al., Chemistry of materials (2006) 18 (7) pp 1811-1816, et dans l'article « Au nanoparticles supported on HOPG: An XPS characterization », de D. Barreca et al. Surface Science Spectra (2005) 10 pp 164-169.

35 [0007] Ces techniques présentent de nombreux inconvénients, qui peuvent être par exemple des problèmes liés à la reproductibilité du procédé utilisé, des problèmes de distribution, d'homogénéité et de régularité du dépôt de nanoparticules. Ces techniques sont également d'une mise en oeuvre complexe. Elles sont, d'une manière générale, onéreuses, du fait, entre autre, de devoir générer un vide même partiel, et sont difficilement applicables à une échelle industrielle. De plus, le dépôt de nanoparticules comprend habituellement une étape d'activation du support, qui, dans les techniques 40 décrites précédemment, requiert un traitement préalable qui est bien souvent complexe et qui peut prendre plusieurs heures, voir des jours.

[0008] En outre, toutes ces techniques posent des problèmes environnementaux, pour la chimie en solution ainsi que l'électrochimie, du fait notamment de l'utilisation de solvants et de réactifs chimiques polluant, et des problèmes de forte consommation d'énergie, pour ce qui concerne les techniques sous vide utilisant un plasma.

45

**Buts de l'invention**

[0009] La présente invention vise à proposer un procédé de dépôt de nanoparticules sur un support qui ne présente pas les inconvénients de l'état de la technique.

50 [0010] La présente invention vise à proposer un procédé rapide, peu onéreux et d'une mise en oeuvre facilitée.

**Résumé de l'invention**

55 [0011] La présente invention divulgue également l'utilisation d'une solution colloïdale de nanoparticules pour le dépôt de nanoparticules sur un support, et l'utilisation d'un plasma atmosphérique pour le dépôt de nanoparticules sur un support, qui ne présentent pas les inconvénients de l'état de la technique.

[0012] La présente invention décrit un procédé de dépôt de nanoparticules sur un support comprenant les étapes suivantes :

- a) prendre une solution colloïdale de nanoparticules,
- b) vaporiser ladite solution colloïdale de nanoparticules sur la surface dudit support dans un plasma atmosphérique.

**[0013]** On entend par « nanoparticule » un agrégat de petites molécules, ou un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant une particule dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre, généralement inférieures à 100nm.

**[0014]** On entend par « solution colloïdale » une suspension homogène de particules dans laquelle le solvant est un liquide et le soluté un solide disséminé de manière homogène sous forme de très fines particules. Les solutions colloïdales peuvent prendre des formes diverses, liquide, gel ou pâte. Les solutions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions, qui sont des milieux hétérogènes comprenant des particules microscopiques dispersées dans un liquide, et les solutions vraies, dans lesquelles le ou les soluté(s) sont à l'état de division moléculaire dans le solvant.

**[0015]** On entend par « plasma atmosphérique » un gaz partiellement ou totalement ionisé qui comprend des électrons, des ions (moléculaires ou atomiques), des atomes ou molécules, et des radicaux, hors de l'équilibre thermodynamique, dont la température des électrons est significativement supérieure à celle des ions et des neutres, et dont la pression est comprise entre environ 1 mbar et environ 1200 mbar.

**[0016]** Selon des formes particulières de réalisation, le procédé comporte l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- le procédé comprend en outre une étape d'activation de la surface du support en soumettant ladite surface dudit support au plasma atmosphérique,
- l'activation de la surface du support et la nébulisation de la solution colloïdale sont concomitantes,
- l'activation de la surface du support est précédée par une étape de nettoyage de ladite surface dudit support,
- la nébulisation de la solution colloïdale de nanoparticules se fait dans la zone décharge ou dans la zone post-décharge du plasma atmosphérique,
- le plasma est généré par une torche à plasma atmosphérique,
- la nébulisation de la solution colloïdale de nanoparticules se fait sensiblement parallèlement à la surface du support,
- les nanoparticules sont des nanoparticules d'un métal, d'un oxyde métallique d'un alliage métallique ou leur mélange,
- les nanoparticules sont des nanoparticules d'au moins un métal de transition, de son oxyde correspondant, d'un alliage de métaux de transition ou leur mélange.
- les nanoparticules sont choisies dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le strontium (Sr), le titane (Ti), le zirconium (Zr), le lanthane (La), le vanadium (V), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le tungstène (W), le manganèse (Mn), le rhénium (Re), le fer (Fe), le ruthénium (Ru), l'osmium (Os), le cobalt (Co), le rhodium (Rh), l'iridium (Ir), le nickel (Ni), le palladium (Pd), le platine (Pt), le cuivre (Cu), l'argent (Ag), l'or (Au), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), l'aluminium (Al), l'iridium (In), l'étain (Sn), le plomb (Pb), leurs oxydes correspondants, ou un alliage de ces métaux.
- les nanoparticules sont choisies dans le groupe formé par le dioxyde de titane (titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de fer (F<sub>2</sub>O), l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'oxyde de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, le dioxyde d'iridium (IrO<sub>2</sub>), de dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>), l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- les nanoparticules sont choisies dans le groupe formé par un alliage or/platine (AuPt), platine/ruthénium (PtRu), cadmium/soufre (CdS), ou plomb/souffre (PbS).
- le support est un support solide, un gel ou un matériau nano-structuré.
- le support est choisi parmi le groupe formé par un support carboné, des nanotubes de carbone, un métal, un alliage métallique, un oxyde métallique, une zéolite, un semi-conducteur, un polymère, du verre et/ou de la céramique.
- le support est de la silice, du carbone, du titane, de l'alumine, ou des nanotubes de carbone multi-parois.
- le plasma atmosphérique est généré à partir d'un gaz plasmagène choisi parmi le groupe formé par l'argon, l'hélium, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, du dioxyde de carbone, de l'air ou leur mélange.

**[0017]** La présente invention divulgue par ailleurs l'utilisation d'une solution colloïdale de nanoparticules pour le dépôt de nanoparticules sur un support à l'aide d'un plasma atmosphérique.

**[0018]** Selon des formes particulières de réalisation, l'utilisation de la solution colloïdale de nanoparticule comporte l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la solution colloïdale est nébulisée dans la zone décharge ou post-décharge du plasma atmosphérique.
- le plasma atmosphérique est généré par une torche à plasma atmosphérique.

**[0019]** La présente invention décrit également l'utilisation d'un plasma atmosphérique pour le dépôt de nanoparticules sur un support, lesdites nanoparticules étant sous la forme d'une solution colloïdale de nanoparticules, et ladite solution colloïdale étant nébulisée à la surface dudit support dans la ledit plasma atmosphérique.

[0020] Selon des formes particulières de réalisation, d'un plasma atmosphérique pour le dépôt de nanoparticules sur un support comporte l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la solution colloïdale est nébulisée dans la zone décharge ou post-décharge du plasma atmosphérique.
- le plasma atmosphérique est généré par une torche à plasma atmosphérique

#### Brève description des figures

[0021] La figure 1 représente la distribution en taille des particules d'or d'une solution colloïdale.

[0022] La figure 2 représente une image obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) d'une solution colloïdale des particules d'or.

[0023] La figure 3 représente schématiquement une torche à plasma atmosphérique.

[0024] La figure 4 représente des spectres de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de la surface du graphite HOPG après dépôt de nanoparticules d'or par plasma. (a) spectre global, (b) spectre déconvolué du niveau Au 4f, (c) spectre déconvolué du niveau O 1s, (d) spectre déconvolué du niveau C 1s.

[0025] La figure 5 représente des images de microscopie à force atomique (AFM) d'un échantillon de graphite HOPG a) avant, et b) après dépôt de nanoparticules d'or.

[0026] La figure 6 représente des images de microscopie électronique à haute résolution des électrons secondaires (FEG-SEM) d'un échantillon de graphite HOPG a) avant, b) et c) après dépôt de nanoparticules d'or. (a) grossissement x 2000, (b) grossissement x 25000, (c) grossissement x 80000. L'analyse par dispersion d'énergie (EDS) est collectée sur des nanoparticules.

[0027] La figure 7 représente la comparaison du spectre XPS expérimental du niveau Au 4f présenté en figure 4(b) et du spectre modélisé en utilisant un modèle de croissance de type Volmer-Weber.

[0028] La figure 8 représente un spectre de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de la surface du graphite HOPG après dépôt de nanoparticules d'or sans l'utilisation d'un plasma.

[0029] La figure 9 représente une image de microscopie électronique à haute résolution des électrons secondaires (FEG-SEM) d'un échantillon de graphite HOPG après le dépôt de nanoparticules d'or sans l'utilisation d'un plasma.

[0030] La figure 10 représente une image (grossissement x 100000) obtenue par microscopie électronique à haute résolution des électrons secondaires (FEG-SEM) d'un échantillon d'acier après dépôt de nanoparticules d'or.

[0031] La figure 11 représente une image (grossissement x 3000) obtenue par microscopie électronique à haute résolution des électrons secondaires (FEG-SEM) d'un échantillon de verre après dépôt de nanoparticules d'or.

[0032] La figure 12 représente une image (grossissement x 50000) obtenue par microscopie électronique à haute résolution des électrons secondaires (FEG-SEM) d'un échantillon de polymère PVC après dépôt de nanoparticules d'or

[0033] La figure 13 représente une image (grossissement x 10000) obtenue par microscopie électronique à haute résolution des électrons secondaires (FEG-SEM) d'un échantillon de polymère HDPE après dépôt de nanoparticules d'or.

#### Description détaillée de plusieurs formes d'exécution de l'invention

[0034] Le procédé de dépôt de nanoparticules selon l'invention fait intervenir une solution, ou suspension, colloïdale de nanoparticules qui est déposée sur un support quelconque à l'aide d'un plasma atmosphérique, ledit plasma atmosphérique pouvant être généré par tout dispositif adéquate faisant usage d'un plasma atmosphérique.

[0035] Ce procédé présente de nombreux avantages. Par exemple, il permet d'effectuer un dépôt dit «propre», c'est-à-dire sans utilisation de solvants dits «polluant». Avantageusement, le dépôt de nanoparticules selon l'invention ne fait appel qu'à une faible consommation d'énergie. De manière surprenante, le dépôt de nanoparticules est rapide car l'activation du support et la nébulisation des nanoparticules, éventuellement également le nettoyage préalable du support, sont réalisés dans le plasma atmosphérique, ou dans le flux du plasma atmosphérique, en une seule étape ou un seul processus continu.

[0036] De manière surprenante, le procédé selon l'invention permet une forte adhésion des nanoparticules au support. Cette technique permet de contrôler les propriétés de l'interface et d'ajuster le dépôt des nanoparticules sur le support.

50 De plus, ce procédé ne requiert pas d'installations onéreuses et il est facilement mis en oeuvre industriellement.

[0037] La solution colloïdale de nanoparticules peut être préparée par toute technique et/ou tout moyen adéquat.

[0038] Dans le procédé selon l'invention, le support, sur lequel la solution colloïdale de nanoparticules est déposée, est tout matériau adéquat pouvant être recouvert de nanoparticules, tout matériau quel que soit sa nature et/ou sa forme. De préférence, il s'agit d'un support solide, d'un gel ou d'un matériau nano-structuré.

[0039] Dans le procédé selon l'invention, le plasma est tout plasma atmosphérique adéquat. Il s'agit d'un plasma généré à une pression comprise entre environ 1 mbar et environ 1200 mbar. De préférence, il s'agit d'un plasma atmosphérique dont la température macroscopique du gaz peut varier par exemple entre la température ambiante et environ 400°C. De préférence, le plasma est généré par une torche à plasma atmosphérique.

**[0040]** Un plasma atmosphérique ne fait pas appel au vide, ce qui permet d'être peu onéreux et d'un entretien facilité. Le plasma atmosphérique permet de nettoyer et d'activer la surface du support, soit en la fonctionnalisant, en créant par exemple des groupements oxygénés, azotés, soufrés, et/ou hydrogénés, soit en créant des défauts en surface, par exemple des lacunes, des marches, et/ou des piqûres.

5 **[0041]** De préférence, dans le procédé selon l'invention, l'activation du support et la nébulisation de la solution colloïdale se font de manière concomitante, à savoir dans le plasma, ou dans le flux du plasma, généré par un dispositif faisant usage d'un plasma atmosphérique. Ainsi la nébulisation de la solution colloïdale se produit en même temps, ou bien immédiatement après, l'activation du support par le plasma atmosphérique.

10 **[0042]** La nébulisation de la solution colloïdale peut se faire soit dans la zone décharge ou dans la zone post décharge du plasma atmosphérique. De préférence, la nébulisation de la solution colloïdale se fait dans la zone post décharge du plasma car, dans certains cas, cela peut présenter des avantages supplémentaires. Cela peut permettre de ne pas contaminer le dispositif générant le plasma. Cela peut permettre de faciliter le traitement de supports polymériques, d'éviter la dégradation du support à recouvrir, et aussi, par exemple, ne pas causer la fusion, l'oxydation, la dégradation et/ou l'agrégation des nanoparticules.

15 **[0043]** La nébulisation de la solution colloïdale est toute nébulisation adéquate et peut se faire sous n'importe quelle orientation par rapport à la surface du support. De préférence, la nébulisation se fait sensiblement parallèle au support, mais elle peut également se faire par exemple sous un angle d'environ 45°, ou par exemple sous un angle d'environ 75°.

20 **[0044]** Dans une première forme de réalisation particulière, des nanoparticules d'or ont été déposées sur du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), un support qui présente des propriétés chimiques similaires à celles des nanotubes de carbone multiparois(MWCNTs).

25 **[0045]** Le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) est commercialement disponible (MikroMasch - AxessTech, France). D'une qualité ZYB, ce graphite, d'une taille de 10 mm x 10 mm x 1 mm, présente un angle appelé « mosaic spread angle » de  $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$  et une taille de « lateral grain » supérieur à 1 mm. Quelques couches de surface du graphite sont préalablement détachées à l'aide de ruban adhésif, avant que l'échantillon de graphite ne soit immergé dans une solution d'éthanol pendant 5 minutes, avantageusement sous ultrasonication.

30 **[0046]** La suspension colloïdale est préparée par exemple selon la méthode de réduction thermique du citrate comme décrite dans l'article de Turkevich et al. *J. Faraday Discuss. Chem. Soc.* (1951), 11 page 55, d'après la réaction suivante :  $6 \text{ HAuCl}_4 + \text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ Au} + 6 \text{ CO}_2 + 21 \text{ HCl} + 3 \text{ KCl}$ , dans laquelle le citrate agissant comme réducteur et comme stabilisant. Classiquement, une solution d'or est préparée en additionnant 95 mL d'une solution aqueuse à 134 mM d'acide tetrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ , 3H<sub>2</sub>O, Merck) et 5 mL d'une solution aqueuse à 34 mM de citrate trisodique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Merck) avec 900 mL d'eau distillée. La solution ainsi obtenue est alors portée à ébullition pendant 15 minutes. D'une couleur jaune pâle, la solution d'or passe alors à une couleur rouge en l'espace d'une à trois minutes.

35 **[0047]** Cette méthode de réduction thermique du citrate permet d'obtenir une dispersion stable de particules d'or, dont la concentration en or est de 134mM, et dont les particules ont un diamètre moyen d'environ 10 nm et environ 10 % de polydispersité (Figure 1).

40 **[0048]** Le dépôt de la suspension colloïdale d'or sur le graphite pyrolytique hautement orienté s'effectue, par exemple, à l'aide d'une source plasma AtomfloTM-250 (Surfx Technologies LLC). Comme décrit à la figure 3, le diffuseur de la torche à plasma comprend deux électrodes perforées en aluminium, de 33 mm de diamètre, et séparées par un espace de 1,6 mm de large. Dans cet exemple précis, le diffuseur est placé à l'intérieur d'une chambre hermétique, de préférence sous atmosphère d'argon, de préférence à température ambiante. L'électrode supérieure de la source plasma est connectée à un générateur de radiofréquence, par exemple de 13,56MHz, alors que l'électrode inférieure est mise à la terre.

45 **[0049]** De préférence, la torche à plasma fonctionne à 80 W et le plasma est formé en alimentant la torche en amont des électrodes avec le gaz plasmagène, qui est de préférence de l'argon, à un débit de 30 L/min par exemple. De préférence, l'espace entre l'échantillon de graphite HOPG et l'électrode inférieure est de  $6 \pm 1$  mm. Cet espace est sous pression atmosphérique.

50 **[0050]** Avant le dépôt des nanoparticules, le support graphite est soumis au flux de plasma de la torche à plasma, pendant par exemple environ 2 minutes, ce qui permet de nettoyer et d'activer le support. La suspension colloïdale, par exemple 3 à 5 mL, est nébulisée, de préférence dans la zone post-décharge de la torche à plasma, de préférence, sensiblement parallèlement à l'échantillon (Figure 3). Avantageusement, la suspension colloïdale est injectée pendant environ 5 minutes, par pulsations périodiques d'environ une seconde, espacées d'environ 15 secondes. De préférence, les échantillons sont ensuite lavés dans une solution d'éthanol sous ultrasonication pendant environ 5 minutes.

55 **[0051]** Une analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de la surface du graphite HOPG recouvert de nanoparticules a été réalisée sur un appareil ThermoVG Microlab 350, avec une chambre analytique à une pression de  $10^{-9}$  mbar et une source de rayons-X Al K $\alpha$  ( $\lambda = 1486.6$  eV) fonctionnant à 300 W. Les spectres ont été mesurés avec un angle d'enregistrement de 90° et ont été enregistrés avec une énergie de passage dans l'analyseur de 100 eV et une taille de faisceau de rayons-X de 2 mm x 5 mm. La détermination de l'état chimique a été faite, quant à elle, avec une énergie de passage dans l'analyseur de 20 eV. Les effets de charge sur les positions de l'énergie de liaison mesurées

ont été corrigés en fixant l'énergie de liaison de l'enveloppe spectrale du carbone, C(1s), à 284,6 eV, une valeur généralement admise pour une contamination accidentelle de la surface du carbone. Les spectres du carbone, de l'oxygène et de l'or ont été déconvolus en utilisant un modèle de ligne de base de Shirley et un modèle Gaussien-Lorentzien.

5 [0052] Les spectres XPS de la surface du graphite HOPG recouvert de nanoparticules sont représentés à la figure 4. La figure 4 a) montre la présence de carbone à un pourcentage de 77,8%, d'oxygène à un pourcentage de 14,9%, de potassium à un pourcentage de 3,2% et d'or à un pourcentage de 1,0%. Des traces de silice ont été également détectées ; il s'agit d'impuretés incorporées aux échantillons de graphite HOPG. Cette analyse indique une forte adhésion de l'or sur le graphite HOPG bien que les échantillons aient été lavés dans une solution d'éthanol sous ultrasonication.

10 Il est à noter qu'avec ou sans l'étape de nettoyage à l'éthanol par ultrasons, la quantité d'or déposée sur le graphite HOPG est similaire.

15 [0053] Le spectre de l'or, Au(4f) (Figure 4 b), a été déconvolué par rapport aux doublets spin-orbite Au4f<sub>5/2</sub>-Au4f<sub>7/2</sub> avec un rapport d'intensité fixe de 0,75:1 et avec une énergie de séparation de 3,7 eV. La composante unique Au4f<sub>7/2</sub> est localisée à 83,7 eV, ce qui permet de l'attribuer sans ambiguïté à de l'or métallique. Cela signifie que les amas d'or n'ont pas été significativement oxydés durant le traitement avec le plasma.

20 [0054] Le spectre du carbone, C(1s), représenté à la Figure 4 d) comprend un pic principal à 283,7 eV qui est attribué à une liaison carbone-carbone (sp<sub>2</sub>). Les pics localisés à 284,6 eV, 285,8 eV et 288,6 eV peuvent être attribués respectivement aux liaisons C-C (sp<sub>3</sub>), C-O, et OC=O. La présence de liaisons C-O et O-C=O observées provient probablement, soit de la brève exposition des échantillons à l'oxygène ambiant durant leur manipulation, soit de la présence d'une faible quantité d'oxygène durant le traitement plasma comme le suggère la caractérisation post-décharge par spectrométrie optique d'émission (données non représentées). Cette explication est en accord avec le spectre de l'oxygène, O(1s), qui montre la présence de liaisons O-C (533,5 eV) et O=C (531,9 eV).

25 [0055] La morphologie de la surface du graphite HOPG recouvert de nanoparticules a été étudiée en réalisant des images de microscopie à force atomique (AFM) enregistrées à l'aide d'un appareil PicoSPM® LE avec un contrôleur Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Veeco) fonctionnant dans les conditions du milieu ambiant. Le microscope est équipé d'un analyseur de 25 μm et fonctionne en mode contact. Le cantilever utilisé est une sonde silice basse fréquence NC-AFM Pointprobe® de Nanosensors (Wetzlar-Blankenfeld, Germany) ayant une extrémité pyramidale intégrée avec un rayon de courbure de 110 nm. La constante de ressort du cantilever se situe entre 30 et 70 N m<sup>-1</sup> et sa mesure de fréquence de résonance libre est de 163,1 kHz. Les images ont été enregistrées à des fréquences de balayage de 0,5 à 1 ligne par seconde.

30 [0056] Les images de microscopie à force atomique (1 μm x 1 μm) avant et après le dépôt des nanoparticules par traitement plasma sont représentées en figure 5. Comme le montre la figure 5 b), le graphite est recouvert d'amas, ou d'ilots, d'or qui sont soit isolés, et qui ont un diamètre inférieur à 0,003 μm, soit ramifiés, et qui ont un diamètre supérieur à 0,1 μm. Ces îlots sont dispersés de façon homogène avec un taux de recouvrement d'environ 12%.

35 [0057] Afin de confirmer la nature des îlots et afin d'en obtenir des images à fort grossissement, des images de microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre rayons-X à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées grâce à un appareil JEOL JSM-7000F équipé d'un spectromètre (EDS, JED-2300F). Cet instrument, en fonctionnant à une tension d'accélération de 15kV et avec un grossissement de 80000 fois, permet non seulement d'analyser la morphologie des structures de surface, qui peuvent être ainsi observées avec un contraste optimal, mais aussi de déterminer la distribution de la taille des îlots. L'analyse par spectrométrie rayons-X à dispersion d'énergie (EDS) permet, quant à elle, d'appréhender leur composition chimique.

40 [0058] Avant leur analyse, les échantillons de graphite sont préalablement déposés sur une bande de cuivre d'un porte échantillon avant d'être introduits dans la chambre d'analyse sous une pression d'environ 10<sup>-8</sup> mbar.

45 [0059] Comme le montre la figure 6a, à l'état initial, plusieurs marches sont observables à un grossissement de 20000 fois. De plus, comme le montre la figure 6 b) de nombreux amas, représentés par des points brillants, et ayant une distribution homogène, sont présents à la surface du graphite après le dépôt de nanoparticules selon le procédé de l'invention. A un grossissement plus important (80000 fois, Figure 6c)) il est facile d'apercevoir des agrégats et des nanoparticules isolées d'un diamètre d'environ 10 nm. Une analyse par spectrométrie rayons-X à dispersion d'énergie (Figure 6 d)) confirme que les points brillants sont des nanoparticules d'or. Il est également important de noter que les agrégats sont organisés en paquet de grappes de nanoparticules d'or qui ont le même diamètre de particule que celles de la suspension colloïdale initiale (Figure 1).

50 [0060] La morphologie du dépôt, à une résolution de profondeur de l'ordre du nanomètre, a également été quantifiée par l'analyse du signal du pic Au 4f (Figure 7), une méthode proposée par Tougaard et collaborateurs dans un article de J. Vac. Sci. Technol (1996) 14 page 1415.

55 [0061] Le tableau 1 résume les caractéristiques de la structure des îlots d'or sur le graphite HOPG résultant de l'analyse de trois spectres Au4f par le logiciel QUASES-Tougaard, qui s'expriment en taux de recouvrement et hauteur des îlots d'or. Le mode de croissance est de type Volmer-Weber (structure 3D en îlots)

Tableau 1 :

Echantillons	Hauteur des îlots d'or h (nm)	Pourcentage de recouvrement (%)	Epaisseur de carbone (couche de contamination) (nm)
A	10,6	9,9	1,0
B	11,1	15,0	0,6
C	9,2	6, 0	0,2

[0062] De façon surprenante, la hauteur des îlots d'or (h) varie entre 9,2 et 10,6 nm, des valeurs sensiblement identiques au diamètre moyen des nanoparticules de la suspension colloïdale (Figure 1). De plus, il apparaît qu'environ 12 % de la surface du support est recouvert avec des îlots d'or d'environ 10nm. Il convient de noter qu'un pourcentage de couverture en or d'environ 10% est en accord avec le taux de recouvrement déterminé par microscopie à force atomique et par microscopie électronique à balayage. Ainsi, l'analyse de la courbe spectrale Au 4f par le logiciel QUASES met en évidence une bonne corrélation entre données expérimentales et théoriques.

[0063] Un test comparatif a été effectué entre un dépôt de nanoparticules d'or sur HOPG selon le procédé de l'invention et un dépôt de nanoparticules d'or sur HOPG par nébulisation d'une solution colloïdale d'or sans l'utilisation du plasma atmosphérique (Figures 8 et 9). Après le dépôt des nanoparticules et avant analyse, les échantillons, obtenus avec ou sans traitement plasma, ont été lavés à l'éthanol pendant environ 5 minutes aux ultrasons.

[0064] Comme le montre la figure 8, comparée à la figure 4a, le spectre XPS de l'échantillon obtenu après la nébulisation de la solution colloïdale d'or sans l'utilisation du plasma atmosphérique, démontre la présence de carbone et d'oxygène, et l'absence d'or ; ce qui est confirmé par l'image de microscopie à force atomique (AFM) de l'échantillon en question (figure 9 comparée aux figures 5b ou 6b).

[0065] Dans une seconde forme de réalisation de l'invention, des nanoparticules d'or sont déposés sur un support en acier (Figure 10) selon le procédé de l'invention.

[0066] Dans une troisième forme de réalisation de l'invention, des nanoparticules d'or sont déposés sur un support en verre (Figure 11) selon le procédé de l'invention.

[0067] Dans une quatrième forme de réalisation de l'invention, des nanoparticules d'or sont déposés sur un support en polymère, soit PVC (Figure 12) ou HDPE (Figure 13) selon le procédé de l'invention. Les images de microscopies des figures 12 et 13 ont été obtenues après avoir recouvert les échantillons d'une couche métallique.

## Revendications

1. Procédé de dépôt de nanoparticules sur un support comprenant les étapes suivantes :

- a) Prendre une solution colloïdale de nanoparticules
- b) Nébuliser ladite solution colloïdale de nanoparticules sur la surface dudit support dans un plasma atmosphérique.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre une étape d'activation de la surface du support en soumettant ladite surface dudit support au plasma atmosphérique.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'activation de la surface du support et la nébulisation de la solution colloïdale sont concomitantes.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape d'activation de la surface du support est précédée par une étape de nettoyage de ladite surface dudit support.

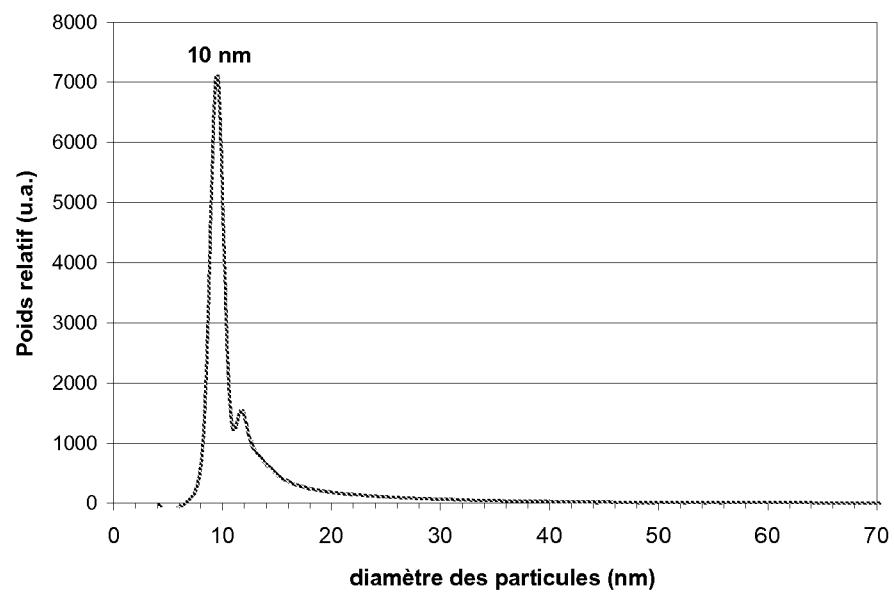
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la nébulisation de la solution colloïdale de nanoparticules se fait dans la zone décharge ou dans la zone post-décharge du plasma atmosphérique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le plasma est généré par une torche à plasma atmosphérique.

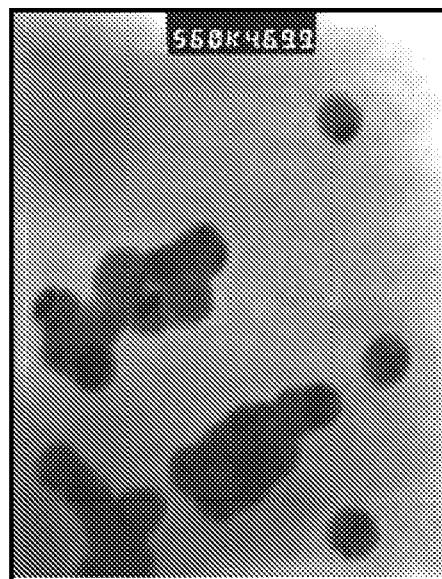
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la nébulisation de la solution colloïdale

de nanoparticules se fait sensiblement parallèlement à la surface du support.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les nanoparticules sont des nanoparticules d'un métal, d'un oxyde métallique d'un alliage métallique ou leur mélange.  
5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les nanoparticules sont des nanoparticules d'au moins un métal de transition, de son oxyde correspondant, d'un alliage de métaux de transition ou leur mélange.  
10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les nanoparticules sont choisies dans le groupe formé par le magnésium (Mg), le strontium (Sr), le titane (Ti), le zirconium (Zr), le lanthane (La), le vanadium (V), le niobium (Nb), le tantalum (Ta), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le tungstène (W), le manganèse (Mn), le rhénium (Re), le fer (Fe), le ruthénium (Ru), l'osmium (Os), le cobalt (Co), le rhodium (Rh), l'iridium (Ir), le nickel (Ni), le palladium (Pd), le platine (Pt), le cuivre (Cu), l'argent (Ag), l'or (Au), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), l'aluminium (Al), l'iridium (In), l'étain (Sn), le plomb (Pb), leurs oxydes correspondants, ou un alliage de ces métaux.  
15
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel les nanoparticules sont choisies dans le groupe formé par le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), l'oxyde de cuivre ( $CuO$ ), l'oxyde de fer ( $F_2O$ ), l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$ , l'oxyde de fer  $Fe_3O_4$ , le dioxyde d'iridium ( $IrO_2$ ), de dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ).  
20
12. Procédé selon la revendication 10 dans lequel les nanoparticules sont choisies dans le groupe formé par un alliage or/platine (AuPt), platine/ruthénium (PtRu), cadmium/soufre (CdS), ou plomb/souffre (PbS).  
25
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le support est un support solide, un gel ou un matériau nano-structuré.  
30
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le support est choisi parmi le groupe formé par un support carboné, des nanotubes de carbone, un métal, un alliage métallique, un oxyde métallique, une zéolite, un semi-conducteur, un polymère, du verre et/ou de la céramique.  
35
15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le support est de la silice, du carbone, de l'oxyde de titane, de l'alumine, ou des nanotubes de carbone multi-parois.  
40
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le plasma atmosphérique est généré à partir d'un gaz plasmagène choisi parmi le groupe formé par l'argon, l'hélium, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, du dioxyde de carbone, de l'air ou leur mélange.  
45
17. Utilisation d'une solution colloïdale de nanoparticules pour le dépôt desdites nanoparticules sur un support à l'aide d'un plasma atmosphérique.  
50
18. Utilisation selon la revendication 17 dans laquelle la solution colloïdale est nébulisée dans la zone décharge ou post-décharge du plasma atmosphérique.  
55
19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18 dans laquelle le plasma atmosphérique est généré par une torche à plasma atmosphérique.  
60
20. Utilisation d'un plasma atmosphérique pour le dépôt de nanoparticules sur un support, lesdites nanoparticules étant sous la forme d'une solution colloïdale de nanoparticules, et ladite solution colloïdale étant nébulisée à la surface dudit support dans ledit plasma atmosphérique.  
65
21. Utilisation selon la revendication 20 dans laquelle la solution colloïdale est nébulisée dans la zone décharge ou post-décharge du plasma atmosphérique.  
70
22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21 dans laquelle le plasma atmosphérique est généré par une torche à plasma atmosphérique.  
75



**Fig. 1**



**Fig. 2**

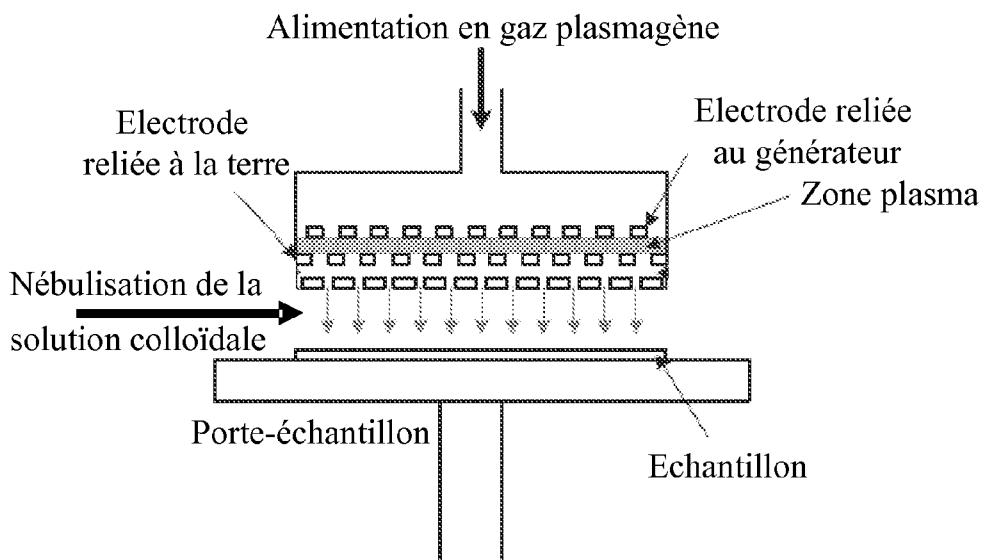


Fig. 3

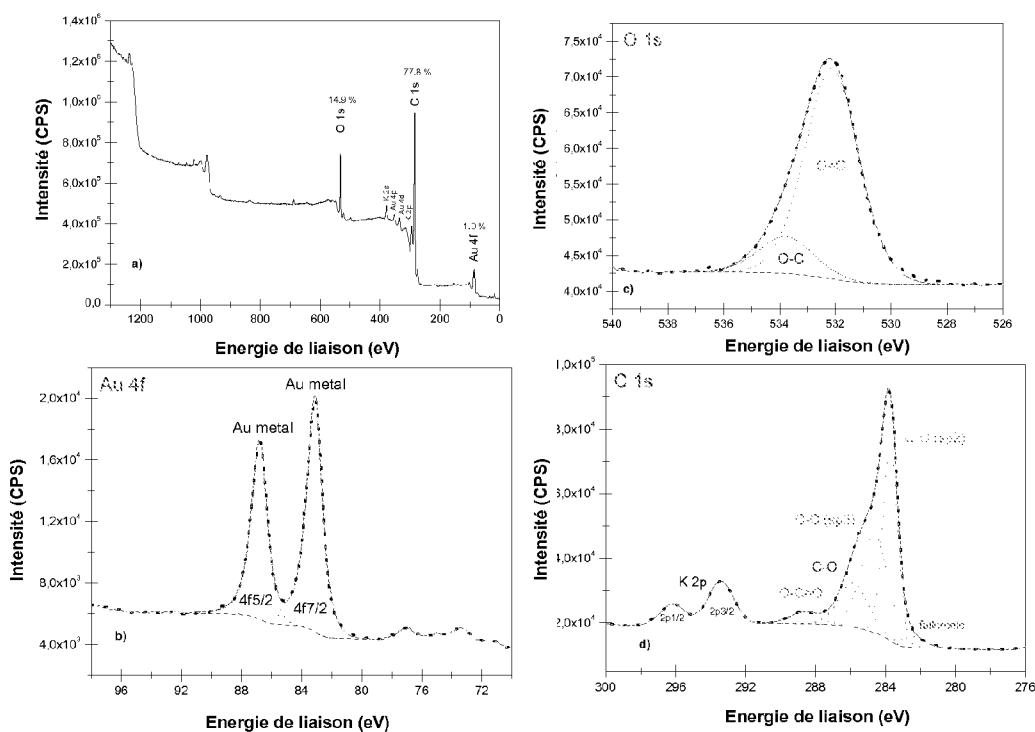
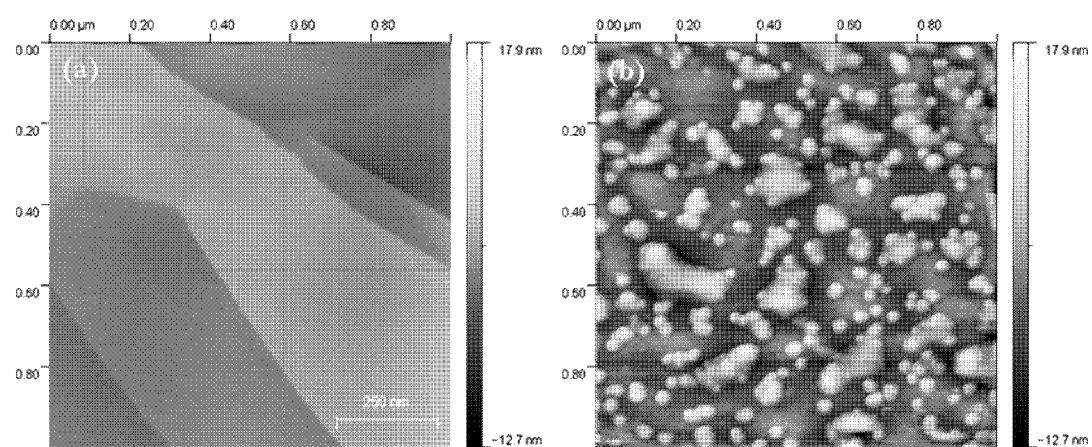
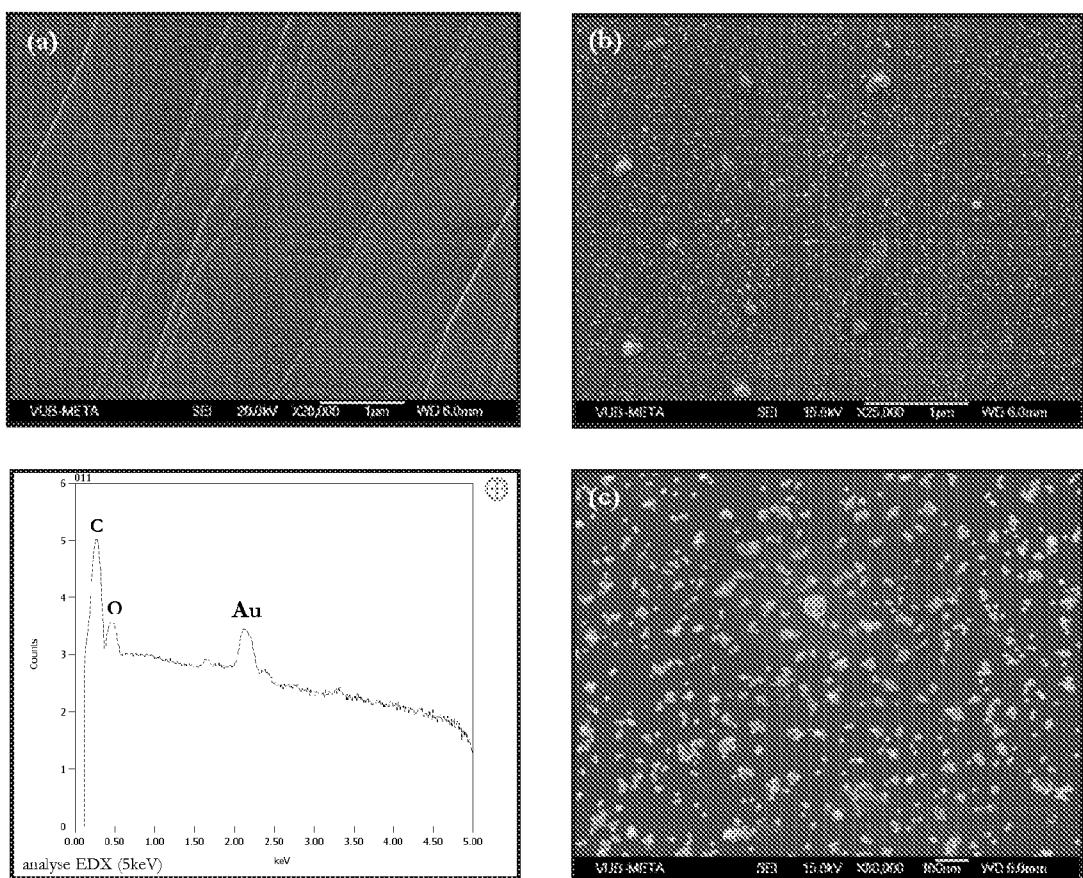


Fig. 4



**Fig. 5**



**Fig. 6**

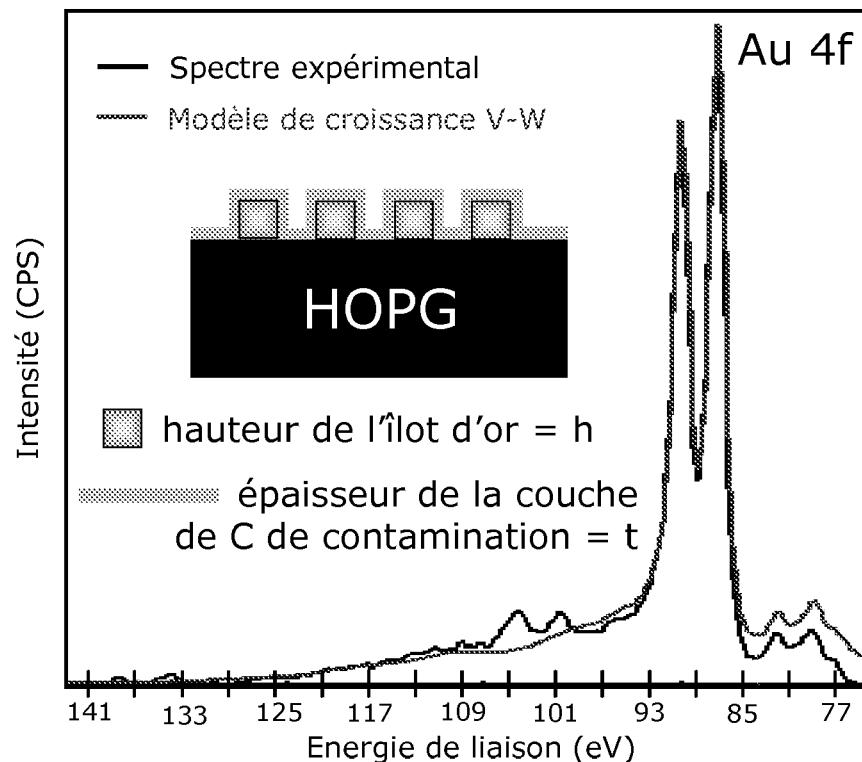


Fig. 7

EP 2 093 305 A1

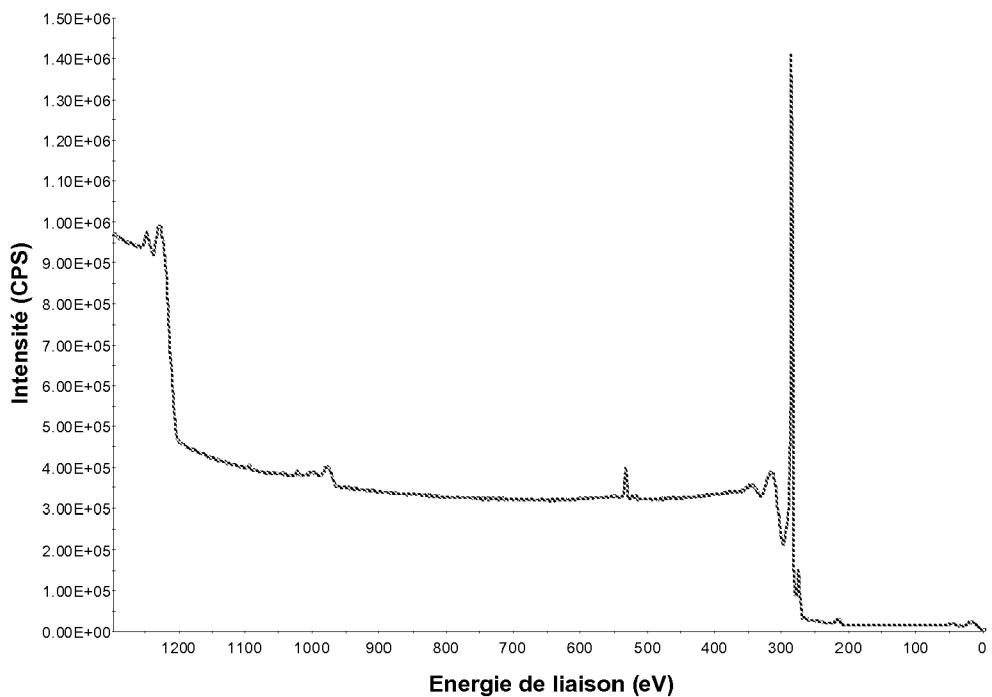


Fig. 8

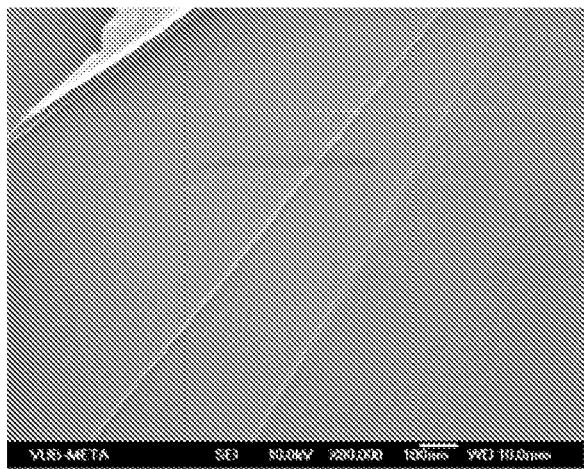
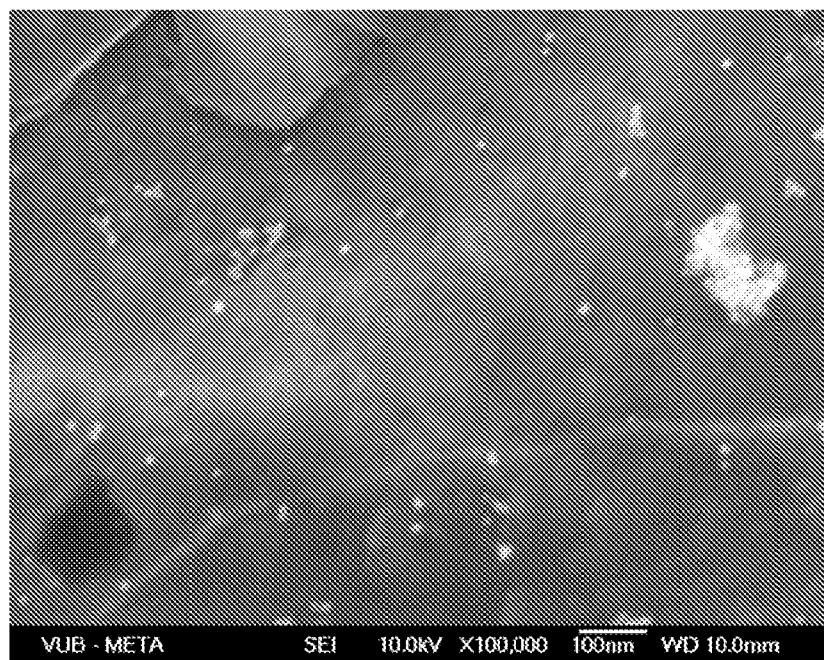
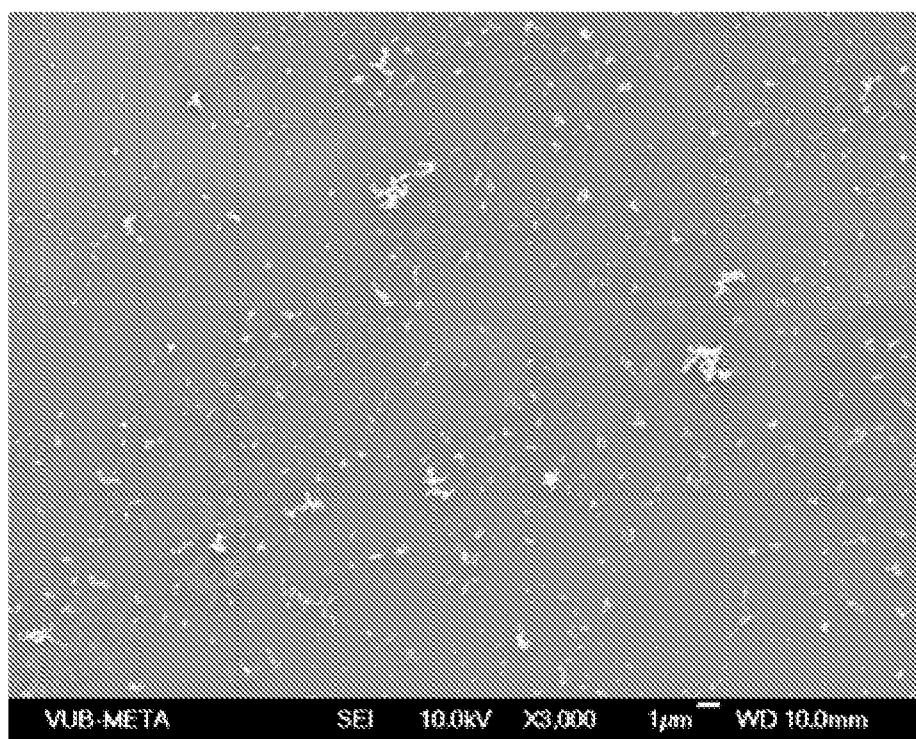


Fig. 9

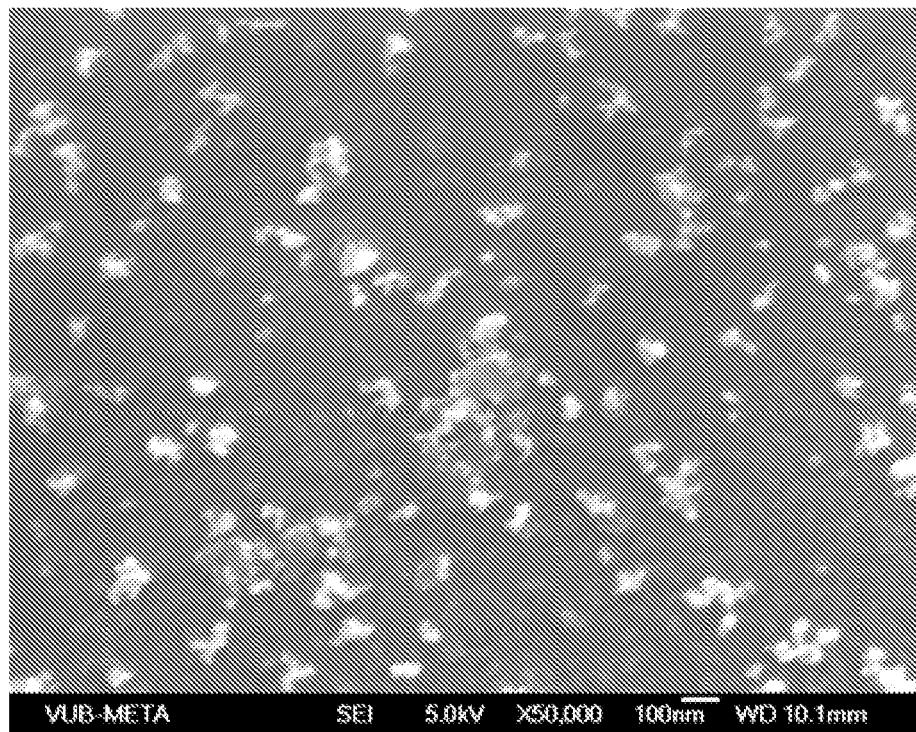


**Fig. 10**

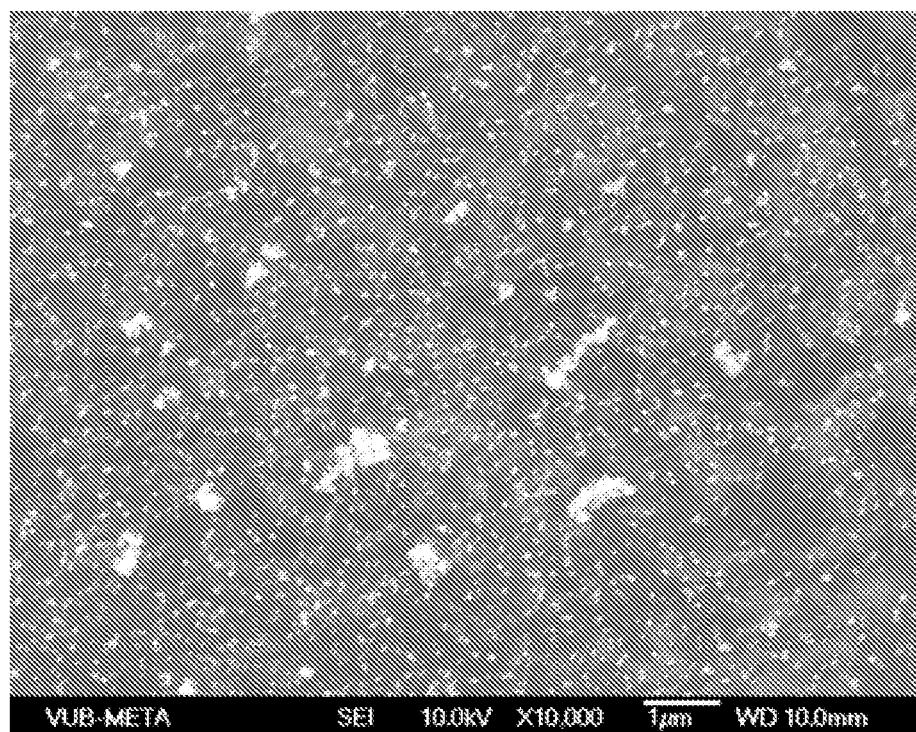


**Fig. 11**

**EP 2 093 305 A1**



**Fig. 12**



**Fig. 13**



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 08 15 1463

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2005/031876 A1 (LU SONGWEI [US] ET AL) 10 février 2005 (2005-02-10) * page 1, alinéa 3 - alinéa 10 * * page 3, alinéa 30 - page 4, alinéa 53 * * revendications 1-24 * -----	1-22	INV. C23C4/08 C23C4/10 C23C4/12 C23C4/06 C23C24/00
X	FR 2 877 015 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 28 avril 2006 (2006-04-28) * page 2, ligne 8 - page 5, ligne 27 * * page 8, ligne 6 - page 10, ligne 11 * * page 11, ligne 1 - page 12, ligne 3 * * page 15, ligne 4 - page 16, ligne 20 * * page 17, ligne 1 - page 18, ligne 4 * * page 19, ligne 29 - page 22, ligne 26 * * page 26, ligne 14 - ligne 31 * * revendications 1-21,24-26 *	1-22	C23C24/04 C23C26/00
X	WO 2004/035496 A (PPG IND OHIO INC [US]) 29 avril 2004 (2004-04-29)	1,2,6, 9-14, 17-22	
A	* page 2, ligne 8 - ligne 28 *  * page 4, ligne 11 - page 8, ligne 18 * * page 9, ligne 1 - ligne 27 * * page 13, ligne 5 - page 14, ligne 24 * * revendications 1-14,17,19,20 *	3-5,7,8, 15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
X	DE 10 2006 005775 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE]; UNIV VALENCIA POLITECNICA [ES]; C) 9 août 2007 (2007-08-09) * revendications 1-13 * * page 4, alinéa 20 - page 5, alinéa 27 * * page 3, alinéa 8 - alinéa 15 * ----- -/-	1-6, 8-11, 13-17,20	C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
4	Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	La Haye	19 novembre 2008	Ovejero, Elena
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 08 15 1463

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	DE-QUANG Y., EDWARD SACHER: "PLATINUM NANOPARTICLE INTERACTION WITH CHEMICALLY MODIFIED HIGHLY ORIENTED PYROLITIC GRAPHITE SURFACES" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 18, no. 7, 2006, pages 1811-1816, XP002504555 * abrégé * * page 1811, alinéa INTRODUCTION - page 1812, alinéas EXPERIMENTAL, SECTION * * page 1815, alinéa C - page 1816, alinéa DISCUSSION * -----	1-10, 12-22	
A	XIANGHUI H., KWANG-LEONG C.: "PROCESSING AND APPLICATIONS OF AEROSOL ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, vol. 12, 1 décembre 2006 (2006-12-01), pages 583-596, XP002504382 * le document en entier * -----	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
4	Lieu de la recherche  La Haye	Date d'achèvement de la recherche  19 novembre 2008	Examinateur  Ovejero, Elena
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 08 15 1463

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-11-2008

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 2005031876	A1	10-02-2005	AUCUN			
FR 2877015	A	28-04-2006	EP 1802783 A1 WO 2006043006 A1 JP 2008517159 T US 2008090071 A1		04-07-2007 27-04-2006 22-05-2008 17-04-2008	
WO 2004035496	A	29-04-2004	AU 2003296882 A1 CN 1668545 A EP 1546056 A2 JP 2006502074 T		04-05-2004 14-09-2005 29-06-2005 19-01-2006	
DE 102006005775	A1	09-08-2007	WO 2007090707 A2		16-08-2007	

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

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

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- **T. Chaudhuri et al.** Deposition of PbS particles from a nonaqueous chemical bath at room temperature. *Materials Letters*, 2005, vol. 59 (17), 2191-2193 [0004]
- **Y. Kobayashi et al.** Deposition of gold nanoparticles on silica spheres by electroless metal plating technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 283 (2), 601-604 [0004]
- **G. Sine et al.** Deposition of clusters and nanoparticles onto boron-doped diamond electrodes for electrocatalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, vol. 36 (8), 847-862 [0005]
- **M. Waje et al.** Deposition of platinum nanoparticles on organic functionalized carbon nanotubes grown in situ on carbon paper for fuel cell. *Nanotechnology*, 2005, vol. 16 (7), 395-400 [0005]
- **D. Yang et al.** Platinum nanoparticles interaction with chemically modified highly oriented pyrolytic graphite surfaces. *Chemistry of materials*, 2006, vol. 18 (7), 1811-1816 [0006]
- **D. Barreca et al.** Au nanoparticles supported on HOPG: An XPS characterization. *Surface Science Spectra*, 2005, vol. 10, 164-169 [0006]
- *J. Vac. Sci. Technol*, 1996, vol. 14, 1415 [0060]