

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 3 502 310 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
26.06.2019 Bulletin 2019/26

(51) Int Cl.:
C23C 18/16 (2006.01) **C23C 18/31** (2006.01)
C23C 18/34 (2006.01) **C23C 18/40** (2006.01)
C23C 18/44 (2006.01) **C23C 18/52** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 18213736.4

(22) Date de dépôt: 18.12.2018

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(30) Priorité: 19.12.2017 FR 1762512

(71) Demandeur: **Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• HAUMESSER, Paul-Henri
38500 SAINT CASSIEN (FR)
• DIJON, Jean
38800 CHAMPAGNIER (FR)
• RAMOS, Raphael
38170 SEYSSINET-PARISET (FR)

(74) Mandataire: **Brevalex**
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(54) PROCÉDÉ DE MÉTALLISATION D'UNE STRUCTURE POREUSE EN UN MATÉRIAUX CARBONÉ

(57) Procédé de métallisation d'une structure poreuse en un matériau carboné, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) fourniture d'une structure poreuse en un matériau carboné,
- b) immersion de la structure poreuse dans une solution comprenant un liquide ionique, formé par un cation et un

anion, et un précurseur métallique,
c) mise sous vide de la structure poreuse, immergée dans la solution, de manière à faire pénétrer la solution au sein de la porosité de la structure poreuse,
d) ajout d'un agent hydrogéné réducteur, de manière à métalliser la structure poreuse jusqu'au sein de la porosité de la structure poreuse.

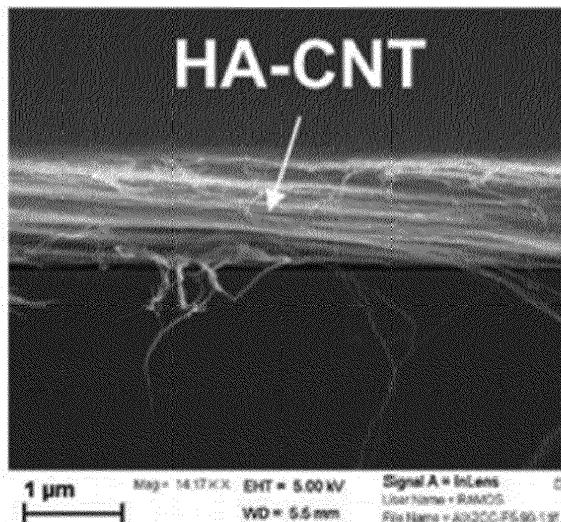


FIG.2

Description

DOMAINE TECHNIQUE ET ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0001] La présente invention concerne un procédé de métallisation d'une structure poreuse en un matériau carboné, telle qu'une structure de nanotubes de carbone.

[0002] Le dépôt de métal sur ou dans les nanotubes de carbone (NTCs ou CNTs) est largement étudié dans la littérature pour modifier leurs propriétés, leur ajouter de nouvelles fonctionnalités, ou encore créer des matériaux composites métal/CNT.

[0003] La métallisation, partielle ou complète, interne ou externe, des nanotubes permet de modifier les propriétés physicochimiques des nanotubes (par exemple via un dopage par transfert de charge ou un greffage de clusters ou de nanoparticules métalliques) et présente un intérêt pour un certain nombre d'applications comme la catalyse hétérogène ou la conversion d'énergie dans des piles à combustibles ou encore la réalisation de matériaux conducteurs à base de nanotubes.

[0004] La métallisation complète d'un réseau de nanotubes peut aboutir à la formation d'un matériau composite métal/nanotubes. Ces composites métal/nanotubes sont particulièrement intéressants pour la réalisation d'interconnexions en microélectronique (matériau conducteur à forte ampacité), ou de matériaux d'interface thermique pour le packaging de circuits intégrés et le management thermique en électronique de puissance.

[0005] Les CNTs peuvent être sous forme dispersée, sous la forme d'un câble de CNTs tressés ou encore fixés à un substrat. Dans ce dernier cas, ils peuvent être attachés au substrat, en position verticale ou horizontale, par exemple pour réaliser des structures d'interconnexion.

[0006] La métallisation est réalisée en plongeant les CNTs dans une solution contenant un sel métallique ou un complexe organométallique, qui est ensuite réduit chimiquement ou électrochimiquement. La méthode électrochimique offre un meilleur contrôle sur la qualité et la morphologie du dépôt métallique, mais nécessite de pouvoir connecter électriquement les CNTs à un générateur externe, par exemple via un substrat électriquement conducteur, ce qui limite son champ d'application.

[0007] Quelle que soit la méthode de dépôt choisie, la principale difficulté est liée au caractère hydrophobe des CNTs. Il est difficile de les mettre en suspension dans des milieux aqueux et/ou de mouiller en profondeur le tapis ou la tresse de CNTs.

[0008] Pour y remédier, il est possible d'ajouter des composés chimiques possédant une forte affinité avec les CNTs. Par exemple, dans l'article de Hsu et al. (« Aniline as a Dispersant and Stabilizer for the Preparation of Pt Nanoparticles Deposited on Carbon Nanotubes », J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 7933-7939), des nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution eau/isopropanol contenant de l'aniline. Des ions

Pt⁴⁺ sont ensuite ajoutés en présence de citrate de sodium, un agent réducteur. Après filtration, et chauffage à 400°C sous un flux de H₂, des nanotubes de carbone recouvert de particules de platine sont obtenus. L'aniline, en plus de sa forte affinité avec les CNTs, permet également d'éviter l'agglomération du platine.

[0009] Cependant, cette solution nécessite d'utiliser des réactifs en plus et/ou de traiter les déchets issus de ces procédés, ce qui engendre un coût supplémentaire.

[0010] Une autre solution, décrite, par exemple, dans l'article de Subramaniam et al. (« Nano-scale, planar and multi-tiered current pathways from a carbon nanotube-copper composite with high conductivity, ampacity and stability », Nanoscale, DOI : 10.1039/c5nr03762j) consiste à déposer par voie électrolytique du cuivre sur les nanotubes de carbone. Pour cela, un électrolyte à base d'acétonitrile et contenant du Cu(CH₃COO)₂ est utilisé, afin de mouiller au mieux les CNTs. Une réduction thermique à 250°C, sous un flux de H₂, est ensuite réalisée.

[0011] Cependant, il est indiqué que lorsque la structure de nanotubes est dense, il est difficile de recouvrir les nanotubes jusqu'au cœur de la structure. De plus, il est nécessaire de traiter les déchets organiques issus de ce procédé, ce qui engendre un coût supplémentaire.

[0012] Les mêmes problématiques se retrouvent pour d'autres substrats carbonés, par exemple pour les couches de carbone poreux (noir de carbone par exemple) dans les électrodes des piles à combustible qu'il faut imprégner des nanoparticules catalytiques.

30

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0013] C'est, par conséquent, un but de la présente invention de proposer un procédé permettant de métalliser une structure poreuse en un matériau carboné jusqu'au cœur de la structure.

[0014] Ce but est atteint par un procédé de métallisation d'une structure poreuse en un matériau carboné, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

40

- fourniture d'une structure poreuse en un matériau carboné,
- immersion de la structure poreuse dans une solution comprenant un liquide ionique, formé par un cation et un anion, et un précurseur métallique,
- mise sous vide de la structure poreuse, immergée dans la solution, de manière à faire pénétrer la solution au sein de la porosité de la structure poreuse,
- ajout d'un agent hydrogéné réducteur, de manière à métalliser la structure poreuse jusqu'au sein de la porosité de la structure poreuse.

45

50

55

50

55

[0015] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par l'utilisation d'une solution comprenant un liquide ionique comme milieu réactionnel et par la mise sous vide de la structure poreuse immergée dans cette solution. Les liquides ioniques présentent une faible pression de vapeur saturante, et peuvent donc facile-

ment être mis sous vide, sans s'évaporer. La mise sous vide permet de faire pénétrer le liquide ionique jusqu'au cœur de la structure, et donc de métalliser la structure jusque dans les parties de la porosité les plus éloignées de la surface externe de la structure. A l'issue du procédé la structure est métallisée, non seulement, en surface mais aussi dans le volume des pores. Même les pores de faibles dimensions (typiquement ayant des diamètres inférieurs à 10nm et même inférieurs 5nm voire inférieurs à 2nm) sont métallisés.

[0016] Avantageusement, le précurseur métallique est un précurseur de cuivre, de platine, de palladium, de fer, d'iridium, de rhodium, de ruthénium, de nickel, de cobalt, de tantale et/ou d'argent.

[0017] Avantageusement, le précurseur métallique est un sel métallique ou un complexe organométallique. L'agent réducteur permet d'hydrogénérer les ligands du complexe organométallique, pour les rendre plus volatils, et les éliminer plus facilement, et/ou de réduire le métal lorsque celui n'est pas à un degré d'oxydation (0).

[0018] Avantageusement, le précurseur métallique est du cuivre mésitylène.

[0019] Avantageusement, l'agent hydrogéné réducteur est choisi parmi les alcools, le dihydrogène gazeux, l'hydrazine, le tétrahydruroborate de sodium et le triéthylsilane.

[0020] Avantageusement, la mise sous vide est réalisée à une pression allant de 10^{-7} bar à 10mbar.

[0021] Avantageusement, la mise sous vide est réalisée pendant une durée allant de 5min à 4h, de préférence de 10min à 30min.

[0022] Avantageusement, l'étape d) est réalisée à une température allant de 0°C à 300°C, et de préférence à une température allant de 50°C à 100°C. Le choix de la température va dépendre du précurseur métallique et/ou du liquide ionique.

[0023] Selon une première variante avantageuse, le matériau carboné est choisi parmi le noir de carbone, les nanofibres de carbone et un mélange de nanotubes de carbone et de fullerènes.

[0024] Selon une deuxième variante avantageuse, le matériau carboné comprend et, de préférence, est constitué de nanotubes de carbone.

[0025] Avantageusement, les nanotubes de carbone sont au moins partiellement ouverts. Il est possible de métalliser la surface interne des nanotubes de carbone.

[0026] Selon une variante avantageuse, les nanotubes de carbone sont sous la forme d'une tresse.

[0027] Selon une autre variante avantageuse, les nanotubes de carbone sont sous la forme d'un tapis, disposé sur un substrat, les nanotubes de carbone étant alignés perpendiculairement au substrat.

[0028] Selon une autre variante avantageuse, les nanotubes de carbone sont sous la forme d'un tapis, disposé sur un substrat, les nanotubes de carbone étant alignés parallèlement au substrat.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0029] La présente invention sera mieux comprise sur la base de la description qui va suivre et des dessins en annexe sur lesquels :

- la figure 1 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, d'une structure poreuse de nanotubes de carbone alignés verticalement sur un substrat, selon un mode de réalisation particulier de l'invention,
- la figure 2 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, d'une structure poreuse de nanotubes de carbone alignés horizontalement sur un substrat, selon un mode de réalisation particulier de l'invention,
- la figure 3 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, d'une vue de dessus d'une structure poreuse de nanotubes de carbone alignés horizontalement sur un substrat, après métallisation, selon un mode de réalisation du procédé de l'invention,
- les figures 4A et 4B sont des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, d'une vue en coupe, d'une structure poreuse de nanotubes de carbone alignés horizontalement sur un substrat, après métallisation, selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, respectivement à faible grossissement et à fort grossissement.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0030] Par la suite, la métallisation de nanotubes de carbone (CNTs) est décrite. Cependant, la métallisation pourrait concerner tout type de matériau carboné, tel que du graphène, du noir de carbone, des fibres de carbone ou encore des matériaux comprenant un mélange de nanotubes de carbone et de fullerènes dans lequel les fullerènes sont liés de manière covalentes aux nanotubes de carbone (matériaux aussi appelés « nanobuds »). Ces matériaux carbonés trouvent des applications, par exemple, pour des piles à combustible, ou pour former des couches minces transparentes conductrices.

[0031] La métallisation permet de recouvrir au moins localement, et éventuellement totalement les CNTs par un métal.

[0032] La métallisation peut permettre de réaliser le dopage par transfert de charge des CNTs, ou encore la synthèse de nanoparticules métalliques supportées sur des CNTs, pour des applications piles à combustibles, par exemple en vue de réaction de réduction de l'oxygène, la catalyse hétérogène, la conversion d'énergie dans des piles à combustibles ou la réalisation de matériaux conducteurs à base de nanotubes, tels que des câbles à base de nanotubes.

[0033] La métallisation complète d'un réseau de nanotubes peut aboutir à la formation d'un matériau com-

posite métal/nanotubes, particulièrement intéressants pour la réalisation d'interconnexions en microélectronique (matériau conducteur à forte ampacité), ou de matériau d'interface thermique pour le packaging de circuits intégrés et le management thermique en électronique de puissance.

Structure poreuse :

[0034] La structure poreuse a, de préférence, une porosité allant de 10% à 80%, par exemple de une porosité de 50%.

[0035] Les pores de la structure sont de faibles dimensions (typiquement des diamètres de pores inférieurs à 10nm, de préférence inférieurs à 5nm et encore plus préférentiellement inférieurs à 2nm). La taille des pores de la structure de nanotubes de carbone va, par exemple, de 0,5nm à 10nm.

[0036] Les pores de la structure forment un réseau interconnecté. Les pores sont ouverts sur au moins l'une des surfaces extérieures de la structure.

[0037] La densité massique de la structure va, par exemple, de 0,05 à 2g/cm³.

[0038] La structure peut être composée de plusieurs éléments unitaires assemblés ensemble.

[0039] La structure poreuse est, de préférence, en nano-objets de carbone.

[0040] Par nano-objet, on entend, par exemple, des nanotubes, des nanofibres ou des nanofil. De préférence, il s'agit de nanotubes.

[0041] Les nanotubes ont une forme unidimensionnelle : ils présentent, avantageusement, un facteur de forme supérieur ou égal à 100, par exemple de 100 à 10000. Le facteur de forme correspond au rapport longueur/diamètre.

[0042] Les nanotubes sont, de manière générale, des structures présentant un diamètre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, et une longueur de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres.

[0043] Le diamètre des nanotubes va, avantageusement, de 1nm à 15nm, de préférence de 3nm à 10nm.

[0044] La longueur moyenne des nanotubes va, avantageusement, de 0,1μm à 1000μm, et de préférence de 5μm à 300μm.

[0045] Les nanotubes peuvent être fermés à leurs extrémités. Ils peuvent également être ouverts à l'une de leur extrémité ou à leurs deux extrémités, ce qui permet d'insérer un métal à l'intérieur.

[0046] Les nanotubes peuvent également être défектueux, c'est-à-dire qu'ils présentent au moins un défaut en surface. Ce défaut pourra servir de site de nucléation pour le métal. Il pourra éventuellement permettre à la solution ionique d'accéder à l'intérieur du nanotube et ainsi procéder à la métallisation interne du nanotube.

[0047] Les nanotubes peuvent être supportés sur un substrat (figures 1 et 2).

[0048] Par exemple, les nanotubes sont agencés sous

la forme d'un tapis de nanotubes, fixés à un substrat, en position verticale (figure 1). Les nanotubes présentent une orientation préférentielle : ils sont alignés perpendiculairement au substrat. L'épaisseur du tapis de nanotubes correspond à la longueur des nanotubes. La densité de nanotubes va, par exemple, de 10⁹ à 10¹³ nanotubes/cm², avantageusement, elle est supérieure ou égale à 10¹¹ nanotubes/cm².

[0049] Les nanotubes peuvent également être couchés sur le substrat, c'est-à-dire qu'ils sont parallèles au substrat, en position horizontale (figure 2). L'obtention de nanotubes couchés peut être réalisée en couchant les nanotubes d'un tapis de nanotubes, par exemple avec un rouleau. Ils sont, de préférence, couchés dans une direction donnée qui sera celle de moindre résistance électrique. L'utilisation de nanotubes couchés est particulièrement intéressante pour former des structures d'interconnexions microélectroniques.

[0050] Les nanotubes peuvent être formés directement sur le substrat. Selon une variante, ils peuvent également être transférés sur un substrat, après leur fabrication. Ils peuvent adhérer faiblement sur le substrat. Les nanotubes peuvent être alignés en utilisant, par exemple, la méthode décrite dans l'article Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 885-891. Ils peuvent être déposés par spray.

[0051] Le substrat est, avantageusement, inerte vis-à-vis de la solution. Il est, par exemple, en silicium, ou en un polymère, tel du polycarbonate.

[0052] Les nanotubes peuvent également ne pas être supportés par un substrat. Les nanotubes peuvent être agencés sous la forme d'un câble, obtenu par exemple en tressant les nanotubes. Ce mode de réalisation est intéressant pour réaliser des fils électriques à base de nanotubes de carbone.

Le procédé de métallisation :

[0053]

Le procédé de métallisation de nanotubes de carbone comprend les étapes suivantes :

a) fourniture d'une structure poreuse de nanotubes de carbone,

b) immersion de la structure poreuse dans une solution comprenant un liquide ionique, formé par un cation et un anion, et un précurseur métallique, tel qu'un sel métallique ou un complexe métallique,

c) mise sous vide de la structure poreuse, immergée dans la solution, de manière à faire pénétrer la solution au cœur de la structure poreuse,

d) ajout d'un agent réducteur hydrogéné, de manière à réduire le précurseur métallique et à métalliser les nanotubes de carbone.

[0054] Lors de l'étape b), la structure poreuse est plongée, au moins partiellement, et préférence totalement, dans la solution.

[0055] La solution présente une faible viscosité. Elle peut présenter une bonne conductivité ionique.

[0056] La solution comprend au moins un liquide ionique. La solution peut aussi bien comprendre un seul liquide ionique qu'un mélange de plusieurs (deux, trois,...) liquides ioniques.

[0057] On entend par liquide ionique l'association d'au moins un cation et un anion qui génère un liquide avec une température de fusion inférieure ou voisine de 100°C. Par solution, on entend la présence au minimum d'un liquide ionique. Il peut également s'agir d'un mélange de plusieurs liquides ioniques (deux, trois,...).

[0058] L'utilisation de liquide présente de nombreux avantages en termes de chimie, de coût ou de procédé. Les liquides ioniques présentent une grande stabilité thermique, une tension de vapeur quasi nulle (ils ne s'évaporent pas, même sous vide secondaire), une très faible volatilité, une très faible inflammabilité et des tensions de surface faibles (ce sont de bons agents mouillants). Ils ont un point de fusion très bas, souvent inférieur à la température ambiante.

[0059] Les liquides ioniques ne sont pas dégradés pendant le procédé, ce qui limite le coût du procédé évite le traitement de la solution après la métallisation. Ils peuvent être recyclés à l'issue de la réaction.

[0060] Le liquide ionique est formé d'un anion et d'un cation.

[0061] Avantageusement, le cation est choisi parmi un ammonium, un imidazolium, un pyrrolidinium, un phosphonium, un sulfonium et un pipéridinium.

[0062] L'imidazolium est, par exemple, le 1-octyl-3-méthyl-imidazolium aussi noté C1C8Im, ou le 1-butyl-3-méthyl-imidazolium aussi noté C1C4Im. Les liquides ioniques à cation imidazolium sont les moins visqueux.

[0063] Avantageusement, l'anion est choisi parmi les anions halogénures, tels que Cl⁻, Br⁻, I⁻, les amines, comme les dicyanamides N(CN)₂⁻ notés DCA⁻, le tétrafluoroborate BF₄⁻, l'hexafluorophosphate PF₆⁻ et les ligands soufrés tels que les thiocyanates SCN⁻, le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide noté NTf₂⁻, bis(fluorosulfonyl)imide (FSO₂)₂N⁻ noté FSI⁻, trifluorométhanesulfonate ou triflate CF₃SO₃⁻, tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate noté FAP⁻ et bis(oxalato)borate noté BOB⁻.

[0064] La solution comprend en outre un précurseur métallique.

[0065] Le précurseur métallique peut être un précurseur de cuivre, de platine, de palladium, de ruthénium, de nickel, de cobalt, de fer, de tantale, d'iridium, de rhodium et/ou d'argent.

[0066] Il peut s'agir d'un ou de plusieurs sels métalliques et/ou d'un ou plusieurs complexes métalliques.

[0067] Par complexe organométallique, on entend un édifice polyatomique dans lequel un élément métallique est lié à un ou plusieurs (deux, trois, ou quatre, par exemple) ligands organiques via des liaisons dites de coordi-

nation.

[0068] Il peut y avoir un élément métallique ou plus d'un élément métallique dans le complexe organométallique, par exemple deux éléments métalliques identiques (dimère). L'élément métallique est, par exemple, un métal de transition. Il pourrait s'agir, selon une variante, d'un métal noble ou non noble, d'un lanthanide ou d'un élément des terres rares.

[0069] Le complexe organométallique peut inclure l'élément métallique sous un degré d'oxydation égal à 0 ou différent de 0, par exemple (I), (II), (III), (IV) ou (V).

[0070] Le ou les ligands peuvent être, par exemple, choisis parmi le cyclooctadiène, le cyclooctatriène, et les β -dicétones telles que l'acétylacétone (AA), la trifluoroacétyle-acétone (TAA), l'hexafluoroacétyleacétone (HFA), la thényoltrifluoroacétone (TTA), la 4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione (HTTA) et la 1,5-cyclooctadiène-hexafluoroacétyleacétone (COD-HFA). Le ou les ligands peuvent également être choisis parmi le dibenzylidèneacétone, le mésitylène, le néopentyl, et le Carbène de Schrock (par exemple, CHCMe₃).

[0071] Le métal et les ligands sont choisis de telle sorte que les ligands facilitent la solubilité du métal dans le liquide ionique. Avantageusement, les ligands sont également sélectionnés de sorte que leurs produits d'hydrogénéation ne contaminent pas les substrats et pour être facilement évaporés du liquide ionique.

[0072] Le précurseur métallique est, par exemple, du cuivre mésitylène (numéro CAS 75732-01-3) ou du cuivre (II) Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide Cu(NTf₂)₂.

[0073] La concentration en précurseur métallique sera choisie par l'homme du métier en fonction de la surface de matériau carboné à recouvrir et de sa limite de solubilité dans le liquide ionique. La dissolution du précurseur métallique peut être facilitée par l'ajout d'un co-solvant (par exemple, le pentane). Le co-solvant peut être ensuite éliminé par évaporation, par exemple lors de la mise sous vide.

[0074] Avantageusement, à ce mélange il peut être optionnellement ajouté un agent pour fluidifier le milieu réactionnel, en diminuant la viscosité. Il peut s'agir d'un sel ou de l'association d'un liquide ionique additionnel.

[0075] Lors de l'étape c), la structure poreuse est mise sous vide. La mise sous vide conduit le liquide ionique à pénétrer dans l'épaisseur de la structure poreuse. Les liquides ioniques, contrairement à une solution aqueuse ou à une solution contenant des solvants organiques classiques, permettent de réaliser une telle étape.

[0076] Le vide va, par exemple, de 10⁻¹⁰bar à 10mbar et, de préférence, de 10⁻⁷bar à 10mbar, et encore plus préférentiellement de 10⁻⁵bar à 1mbar. Il est, par exemple, de 0,1mbar soit environ 10Pa.

[0077] La durée de l'étape de mise sous vide peut aller de quelques minutes à quelques heures, par exemple de 2min à 4h, de préférence de 5min à 4h, par exemple de 5min à 15min, ou encore plus préférentiellement de 10min à 30min.

[0078] D'une manière générale, l'homme du métier

pourra adapter le vide et/ou la durée de la mise sous vide en fonction des différentes concentrations de réactifs, de la viscosité de la solution, de la tension d'interface entre le liquide ionique et la structure poreuse, de la température du procédé (la viscosité du liquide ionique diminue lorsque la température augmente) qui peut être portée jusqu'à 250°C (en fonction de la stabilité du liquide ionique et du précurseur métallique), et de l'épaisseur de la structure poreuse à imprégner.

[0079] Lors de l'étape d), la structure poreuse imprégnée de la solution est mise en présence d'un agent réducteur hydrogéné. Il peut s'agir de dihydrogène gazeux, d'hydrazine, d'un alcool, de tétrahydruroborate de sodium (aussi appelé borohydrure de sodium) ou d'un trialkylsilane, par exemple avec une chaîne carbonée en C1-C6, tel que le triéthylsilane. De préférence, il s'agit dihydrogène gazeux. Il peut s'agir de dihydrogène pur ou d'un mélange dihydrogène/gaz neutre, tel que H₂/Ar.

[0080] Les alcools peuvent être, avantageusement, utilisés pour réduire les métaux les plus nobles, tels que le platine ou le palladium, ou encore pour réduire le cuivre.

[0081] L'agent réducteur hydrogéné permet d'hydrogénier les ligands du complexe métallique pour libérer le métal, et éventuellement de réduire ce dernier lorsqu'il est à un degré d'oxydation supérieur à 0. L'hydrogénéation des ligands permet par ailleurs de les éliminer facilement.

[0082] Le dihydrogène est, par exemple, à une pression allant de 1 à 10bars ou de 1 à 5 bars. On utilisera par exemple une pression de 3bars.

[0083] Avantageusement, cette étape est réalisée à une température allant de 0°C à 300°C, et de préférence de l'ordre de 20°C à 300°C, par exemple de 20°C à 250°C, été encore plus préférentiellement de 50°C à 100°C. Lorsque que le précurseur métallique est à un degré d'oxydation 0, des températures plus faibles peuvent être utilisées, par exemple il est possible de choisir de travailler à la température ambiante (20-25°C). On choisira une température inférieure à la température de décomposition des ligands.

[0084] A l'issue du procédé, le liquide ionique peut être régénéré. La solution peut être réutilisée, ce qui réduit la consommation de réactifs.

[0085] Après la métallisation, la structure poreuse est extraite du bain et il est possible de procéder à un nouveau cycle de traitement avec une nouvelle structure poreuse à métalliser.

[0086] Selon une autre alternative, pour limiter la quantité de liquide ionique utilisée, on pourra déposer un film de liquide sur le substrat, puis le chauffer sous vide. Le film de liquide peut ensuite être lavé par un solvant à l'issue de la réaction et le liquide ionique peut être récupéré par une étape de distillation ultérieure.

[0087] Le procédé peut également comprendre une étape ultérieure dans laquelle le métal déposé est oxydé pour former un ou plusieurs oxydes métalliques, par exemple avec une étape de recuit oxydant.

Exemple illustratif et non limitatif d'un mode de réalisation :

[0088] Dans cet exemple, un tapis de nanotubes de carbone CNTs est fixé sur un substrat de silicium. Les CNTs sont, initialement, alignés perpendiculairement au substrat (figure 1). Les CNTs sont couchés à l'aide d'un rouleau métallique (Figure 2).

[0089] L'échantillon est recouvert d'une solution contenant un précurseur du cuivre, le cuivre mésitylène (Cu-Mes, 0.05M), et un liquide ionique, le [C1C4Im][NTf₂], puis placé sous vide primaire (0,1mbar) pendant 2h. Durant cette étape, le liquide ionique ne s'évapore pas. Ensuite, l'échantillon est placée sous H₂ (3 bars) à 100°C pendant 1h pour réduire le cuivre qui est à un degré d'oxydation (I) en cuivre métallique. A l'issue de la réaction, le liquide ionique est lavé plusieurs fois au dichlorométhane.

[0090] Un examen au MEB du tapis de CNTs révèle la présence de nombreux agrégats métalliques sur les CNTs à l'issue du procédé (Figure 3). Cela montre que les CNTs possèdent des sites de nucléation pour le Cu qui restent actifs en milieu liquide ionique. Ce dépôt est présent jusqu'à la base des CNTs, ce qui prouve que la solution a pu pénétrer au sein de l'épaisseur du tapis de CNTs (Figures 4A et 4B).

Revendications

1. Procédé de métallisation d'une structure poreuse en un matériau carboné, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 30 a) fourniture d'une structure poreuse en un matériau carboné,
 - b) immersion de la structure poreuse dans une solution comprenant un liquide ionique, formé par un cation et un anion, et un précurseur métallique,
 - c) mise sous vide de la structure poreuse, immergée dans la solution, de manière à faire pénétrer la solution au sein de la porosité de la structure poreuse,
 - d) ajout d'un agent hydrogéné réducteur, de manière à métalliser la structure poreuse jusqu'au sein de la porosité de la structure poreuse.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le précurseur métallique est un précurseur de cuivre, de platine, de palladium, de ruthénium, de nickel, de cobalt, de fer, de tantale, d'iridium, de rhodium et/ou d'argent.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le précurseur métallique est un sel métallique ou un complexe organométallique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le précurseur métallique est du cuivre mésitylène. 5
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent hydrogéné réducteur est choisi parmi le dihydrogène gazeux, l'hydrazine, les alcools, le tétrahydruroborate de sodium et le triéthylsilane. 10
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la mise sous vide est réalisée à une pression allant de 10^{-7} bar à 10mbar. 15
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la mise sous vide est réalisée pendant une durée allant de 5min à 4h, de préférence de 10min à 30min. 20
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape d) est réalisée à une température allant de 0°C à 300°C, et de préférence à une température allant de 50°C à 100°C. 25
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le matériau carboné est choisi parmi le noir de carbone, les nanofibres de carbone, et un mélange de nanotubes de carbone et de fullerènes. 30
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le matériau carboné comprend et, de préférence, est constitué de nanotubes de carbone. 35
11. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont au moins partiellement ouverts. 40
12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont sous la forme d'une tresse. 45
13. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont sous la forme d'un tapis, disposé sur un substrat, les nanotubes de carbone étant alignés perpendiculairement au substrat. 50
14. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont sous la forme d'un tapis, disposé sur un substrat, les nanotubes de carbone étant alignés parallèlement au substrat. 55

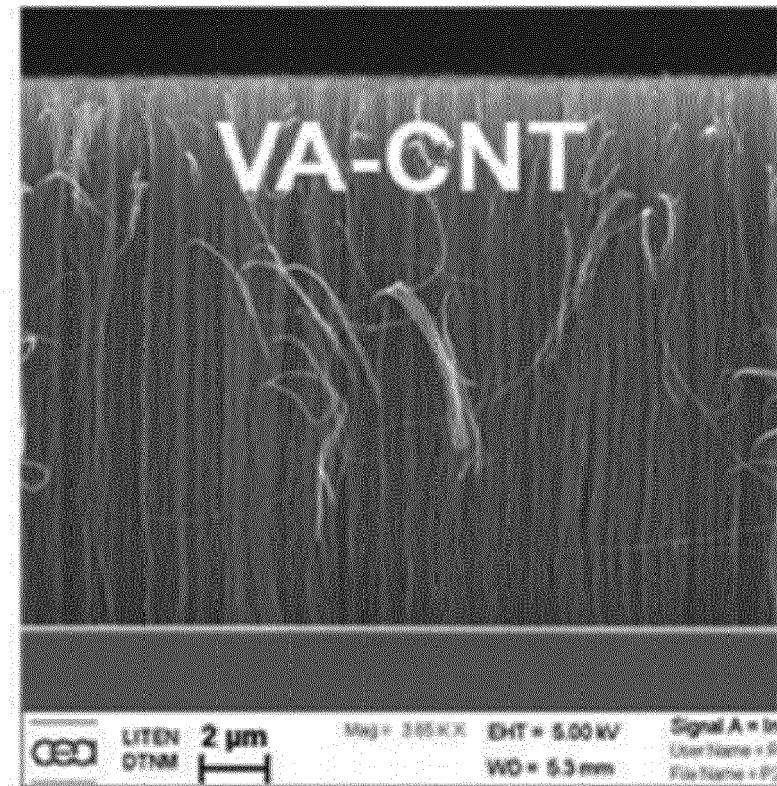


FIG.1

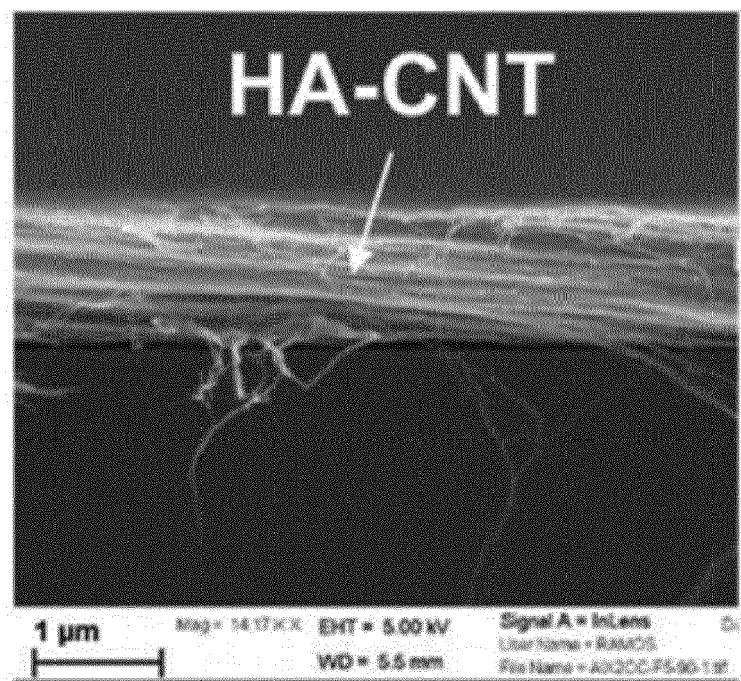


FIG.2

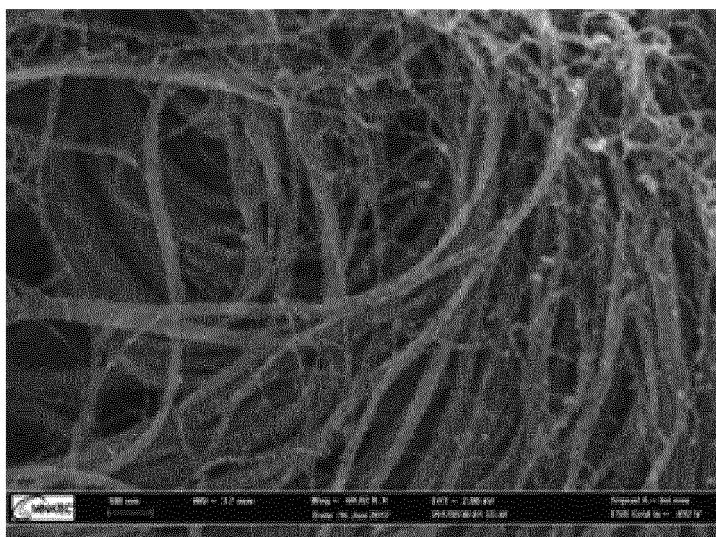


FIG.3

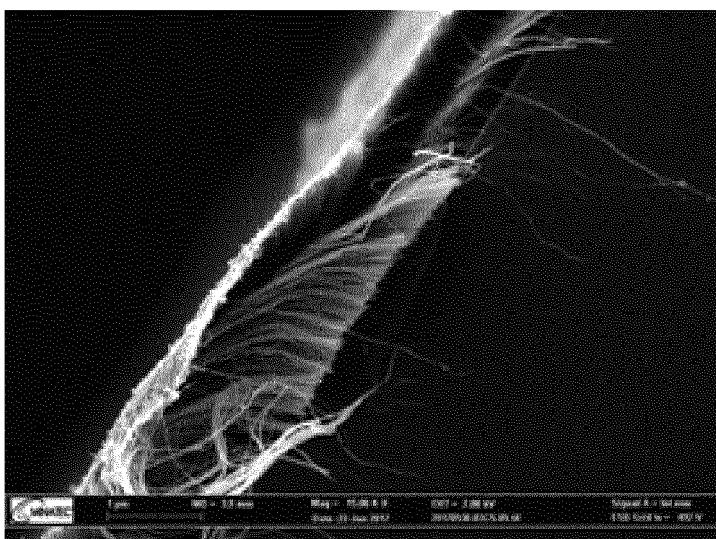


FIG.4A



FIG.4B



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 18 21 3736

5

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
10	A US 7 538 062 B1 (DAI LIMING [US] ET AL) 26 mai 2009 (2009-05-26) * colonne 2, ligne 3 - colonne 3, ligne 47 * * exemples 1-5 * -----	1-14	INV. C23C18/16 C23C18/31 C23C18/34 C23C18/40 C23C18/44 C23C18/52
15	A WALID DARWICH ET AL: "An Efficient, Versatile, and Safe Access to Supported Metallic Nanoparticles on Porous Silicon with Ionic Liquids", INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 17, no. 6, 3 juin 2016 (2016-06-03), page 876, XP055503153, DOI: 10.3390/ijms17060876 * Section 2.2.2. Métallisation from a Solution of CuMes in IL *	1-14	
20	A CHUN-HAN HSU ET AL: "Aniline as a Dispersant and Stabilizer for the Preparation of Pt Nanoparticles Deposited on Carbon Nanotubes", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 114, no. 17, 6 mai 2010 (2010-05-06), pages 7933-7939, XP055503194, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp100328f * Experimental Section *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
25			C23C
30			
35			
40			
45			
50	1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
55	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 25 janvier 2019	Examinateur Le Hervet, Morgan
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
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			
EPO FORM 1503 03-82 (P0402)			

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

EP 18 21 3736

5 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.

25-01-2019

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
15	US 7538062	B1 26-05-2009	AUCUN	
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

- **HSU et al.** Aniline as a Dispersant and Stabilizer for the Preparation of Pt Nanoparticles Deposited on Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, 7933-7939 **[0008]**
- **SUBRAMANIAM et al.** Nano-scale, planar and multi-tiered current pathways from a carbon nanotube-copper composite with high conductivity, am-pacity and stability. *Nanoscale* **[0010]**
 - *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, 885-891 **[0050]**