

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 263**

51 Int. Cl.:  
**C23C 4/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05815486 .5**  
96 Fecha de presentación: **20.10.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1802783**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento**

30 Prioridad:  
**21.10.2004 FR 0452390**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.07.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**VALLE, Karine;  
BELLEVILLE, Philippe;  
WITTMANN-TENEZE, Karine;  
BIANCHI, Luc y  
BLEIN, Franck**

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

ES 2 384 263 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de revestimiento.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato mediante unas nanopartículas, a un revestimiento nanoestructurado que se puede obtener mediante este procedimiento, así como a un dispositivo de aplicación del procedimiento de la invención.

10 La presente invención también se refiere a unos dispositivos ópticos, mecánicos, químicos, electrónicos y energéticos que comprenden un revestimiento nanoestructurado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención.

15 Los materiales nanoestructurados se definen como unos materiales que presentan una organización a escala nanométrica, es decir a una escala que va desde algunos nm a algunos cientos de nm. Este rango de tamaño es aquel en el que se encuentran las longitudes características de los diferentes procesos físicos, electrónicos, magnéticos, ópticos, de supraconductividad, mecánicos, etc. y en los que la superficie desempeña un papel preponderante en estos procesos, lo que confiere a estos "nanomateriales" unas propiedades específicas y a menudo aumentadas. Por estas características, estos materiales ofrecen un auténtico potencial en la construcción de nuevos edificios eficientes con propiedades específicas.

20 La posibilidad de fabricar nanoestructuras permite desarrollar materiales innovadores y ofrece la posibilidad de utilizarlas en numerosos campos como la óptica, la electrónica, la energía, etc. Estos nanomateriales ofrecen unas deposiciones fundamentales innegables y unas aplicaciones y potencialidades de aplicación importantes en diversas tecnologías de futuro como las pilas de combustibles, los revestimientos "inteligentes", los materiales resistentes (barrera térmica).

30 La presente invención permite desarrollar nuevos revestimientos nanoestructurados mediante un procedimiento simple y fácilmente industrializable, y abre estas tecnologías a la industria. La esencia del concepto "nano" es el autoensamblaje que conduce a unas moléculas complejas para formar unos agregados heterogéneos más grandes, capaces de cumplir con una función sofisticada o de formar un material con unas propiedades sin precedentes.

35 Las referencias entre corchetes ([ ]) remiten a la lista de las referencias bibliográficas que se presenta después de los ejemplos.

**Técnica anterior**

40 Actualmente, no existe ninguna técnica fácil de poner en práctica y que permita obtener unos revestimientos de nanopartículas que respondan a las exigencias cada vez mayores de homogeneidad de estructura y de espesor, incluso a escala de algunos micrones, y de resistencia mecánica, a causa de la miniaturización de los microsistemas electromecánicos y/o ópticos y/o electroquímicos.

45 Los inventores de la presente invención se han interesado por la proyección de plasma. Se trata de una técnica que se utiliza en los laboratorios de investigación y en la industria para realizar depósitos de materiales cerámicos, metálicos o cermets, o de polímeros, así como combinaciones de estos materiales sobre diferentes tipos de sustratos (forma y clase). Su principio es el siguiente: el material que hay que depositar se inyecta en vía seca dentro del chorro de plasma en forma de partículas, con un diámetro medio por lo general superior a 5  $\mu\text{m}$ , por medio de un gas vector. En este medio, las partículas se funden por completo o de forma parcial y se aceleran hasta 50 un sustrato donde estas se apilan.

No obstante, la capa así formada, con un espesor por lo general superior a 100  $\mu\text{m}$ , presenta una estructura laminar fuertemente anisótropa característica de los depósitos que se realizan mediante la proyección de plasma. Estas técnicas no permiten, por lo tanto, formar revestimientos de nanopartículas, ni revestimientos que tengan unos espesores inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , que llegan hasta algunos micrones.

55 Además, los revestimientos que se obtienen presentan el inconveniente de estar microfisurados, en particular en el caso de depósitos de cerámicas, materiales frágiles que liberan de este modo las tensiones internas.

60 Por otra parte, se ha comprobado que el revestimiento que se obtiene presenta una estructura laminar que condiciona en gran medida sus propiedades termomecánicas, lo que limita por lo tanto claramente, a priori, las aplicaciones potenciales de la proyección de plasma.

65 De manera particular, la aparición de nuevas aplicaciones, especialmente en microelectrónica y en los laboratorios en un chip, exige realizar depósitos con un espesor inferior a 50  $\mu\text{m}$ , formados por granos con un tamaño submicrónico que no presentan obligatoriamente una estructura laminar, y que utilizan unas velocidades de depósito

elevadas. Pero, actualmente no es posible hacer que las partículas con un diámetro inferior al micrón se introduzcan dentro de un chorro de plasma a través de un inyector clásico de gas vector, sin alterarlo de manera considerable. En efecto, la alta velocidad del gas portador frío, necesaria para la aceleración de partículas finas, implica una fuerte bajada de la temperatura y de la velocidad de flujo del plasma, propiedades esenciales para fundir y arrastrar las partículas.

Se han propuesto diferentes soluciones. De este modo, el documento [1] de Lau y otros describe el empleo de una solución acuosa, formada por al menos tres sales metálicas, atomizada dentro de un plasma inductivo no supersónico. El resultado de esto son unos depósitos de cerámicas supraconductoras, pero que no presentan una estructura nanométrica.

El documento [2] de Marantz y otros describe una inyección axial dentro de un plasma con arco soplado de una solución coloidal. La realización de depósitos nanoestructurados ni se menciona, ni se insinúa. Además, este procedimiento es difícilmente industrializable ya que necesita el empleo de entre dos y cuatro antorchas de plasma funcionando de manera simultánea.

El documento [3] de Ellis y otros describe un procedimiento en el que un compuesto orgánico-metálico se introduce dentro de un plasma inductivo no supersónico en forma gaseosa o sólida. Sin embargo, el depósito formado no presenta una estructura nanométrica.

En el documento [4], Gitzhofer y otros describen el empleo de un líquido cargado de partículas que tienen un tamaño del orden del micrón. Este líquido se inyecta dentro de un plasma en forma de gotitas por medio de un atomizador. Esta técnica está limitada a los plasmas del tipo de radio-frecuencia y los depósitos resultantes no están nanoestructurados.

En el documento [5], Chow y otros describen un método que consiste en la inyección de varias soluciones dentro de un chorro de plasma con el fin de obtener unos depósitos que presentan una estructura nanométrica. Sin embargo, el material final es resultado de una reacción química en vuelo en el plasma, que hace que el método sea difícil de controlar. Por otra parte, en este método (que implica una reacción química dentro del plasma) los tamaños de partículas son de 10 nm; el método prevé nominalmente una conversión química durante el proceso de proyección y utiliza unos dispersantes; y las condiciones de proyección se seleccionan de forma explícita para que el disolvente de la solución proyectada no se vaporice antes de que alcance el sustrato.

En el documento [6], Kear y otros proponen la inyección de una solución que contiene unos aglomerados de polvos nanoestructurados en forma de un spray dentro de un plasma. El uso de un spray impone diferentes etapas con el fin de que el tamaño de las partículas que hay que inyectar sea lo suficientemente grande (del orden del micrón) como para que penetre dentro del plasma: secado de la solución que contiene unas partículas de pequeño tamaño, aglomeración de estas partículas a través de un aglomerante y disolución coloidal de los aglomerados con un tamaño superior al micrón. Este procedimiento precisa la ayuda de ultrasonidos o el uso de dispersantes, por ejemplo de tensioactivos, para mantener la dispersión de las partículas en suspensión dentro del líquido.

El documento [7] de Rao N. P. y otros describe un método en el que unos precursores gaseosos, inyectados radialmente dentro de un plasma de arco, dan lugar a la formación de partículas sólidas en vuelo mediante la nucleación-crecimiento. Sin embargo, el espesor de los depósitos que se forman no puede superar la decena de micrones y no se puede realizar cualquier tipo de materiales.

Los problemas ligados a la técnica de plasma son, por lo tanto, muy numerosos, las soluciones propuestas también, pero ninguna de estas soluciones permite actualmente resolver todos estos problemas.

Los inventores se han interesado también en los procedimientos de depósito sol-gel existentes, en particular en el campo de la óptica. Estos procedimientos emplean de manera habitual unos métodos de depósito por vía líquida como el recubrimiento centrífugo ("spin-coating"), el recubrimiento laminar ("meniscus-coating"), la inmersión-retirada ("dip-coating"), la pulverización de aerosol ("spray-coating"). Estas diferentes técnicas conducen a unas capas delgadas cuyo espesor es, por lo general, inferior al micrón. Algunos de estos procedimientos de depósito permiten recubrir grandes superficies, por ejemplo desde algunas centenas de  $\text{cm}^2$  hasta algunos  $\text{m}^2$ , lo que constituye una ventaja.

Sin embargo, los revestimientos que se obtienen mediante estos procedimientos se fisuran a partir de espesores críticos del orden del micrón. La causa principal de este gran defecto reside en las tensiones de tracción que aplica el sustrato durante los tratamientos térmicos necesarios para su elaboración. Otro inconveniente reside en la imposibilidad de depositar unos revestimientos homogéneos que tengan una buena adhesión, incluso para unos espesores superiores a en torno a 150 nm.

Los problemas ligados a esta otra técnica también son, por lo tanto, muy numerosos, aunque las técnicas recientes han permitido resolver algunos de estos actuando sobre la composición química de los soles-geles.

En resumen, ninguna de estas técnicas de la técnica anterior permite obtener un revestimiento de nanopartículas con un grosor y una estructura homogéneas, y ninguna de estas técnicas apunta a una vía prometedora para conseguirlo de una forma simple.

5 Por otra parte, el documento EP-A1-1134302 describe un procedimiento de preparación de películas de nanopartículas mediante unas técnicas de proyección térmica como la proyección por plasma en el que una solución nanocompartimentada de un material metálico se utiliza como carga.

10 No hay ninguna mención en este documento acerca de que dicha solución nanocompartimentada sea o pueda ser un sol coloidal en el que se dispersen y se estabilicen unas nanopartículas de un óxido metálico.

### Exposición de la invención

15 El objetivo de la presente invención es precisamente proporcionar un procedimiento que permita formar un revestimiento nanoestructurado que responda a las necesidades que se han indicado en párrafos anteriores y aporte una solución a todos los inconvenientes que ya se han mencionado.

20 El objetivo de la presente invención es también proporcionar un revestimiento de nanopartículas que no presente los inconvenientes, defectos o desventajas de los revestimientos de la técnica anterior, y que se pueda utilizar en los dispositivos y microsistemas ópticos, mecánicos, químicos, electrónicos y energéticos actuales y futuros presentando excelentes prestaciones.

25 El procedimiento de la invención es un procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato mediante unas nanopartículas que se caracteriza porque comprende una inyección de un sol coloidal de dichas partículas dentro de un chorro de plasma térmico que las proyecta sobre dicha superficie.

30 Los inventores son los primeros que resuelven los inconvenientes ya mencionados de las técnicas de la técnica anterior relativas al depósito de plasma gracias a este procedimiento. Con respecto a las antiguas técnicas, consiste en particular en sustituir el gas de inyección en vía seca por un líquido portador formado por un sol coloidal. Las partículas proyectadas se estabilizan de este modo en un medio líquido antes de que se aceleren dentro de un plasma.

35 Tal y como se ha expuesto con anterioridad, ya se han realizado investigaciones más recientes en relación con la inyección de un material que se encuentra en otra forma que no sea polvo dentro de un plasma y, en particular, en forma líquida. Sin embargo, ninguno de estos trabajos utiliza ni sugiere la inyección directa dentro de un chorro de plasma de un sol coloidal, o solución sol-gel coloidal, de nanopartículas, y la posibilidad de la realización de depósitos nanoestructurados de cualquier tipo de material que presente la misma composición química y estructural que el producto inicial.

40 El procedimiento de la presente invención permite, además, de manera inesperada, la conservación de las propiedades nanoestructurales del material proyectado, gracias a la proyección térmica de una suspensión estabilizada (sol) de partículas nanométricas. El procedimiento de la invención permite evitar el recurso a unos aditivos de estabilización como unos dispersantes o unos agentes tensioactivos tal y como en los procedimientos de la técnica anterior, y/o el empleo indispensable de unos medios de dispersión adicionales como los ultrasonidos, la atomización, la agitación mecánica, etc. durante la fase de proyección. La presente invención permite, en consecuencia, a la vez conservar la pureza del material proyectado y simplificar el procedimiento de aplicación. Es también, en particular gracias a la utilización de un sol, por lo que la agregación de las nanopartículas está limitada, y por lo que el procedimiento de la invención conduce a un revestimiento nanoestructurado homogéneo.

50 Además, gracias al procedimiento de la presente invención, los inventores utilizan la ventaja singular de los soles-geles que ofrecen unas muy numerosas vías fisicoquímicas de obtención de suspensiones coloidales estables y nanoparticulares. La química suave de constitución de los soles-geles permite, en particular, sintetizar, a partir de unos precursores inorgánicos u organometálicos muy numerosos, una multitud de óxidos metálicos diferentes.

55 Además, la presente invención también utiliza la propiedad ventajosa de los soles-geles que permite la síntesis de partículas inorgánicas con fases cristalinas diferentes, en un mismo sol, por ejemplo utilizando la vía hidrotermal o en unas condiciones más suaves. En esta química, la nucleación de las partículas se produce en un medio líquido. El acceso a unos soles coloidales mixtos formados bien por una mezcla de nanopartículas de óxidos de metales de diferente clase, bien por una mezcla de nanopartículas de óxido metálico y de nanopartículas metálicas y/o de nanopartículas de óxido metálico dopado con otro óxido de metal o con otro elemento metálico, ofrece también numerosas variantes.

60 Por otra parte, gracias al procedimiento de la invención, se pueden mejorar aun más y afinar la homogeneidad y la estabilidad del sol seleccionando de manera adecuada la granulometría de las partículas del sol, así como el disolvente que se utiliza. En efecto, las condiciones preferentes del procedimiento de la invención permiten limitar más todavía, e incluso evitar, las segregaciones de nanopartículas, gradientes de concentración o sedimentaciones.

También las condiciones de proyección de plasma, así como los protocolos de inyección del sol permiten actuar sobre la calidad del revestimiento de nanopartículas que se forma y, de acuerdo con los diferentes ejemplos que se presentan más adelante, permiten mejorar aun más la calidad y perfeccionar la conservación de las propiedades de las partículas del sol coloidal en el interior del material de revestimiento.

5 Las definiciones, así como las condiciones operativas generales y preferentes del procedimiento de la invención se exponen a continuación.

10 De acuerdo con la invención, el sustrato puede ser orgánico, inorgánico o mixto (es decir, orgánico e inorgánico sobre una misma superficie). De preferencia, soporta las condiciones operativas del procedimiento de acuerdo con la invención. Puede estar formado, por ejemplo, por un material seleccionado entre los semiconductores como el silicio; los polímeros orgánicos como el poli(metacrilato de metilo) (PMMA), el policarbonato (PC), el poliestireno (PS), el polipropileno (PP) y el poli(cloruro de vinilo) (PVC); los metales como el oro, el aluminio o la plata; los vidrios; los óxidos minerales, por ejemplo en capa, como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, etc.; y los materiales compuestos o mixtos que comprenden varios de estos materiales.

15 La superficie del sustrato que se desea revestir se limpiará eventualmente con el fin de eliminar los contaminantes orgánicos y/o inorgánicos que podrían impedir el depósito, e incluso la fijación, del revestimiento sobre la superficie, y mejorar la adherencia del revestimiento. El tipo de limpieza utilizada depende de la clase de sustrato y se puede seleccionar entre los procedimientos físicos, químicos o mecánicos habituales para el experto en la materia. Por ejemplo, y de manera no excluyente, el procedimiento de limpieza se puede seleccionar entre la inmersión en un disolvente orgánico y/o la limpieza con detergente y/o el decapado ácido ayudados por los ultrasonidos; a estas limpiezas siguiéndoles eventualmente un aclarado con agua de boca, a continuación un aclarado con agua desionizada; a estos lavados siguiéndoles eventualmente un secado mediante "lift-out", mediante una pulverización de alcohol, mediante un chorro de aire comprimido, con aire caliente, o mediante rayos infrarrojos. La limpieza también puede ser una limpieza por rayos ultravioletas.

20 Por "nanopartículas" se entienden unas partículas de tamaño nanométrico, que van por lo general desde 1 nm hasta algunas centenas de nanómetros. También se utiliza el término "partículas".

30 Un "procedimiento sol-gel" significa una serie de reacciones en la que unas especies metálicas solubles se hidrolizan para formar un hidróxido de metal. El procedimiento sol-gel implica una hidrólisis-condensación de precursores metálicos (sales y/o alcóxidos) que permiten una estabilización y una dispersión cómodas de partículas en un medio de crecimiento.

35 El "sol" es un sistema coloidal cuyo medio de dispersión es un líquido y la fase dispersada un sólido. El sol también se denomina "solución sol-gel coloidal" o "sol coloidal". Las nanopartículas se dispersan y se estabilizan gracias al sol coloidal.

40 De acuerdo con la invención, el sol se puede preparar mediante cualquier procedimiento habitual para el experto en la materia. Obviamente se preferirán los procedimientos que permiten obtener una mayor homogeneidad de tamaño de las nanopartículas, así como una mayor estabilización y dispersión de las nanopartículas. Los procedimientos de preparación de la solución sol-gel coloidal que se han descrito aquí incluyen los diferentes procedimientos clásicos de síntesis de nanopartículas dispersadas y estabilizadas en un medio líquido.

45 De acuerdo con una primera variante de la presente invención, el sol se puede preparar, por ejemplo, mediante la precipitación en un medio acuoso o mediante la síntesis sol-gel en un medio orgánico a partir de un precursor de nanopartículas.

50 Cuando el sol se prepara mediante la precipitación en un medio acuoso a partir de un precursor de nanopartículas, la preparación puede comprender, por ejemplo, las siguientes etapas:

55 - etapa 1: síntesis hidrotermal de las nanopartículas mediante el empleo de un autoclave a partir de unos precursores metálicos o la síntesis de las nanopartículas por coprecipitación a presión ordinaria;

- etapa 2: tratamiento de las nanopartículas (polvo), dispersión y estabilización de las nanopartículas en un medio acuoso (lavados, diálisis);

60 - etapa 3 (facultativa): modificación del disolvente de estabilización : diálisis, destilación, mezcla de disolvente;

- etapa 4 (facultativa): dispersión de las nanopartículas en un medio orgánico para formar un sol híbrido orgánico-inorgánico mediante la dispersión de las partículas en el interior de un polímero u oligómero orgánico y/o mediante la funcionalización de la superficie de las partículas con cualquier tipo de funciones orgánicas reactivas o no.

65 Los documentos [8], [9] y el ejemplo 2 de más abajo describen unos ejemplos de esta vía de preparación mediante la precipitación en un medio acuoso, con diferentes precursores (sales de metaloide, sales de metales, alcóxidos

metálicos), que se pueden emplear para la puesta en práctica de la presente invención.

Cuando el sol se prepara mediante la síntesis sol-gel en un medio orgánico a partir de un precursor de nanopartículas, la preparación puede comprender, por ejemplo, la sucesión de las siguientes etapas:

5 - etapa (a): hidrólisis-condensación de precursores organometálicos o de sales metálicas en un medio orgánico o hidroalcohólico;

10 - etapa (b): nucleación de las nanopartículas estabilizadas y dispersadas en un medio orgánico o hidroalcohólico por maduración, crecimiento;

15 - etapa (c) (facultativa): formación de un sol híbrido orgánico-inorgánico mediante la dispersión de las partículas en el interior de un polímero u oligómero orgánico y/o mediante la funcionalización de la superficie de las partículas con cualquier tipo de funciones orgánicas reactivas o no.

El documento [10] describe unos ejemplos de esta vía de preparación mediante la síntesis sol-gel en un medio orgánico, con diferentes precursores (sales de metaloide, sales de metales, alcóxidos metálicos), que se pueden emplear en la presente invención.

20 De este modo, tal y como se ha expuesto con anterioridad, las nanopartículas se pueden estabilizar directamente dentro del disolvente que se utiliza durante la síntesis o peptizarse con posterioridad si estas se sintetizan mediante precipitación. En los dos casos la suspensión que se obtiene es un sol.

25 Sea cual sea la vía de preparación seleccionada, de acuerdo con la invención, el precursor de nanopartículas se selecciona de forma habitual dentro del grupo que comprende una sal de metaloide, una sal de metal, un alcóxido metálico, o una mezcla de estos. Los documentos que se han citado con anterioridad ilustran este aspecto técnico.

30 Por ejemplo, el metal o metaloide de la sal o del alcóxido precursor de nanopartículas se puede seleccionar, por ejemplo, dentro del grupo que comprenden el silicio, el titanio, el circonio, el hafnio, el aluminio, el tantalio, el niobio, el cerio, el níquel, el hierro, el zinc, el cromo, el magnesio, el cobalto, el vanadio, el bario, el estroncio, el estaño, el escandio, el indio, el plomo, el itrio, el tungsteno, el manganeso, el oro, la plata, el platino, el paladio, el níquel, el cobre, el cobalto, el rutenio, el rodio, el europio y las demás tierras raras, o un alcóxido metálico de estos metales.

35 De acuerdo con una segunda variante de la presente invención, el sol se puede preparar, por ejemplo, mediante la síntesis de una solución de nanopartículas metálicas a partir de un precursor de nanopartículas metálicas que emplea un reductor orgánico o mineral disuelto, por ejemplo mediante un procedimiento que se selecciona dentro del grupo que comprende:

40 - una reducción química de precursores organometálicos o metálicos o de óxidos metálicos, por ejemplo de la manera que se describe en el documento [11].

45 Sea cual sea el procedimiento que se seleccione en esta segunda variante, de acuerdo con la invención, el reductor se puede seleccionar, por ejemplo, entre los que se citan en los documentos mencionados con anterioridad, por ejemplo dentro del grupo que comprende los polioles, la hidracina y sus derivados, la quinona y sus derivados, los hidruros, los metales alcalinos, la cisteína y sus derivados, el ascorbato y sus derivados.

50 También, de acuerdo con la invención, el precursor de nanopartículas metálicas se puede seleccionar, por ejemplo, entre los que se citan en los documentos mencionados con anterioridad, por ejemplo dentro del grupo que comprende las sales de metaloides o de metales como el oro, la plata, el platino, el paladio, el níquel, el cobre, el cobalto, el aluminio, el rutenio o el rodio o los diferentes alcóxidos metálicos de estos metales.

55 De acuerdo con una tercera variante de la presente invención, el sol se puede realizar preparando una mezcla de nanopartículas dispersadas dentro de un disolvente, cada familia pudiendo ser el resultado de las preparaciones que se describen en los documentos [8], [9], [10] y el ejemplo 2 de más abajo.

Sea cual sea la variante de obtención del sol utilizado, en el procedimiento de la invención, obviamente se puede empelar una mezcla de diferentes soles que difieren por su naturaleza química y/o por su procedimiento de obtención.

60 De manera habitual, el sol que se utiliza en el procedimiento de la presente invención puede comprender, por ejemplo, unas nanopartículas de un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (PbZr)TiO<sub>3</sub>, (BaSr)TiO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> o de una combinación de estos óxidos, por ejemplo mediante el dopaje de las partículas o mediante la mezcla de las partículas. Esta lista, por supuesto, no es exhaustiva ya que incluye todos los óxidos metálicos que se describen en los documentos mencionados con anterioridad.

Además, de acuerdo con la invención, el sol puede comprender, por ejemplo, unas nanopartículas metálicas de un metal seleccionado dentro del grupo que comprende el oro, la plata, el platino, el paladio, el níquel, el rutenio o el rodio, o una mezcla de diferentes nanopartículas metálicas formadas por estos metales. Aquí también, esta lista no es exhaustiva ya que incluye todos los óxidos metálicos que se describen en los documentos mencionados con anterioridad.

El tamaño de las nanopartículas del sol que se obtiene está perfectamente controlado por sus condiciones de síntesis, en particular por la clase de precursores que se utilizan, del o de los disolvente(s), del pH, de la temperatura, etc. y puede ir desde algunos angstroms hasta algunos micrones. Este control del tamaño de las partículas en la preparación de los soles se describe, por ejemplo, en el documento [12].

De acuerdo con la invención, por ejemplo en las aplicaciones que se han mencionado en la presente descripción, las nanopartículas tienen de manera preferente un tamaño de entre 1 y 100 nm, esto con el objetivo en particular de poder realizar unas capas o revestimientos finos, por ejemplo con un espesor que va desde 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ .

Junto a las nanopartículas, el sol comprende también un líquido portador, que procede de su procedimiento de fabricación, denominado medio de crecimiento. Este líquido portador es un disolvente orgánico o inorgánico como los que se describen en los documentos que se han mencionado con anterioridad. Puede tratarse, por ejemplo, de un líquido seleccionado entre el agua, los alcoholes, los éteres, las cetonas, los aromáticos, los alcanos, los halógenos y cualquier mezcla de estos. El pH de este líquido portador depende del procedimiento de fabricación del sol y de su naturaleza química. Es, por lo general, de entre 1 y 14.

En los soles que se obtienen, las nanopartículas se dispersan y se estabilizan en su medio de crecimiento, y esta estabilización y/o dispersión puede verse favorecida por el procedimiento de preparación del sol y por la química que se utilice (véase más arriba). El procedimiento de la presente invención aprovecha esta propiedad de los soles.

De acuerdo con la invención, el sol puede comprender, además, unas moléculas orgánicas. Puede tratarse, por ejemplo, de moléculas de estabilización de las nanopartículas dentro del sol y/o de moléculas que funcionalizan las nanopartículas.

En efecto, se puede añadir un compuesto orgánico a las nanopartículas con el fin de conferirles una propiedad particular. Por ejemplo, la estabilización de estas nanopartículas en un medio líquido por efecto estérico conduce a unos materiales denominados materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de clase I. Las interacciones que rigen la estabilización de estas partículas son débiles, de naturaleza electrostática del tipo enlaces hidrógenos o de Van Der Waals. Estos compuestos que se pueden utilizar en la presente invención y su efecto sobre los soles se describen, por ejemplo, en los documentos [13] y el ejemplo 2 de más abajo.

También, de acuerdo con la invención, las partículas se pueden funcionalizar mediante un compuesto orgánico, bien durante la síntesis mediante la introducción de precursores organominerales adecuados, o bien mediante el injerto sobre la superficie de los coloides. Se han dado algunos ejemplos con anterioridad. Estos materiales se denominan entonces materiales orgánicos-inorgánicos de clase II ya que las interacciones presentes entre el componente orgánico y la partícula mineral son fuertes, de naturaleza covalente o ionocovalente. Este tipo de materiales y su procedimiento de obtención se describen en el documento [13].

Las propiedades de los materiales híbridos que se pueden utilizar en la presente invención dependen no solo de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos que se utilizan para formar el sol, sino también de la sinergia que puede aparecer entre estas dos químicas. El documento [13] describe los efectos de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos que se han utilizado y de estas sinergias.

El procedimiento de la invención comprende la inyección del sol coloidal dentro de un chorro o flujo de plasma térmico. La inyección del sol dentro del chorro de plasma se puede realizar mediante cualquier dispositivo apropiado para la inyección de un líquido, por ejemplo por medio de un inyector, por ejemplo en forma de chorro o de gotas, de preferencia con una cantidad de movimiento adaptada para que sea prácticamente idéntica a la del flujo de plasma. Se dan algunos ejemplos de inyectores a continuación.

La temperatura del sol durante su inyección puede ir, por ejemplo, desde la temperatura ambiente (20 °C) hasta una temperatura inferior a su ebullición. De manera ventajosa, se puede controlar y modificar la temperatura del sol para su inyección, por ejemplo para que sea de entre 0 °C y 100 °C. El sol presenta entonces una tensión de superficie diferente, de acuerdo con la temperatura impuesta, que implica un mecanismo de fragmentación más o menos rápido y eficaz cuando llega dentro del plasma. La temperatura puede, por lo tanto, tener un efecto sobre la calidad del revestimiento que se obtiene.

El sol inyectado, por ejemplo en forma de gotas, se introduce dentro del chorro de plasma, donde estalla en una multitud de gotitas por efecto de las fuerzas de cizallamiento del plasma. El tamaño de estas gotitas se puede ajustar, de acuerdo con la microestructura deseada del depósito, en función de las propiedades del sol (líquido) y del flujo de plasma. De manera ventajosa, el tamaño de las gotitas varía entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$ .

Las energías cinética y térmica del chorro de plasma sirven respectivamente para dispersar las gotas en una multitud de gotitas (fragmentación), y luego para vaporizar el líquido. Cuando el sol líquido alcanza el núcleo del chorro, que es un medio a alta temperatura y alta velocidad, se vaporiza y las nanopartículas se aceleran para recogerlas sobre el sustrato para formar un depósito (revestimiento) nanoestructurado que presenta una estructura cristalina idéntica a la de las partículas inicialmente presentes en el sol de partida. La vaporización del líquido implica el acercamiento de las nanopartículas finas de material que pertenecen a una misma gotita y su aglomeración. Los aglomerados resultantes, por lo general con un tamaño inferior a  $1\ \mu\text{m}$ , se encuentran en el núcleo del plasma donde estos se funden, de forma parcial o por completo, y a continuación se aceleran antes de recogerlos sobre el sustrato. Si la fusión de los aglomerados es completa, el tamaño de los granos en el depósito va desde algunas centenas de nanómetros hasta algunos micrones. Por el contrario, si la fusión solo es parcial, el tamaño de los granos en el depósito es próximo al de las partículas que contiene el líquido de partida y las propiedades cristalinas de las partículas se conservan bien en el interior del depósito.

De forma general, los plasmas térmicos son unos plasmas que producen un chorro que tiene una temperatura de entre 5.000 K y 15.000 K. En la puesta en práctica del procedimiento de la invención, esta horquilla de temperatura es preferente. Obviamente, la temperatura del plasma que se emplea para la proyección del sol sobre la superficie que hay que revestir puede ser diferente. Esta se seleccionará en función de la naturaleza química del sol y del revestimiento deseado. De acuerdo con la invención, la temperatura se selecciona de tal modo que se sitúe de manera preferente en una configuración de fusión parcial o total de las partículas del sol, de preferencia de fusión parcial para conservar de la mejor manera posible sus propiedades de partida en el interior de la capa.

El plasma puede ser, por ejemplo, un plasma de arco, soplado o no, o un plasma inductivo o por radiofrecuencia, por ejemplo en modo supersónico. Puede funcionar a la presión atmosférica o a una presión más baja. Los documentos [14], [15] y [16] describen unos plasmas que se pueden utilizar en la presente invención y las antorchas de plasma que permiten generarlos. De manera ventajosa, la antorcha de plasma que se utiliza es una antorcha de plasma de arco.

De acuerdo con la invención, el chorro de plasma se puede generar de manera ventajosa a partir de un gas de plasma seleccionado dentro del grupo que comprende Ar, H<sub>2</sub>, He y N<sub>2</sub>. De manera ventajosa, el chorro de plasma que forma el chorro tiene una viscosidad de entre  $10^{-4}$  y  $5 \times 10^{-4}$  kg/m.s. De manera ventajosa, el chorro de plasma es un chorro de plasma de arco.

El sustrato que hay revestir, por razones evidentes, se coloca de manera preferente con respecto al chorro de plasma para que la proyección de las nanopartículas se dirija sobre la superficie que hay que revestir. Diferentes pruebas permiten encontrar muy fácilmente una posición óptima. La colocación se ajusta para cada aplicación, de acuerdo con las condiciones de proyección seleccionadas y la microestructura del depósito deseada.

La velocidad de crecimiento de los depósitos, elevada para un procedimiento de fabricación de capas finamente estructuradas, depende esencialmente del porcentaje másico de material dentro del líquido y del caudal de líquido. Con el procedimiento de la invención, se puede obtener con facilidad una velocidad de depósito del revestimiento de nanopartículas de entre 1 y 100  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Las capas o revestimientos delgados que se pueden obtener mediante el procedimiento de la invención, que van fácilmente desde 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , pueden estar formados por granos con un tamaño inferior o del orden del micrón. Estas pueden ser densas o porosas. Pueden ser puras u homogéneas. La síntesis de una solución sol-gel estable y homogénea de nanopartículas con una granulometría definida asociada al procedimiento líquido de proyección de plasma de la invención permite conservar las propiedades intrínsecas del sol de partida en el interior del depósito y obtener un revestimiento nanoestructurado controlando de manera ventajosa las siguientes propiedades porosidad/densidad; homogeneidad en la composición; estequiometría "exótica" (soles mixtos y mezclas mencionadas con anterioridad); estructura estequiométrica (tamaño y fases cristalinas); granulometría de los granos; espesor del depósito homogéneo sobre un objeto con una forma compleja; posibilidad de depósito sobre cualquier tipo de sustratos, sean cuales sean su naturaleza y su rugosidad.

El procedimiento de la invención se puede aplicar varias veces sobre una misma superficie de sustrato, con diferentes soles - en composición y/o en concentración y/o en tamaño de partículas- para realizar unas capas sucesivas de diferentes materiales o bien unos depósitos con unos gradientes de composición. Estos depósitos de capas sucesivas son útiles, por ejemplo, en aplicaciones como capas con propiedades eléctricas (electrodo y electrolito), capas con propiedades ópticas (bajo y alto índice de refracción), capas con propiedad térmica (conductora y aislante), capas de barrera de difusión y/o capas con una porosidad controlada.

El procedimiento de proyección de la presente invención se puede industrializar con facilidad ya que su especificidad y su carácter innovador residen, en particular, en el sistema de inyección que se puede adaptar a todas las máquinas de proyección térmicas ya presentes en la industria; en la naturaleza de la solución sol-gel; y en la elección de las condiciones de plasma para la obtención de un revestimiento nanoestructurado que presente las propiedades de las partículas proyectadas.

Un dispositivo de revestimiento de una superficie de un sustrato que se puede utilizar para la puesta en práctica del procedimiento de la invención comprende:

- 5 - una antorcha de plasma térmico capaz de producir un chorro de plasma;
- un depósito de gas de plasma;
- un depósito de sol coloidal de nanopartículas;
- 10 - un dispositivo de fijación y de desplazamiento del sustrato con respecto a la antorcha de plasma;
- un sistema de inyección que une, por una parte, el depósito de sol coloidal y, por otra parte, un inyector cuyo extremo está microperforado con un orificio para la inyección del sol coloidal dentro del chorro de plasma generado por la antorcha de plasma; y
- 15 - un mano-reductor que permite ajustar la presión en el interior del depósito.

De manera ventajosa, la antorcha de plasma es capaz de producir un chorro de plasma con una temperatura de entre 5.000 K y 15.000 K. De manera ventajosa, la antorcha de plasma es capaz de producir un chorro de plasma con una viscosidad de entre  $10^{-4}$  y  $5 \times 10^{-4}$  kg/m.s. De manera ventajosa, la antorcha de plasma es una antorcha de plasma de arco. Se han dado con anterioridad algunos ejemplos de gas de plasma, los depósitos de estos gases están disponibles en el comercio. Las razones de estas elecciones ventajosas se exponen a continuación.

De manera ventajosa, el dispositivo que se puede utilizar para la puesta en práctica del procedimiento de la invención comprende varios depósitos que contienen respectivamente varios soles cargados con nanopartículas, los soles siendo diferentes los unos de los otros por su composición y/o diámetro y/o concentración. El dispositivo puede comprender, además, un depósito de limpieza que contiene una solución para la limpieza de la tubería y del inyector. De este modo, la tubería y el inyector se pueden limpiar entre cada aplicación del procedimiento.

Los depósitos pueden estar conectados a una red de aire comprimido por medio de unas tuberías y a una fuente de gas de compresión, por ejemplo de aire comprimido. Uno o varios mano-reductor(es) permite (n) ajustar la presión en el interior del o de los depósito(s), por lo general a una presión inferior a  $2 \times 10^6$  Pa (20 bares). En este caso, por efecto de la presión, el líquido se dirige hasta el inyector, o los inyectores si hay varios, por unas tuberías y a continuación sale del inyector, por ejemplo en forma de un chorro de líquido que se fragmenta mecánicamente en forma de grandes gotas, de preferencia con un diámetro calibrado, de media dos veces superiores al diámetro del orificio circular de salida. También se puede utilizar una bomba. El caudal y la cantidad de movimiento del sol a la salida del inyector dependen, en particular:

- 40 - de la presión dentro del depósito utilizado y/o de la bomba;
- de las características de las dimensiones del orificio de salida (diámetro y profundidad); y
- de las propiedades reológicas del sol.

El inyector permite inyectar el sol dentro del plasma. De preferencia se hace de modo que el sol inyectado se fragmente mecánicamente en la salida del inyector en forma de gotas tal y como se ha indicado con anterioridad. El orificio del inyector puede ser de cualquier forma que permita inyectar el sol coloidal dentro del chorro de plasma, de preferencia en las condiciones ya mencionadas. De maneja ventajosa, el orificio es circular. De manera ventajosa, el orificio del inyector tiene un diámetro de entre 10 y 500  $\mu\text{m}$ . El dispositivo puede estar dotado de varios inyectores, por ejemplo según las cantidades de sol que hay que inyectar.

De acuerdo con un modo particular de realización del dispositivo que se puede utilizar para la puesta en práctica del procedimiento de la invención, la inclinación del inyector con respecto al eje longitudinal del chorro de plasma puede variar entre 20 y 160°. De manera ventajosa también, el inyector se puede desplazar en el sentido longitudinal del chorro de plasma. Estos desplazamientos se indican de forma esquemática en la figura 2 que se anexa. De este modo, se puede orientar la inyección del sol coloidal dentro del chorro de plasma. Esta orientación permite optimizar la inyección del sol coloidal y, por lo tanto, la formación del revestimiento que se proyecta sobre la superficie del sustrato.

La línea de inyección del sol puede estar termostáticamente regulada de tal modo que controle y eventualmente modifique la temperatura del sol inyectado. Este control de la temperatura y esta modificación se pueden realizar al nivel de las tuberías y/o al nivel de los depósitos.

El dispositivo puede comprender un dispositivo de fijación y de desplazamiento del sustrato con respecto a la antorcha de plasma. Este dispositivo puede consistir en unas pinzas o en un sistema equivalente que permite sujetar (fijar) el sustrato y mantenerlo durante la proyección de plasma en una posición seleccionada, y en un dispositivo

que permite desplazar en rotación y en traslación la superficie del sustrato frente al chorro de plasma y en el sentido longitudinal del chorro de plasma. De este modo, se puede optimizar la posición de la superficie que hay que revestir, con respecto al chorro de plasma, para obtener un revestimiento homogéneo.

5 Se puede realizar una inyección directa gracias a un sistema de inyección bien adaptado, por ejemplo utilizando el dispositivo que se ha descrito con anterioridad, de una suspensión estable de nanopartículas, solución denominada "sol" ya que es el resultado de la síntesis de un coloide mediante el procedimiento sol-gel que implica la hidrólisis condensación de precursores metálicos (sales o alcóxidos) que permiten una estabilización y una dispersión fáciles de partículas en su medio de crecimiento.

10 Las ventajas principales de la presente invención con respecto a los procedimientos de la técnica anterior son:

- la conservación del tamaño y de la distribución granulométrica de las nanopartículas;

15 - la conservación del estado cristalino del material proyectado;

- la conservación de la estequiometría inicial y del estado de homogeneidad;

20 - el control de la porosidad de la película;

- el acceso a unos espesores de revestimientos submicrónicos sin ninguna dificultad, al contrario que en el procedimiento de proyección térmica clásico de la técnica anterior;

25 - la obtención de un excelente e inhabitual rendimiento ponderal de proyección térmica limitando las pérdidas de material, es decir una relación de masa depositada/masa proyectada, superior a un 80 % en peso;

- la reducción de las temperaturas a las que se ven sometidos los materiales proyectados, que permiten de este modo el uso de composiciones térmicamente sensibles;

30 - la posibilidad, hoy en día inédita, de realizar unos depósitos sobre soportes de cualquier naturaleza y de cualquier rugosidad como el vidrio o unas obleas de silicio pulido espejo (sobre estas últimas la muy baja rugosidad de superficie de los sustratos impedía la adherencia de los revestimientos);

35 - la capacidad de realización mediante proyección térmica de revestimientos con una composición SiO<sub>2</sub>, composición hasta la actualidad inaccesible para los procedimientos clásicos; y

- la obtención de revestimientos mecánicamente resistentes y adherentes.

40 La presente invención encuentra aplicaciones en todos los campos técnicos en los que es necesario obtener un revestimiento nanoestructurado, ya que permite la fabricación de un revestimiento de este tipo de excelente calidad en términos de finura, de homogeneidad, de espesor y de tamaño de las partículas. A título de ejemplos no exhaustivos, la presente invención se puede utilizar en las siguientes aplicaciones:

45 • El revestimiento de metales y de óxidos para hacerlos resistentes a la corrosión. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en el documento [8] para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

50 • El depósito de revestimientos compuestos resistentes a la abrasión. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en los documentos [8], [9], [10] y el ejemplo 2 de más abajo para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

55 • El depósito de revestimientos resistentes a altas temperaturas, como los depósitos de materiales refractarios y de revestimientos compuestos. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en los documentos [8], [9], [10] y el ejemplo 2 de más abajo para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

60 • El depósito de revestimientos que intervienen en las interacciones de superficies en movimiento relativo (tribología), como los revestimientos compuestos resistentes a la abrasión y/o lubricantes. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en el documento [10] para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

• El depósito de revestimientos que intervienen en la conversión y el almacenamiento de energía, tales como:

65 - Los revestimientos que intervienen en la conversión fototérmica de la energía solar. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en el ejemplo 2 de más abajo para la puesta en práctica del

procedimiento de la invención.

5 - Los revestimientos en forma de apilamientos de materiales activos, por ejemplo para los electrodos y los electrolitos, por ejemplo para una pila de combustible con óxido sólido, los generadores electroquímicos, por ejemplo las baterías de plomo, las baterías de ión litio, los supercondensadores, etc. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en los documentos [8] y [17] para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

10 • Los revestimientos que intervienen en las reacciones de catálisis, por ejemplo para la fabricación de catalizadores soportados para la descontaminación de los gases, la combustión o la síntesis. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en el documento [8] y el ejemplo 2 de más abajo para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

15 • El depósito de revestimientos que intervienen como micro reactores químicos o biológicos. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un sol coloidal como los que se describen en el documento [10] para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

20 • El depósito de revestimientos sobre sistemas micro-electromecánicos (MEMS) o micro-opto-electromecánicos (MOEMS), por ejemplo en los campos del automóvil, de las telecomunicaciones, de la astronomía, de la aviónica, y los dispositivos de análisis biológico y médico.

25 La presente invención también se refiere, por lo tanto, a un dispositivo óptico y/o electrónico que comprende un revestimiento nanoestructurado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención, es decir, que presenta las características físicas y químicas de los revestimientos que se obtienen mediante el procedimiento de la invención.

30 La presente invención también se refiere, por lo tanto, a una pila de combustible que comprende un revestimiento nanoestructurado que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención, es decir, que presenta las características físicas y químicas de los revestimientos que se obtienen mediante el procedimiento de la invención.

La presente invención también se refiere, por lo tanto, a una barrera térmica que comprende un revestimiento que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención, es decir, que presenta las características físicas y químicas de los revestimientos que se obtienen mediante el procedimiento de la invención.

35 Se podrán observar otras características y ventajas de la invención con la lectura de los siguientes ejemplos, que se dan a título ilustrativo y no excluyente en referencia a los dibujos que se anexan.

#### Breve descripción de los dibujos

40 - La figura 1 presenta un esquema simplificado de una parte del dispositivo para la aplicación del procedimiento de la invención que permite inyectar el sol coloidal de nanopartículas dentro de un chorro de plasma.

45 - La figura 2 presenta un esquema simplificado de un modo de inyección del sol coloidal de nanopartículas dentro de un chorro de plasma con una representación esquemática de la antorcha de plasma.

- La figura 3 representa un diagrama de difracción de rayos X sobre polvo de circonio.

50 - La figura 4 presenta dos fotografías que se obtienen mediante microscopía electrónica por transmisión sobre un sol de circonio.

- La figura 5 es un gráfico de comparación mediante difracción de rayos X de la estructura cristalina de un revestimiento depositado mediante el procedimiento de la presente invención y del sol de nanopartículas de  $ZrO_2$  de partida.

55 - Las figuras 6a y 6b presentan unas fotografías tomadas mediante microscopía electrónica por transmisión del depósito de circonio: a. en la superficie del depósito de circonio, y b. en sección transversal.

#### Ejemplos

60 Ejemplo 1: procedimiento de la invención y revestimiento que se obtiene a partir de un sol de circonio

Se inyecta un sol acuoso de circonio ( $ZrO_2$ ) al 10 % dentro de un plasma de arco soplado de argón-hidrógeno (un 75 % en volumen de Ar).

65 El montaje experimental que ha permitido realizar los depósitos nanoestructurados de circonio se representa en las figuras 1 y 2. Está formado:

- por una antorcha de plasma (3) de corriente continua Sulzer-Metco F4 VB (marca comercial), provista de un ánodo con un diámetro interno de 6 mm;

- por un sistema de inyección de líquido que se describe en la figura 1; y

5 - por un dispositivo (9) que permite fijar y desplazar el sustrato que hay que revestir con respecto a la antorcha a una distancia dada (figura 2).

10 En lo que se refiere al sistema de inyección, comprende un depósito (R) que contiene el sol coloidal (7) y un depósito de limpieza (N), que contiene un líquido para la limpieza (L) del inyector y de la tubería (v). También comprende unas tuberías (v) que permiten dirigir los líquidos desde los depósitos hacia el inyector (I), unos manómetros (m) que permiten ajustar la presión dentro de los depósitos (presión  $< 2 \times 10^6$  Pa). El conjunto está conectado a un gas de compresión (G), aquí aire, que permite crear dentro de las tuberías una red de aire comprimido. Por efecto de la presión, el líquido se dirige hasta el inyector.

15 En lo que se refiere a la inyección de líquido, el diámetro del orificio de salida (t) del inyector (I) es de  $150 \mu\text{m}$  y la presión dentro del depósito (R) que contiene el sol es de 0,4 MPa, lo que implica un caudal de líquido de 20 ml/min y una velocidad de 16 m/s. El sol sale del inyector en forma de un chorro de líquido que se fragmenta mecánicamente en forma de grandes gotas con un diámetro calibrado que va desde  $2 \mu\text{m}$  a 1 mm, de media dos veces superior al diámetro del orificio circular de salida. El inyector (figura 2) puede estar inclinado con respecto al eje del chorro de plasma entre  $20^\circ$  y  $160^\circ$ . En las pruebas, se ha utilizado una inclinación de  $90^\circ$ .

20 En lo que se refiere al sol inicial, se obtiene de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento [8]. En este sol, las partículas de circonio se cristalizan en dos fases, una monoclinica ( $\text{ZrO}_2$  m) y la otra cuadrática ( $\text{ZrO}_2$  c) más minoritaria, tal y como lo muestra el diagrama de difracción de rayos X que se presenta la figura 3 ("1" = intensidad).

25 El diámetro medio de las cristalitas, observado mediante microscopía electrónica por transmisión, es aproximadamente de 9 nm tal y como lo muestran las fotografías de la figura 4 (véase el ejemplo 2 a continuación).

30 Los depósitos de circonio resultantes de la proyección de plasma se obtienen a 70 mm de la intersección entre el chorro de líquido y el chorro de plasma. Se han probado diferentes tipos de sustratos para revestirlos: láminas de aluminio, láminas de silicio ("obleas") o láminas de vidrio.

35 La velocidad de depósito era de  $0,3 \mu\text{m}$  en cada pasada de la antorcha delante del sustrato.

Según la duración de la proyección, el espesor de los depósitos obtenidos estaba comprendido entre  $4 \mu\text{m}$  y  $100 \mu\text{m}$ .

40 La figura 5 es un gráfico de comparación mediante difracción de rayos X ("1" = intensidad) de la estructura cristalina de un revestimiento depositado mediante el procedimiento de la presente invención (dp) y del sol de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  de partida (Sol).

45 De manera habitual en la proyección de plasma, el circonio proyectado se encuentra dentro del depósito en la forma cuadrática, con una pequeña cantidad de monoclinica que corresponde a las partículas no fundidas o parcialmente fundidas, sea cual sea la fase inicial. Aquí, la estructura y la proporción de las fases cristalinas presentes en el depósito son prácticamente las mismas que las del sol de partida:

- un 61 % de monoclinica y un 39 % de cuadrática al inicio; y

50 - un 65 % de monoclinica y un 35 % de cuadrática en el revestimiento obtenido.

El tamaño de los cristales en el revestimiento (depósito) está comprendido entre 10 y 20 nm; está próximo al de las partículas del sol de partida.

55 Las observaciones mediante microscopía electrónica por transmisión (MET) de la interfaz entre el sustrato de silicio y el depósito (corte transversal) muestran una buena adherencia de las partículas de circonio sobre la superficie pulida espejo.

60 Además, el estado de la superficie del sustrato no interviene en la adherencia del depósito de plasma.

### Ejemplo 2

65 El sol de circonio del ejemplo 1, que presenta unas propiedades específicas de la presente invención (dispersión y estabilización), se proyecta dentro de un chorro de plasma tal y como se ha descrito en el ejemplo 1.

Este sol de circonio está formado por nanopartículas cristalizadas en fase monoclinica y en fase cuadrática. Se ha realizado una distribución de tamaño a partir de clichés de microscopía electrónica por transmisión (MET) del sol de circonio. El diámetro medio de las partículas de circonio es de 9 nm. La fotografía de la derecha en la figura 4 que se anexa presenta una fotografía tomada mediante microscopía electrónica por transmisión sobre este sol de circonio utilizado. La línea de abajo a la izquierda indica la escala del cliché. Esta línea representa 10 nm en la fotografía.

El depósito realizado mediante la proyección de plasma de dicho sol de acuerdo con el procedimiento de la invención está formado, según el análisis mediante microscopía por transmisión (MET) realizado de superficie y de espesor, por nanopartículas de circonio con una morfología similar a las del sol de partida y con un diámetro medio de 10 nm. Estas medidas se pueden deducir a partir de las figuras 6a y 6b que se anexan. La línea de abajo a la derecha de estos clichés indica la escala del cliché. Esta línea representa 100 nm en la fotografía de arriba (figura 6a) y 50 nm en la fotografía de abajo (figura 6b).

No se produce, por lo tanto, ninguna modificación química de las partículas que se proyectan gracias al procedimiento de la presente invención.

Se compara un análisis mediante la difracción de rayos X de las partículas del sol de circonio de partida (sol) (líneas discontinuas) con el del depósito que se obtiene mediante la proyección de plasma de este mismo sol de circonio (dp) (línea continua). Este análisis se representa en la figura 5 que se anexa (abscisas: intensidad; ordenadas:  $\theta$ ). El tamaño de las cristalitas y la distribución de las fases cristalinas se han determinado mediante la resolución de los diagramas de rayos X de acuerdo con el método Rietveld.

El sol de circonio, así como el depósito de circonio resultante de este sol presentan unas cristalitas con un diámetro idéntico y cristalizadas de acuerdo con las mismas dos fases monoclinica y cuadrática. La siguiente tabla reúne la distribución en % de estas fases cristalinas presente en el sol de circonio y el depósito de circonio, así como su tamaño.

| Materiales                | Distribución de las fases cristalinas |            | Tamaños de las cristalitas |            |
|---------------------------|---------------------------------------|------------|----------------------------|------------|
|                           | Monoclinica                           | Cuadrática | Monoclinica                | Cuadrática |
| Sol ZrO <sub>2</sub>      | 65 %                                  | 35 %       | 11,8 nm                    | 8,9 nm     |
| Depósito ZrO <sub>2</sub> | 61 %                                  | 39 %       | 12 nm                      | 8,9 nm     |

Estos resultados demuestran que en efecto el tamaño y la proporción de las nanopartículas cristalizadas en fase monoclinica y en fase cuadrática son, de forma general, las mismas en el sol de partida y el depósito proyectado. Esta especificidad innovadora de conservación de las propiedades intrínsecas del sol en el depósito de plasma es el resultado del empleo, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, de una suspensión coloidal dispersada y estabilizada que no evoluciona durante la proyección térmica.

### 35 Ejemplo 3: preparación de un sol de nanopartículas

Este ejemplo ilustra uno de los numerosos modos de preparación de un sol de nanopartículas que se puede utilizar para poner en práctica la presente invención.

40 Se prepara una solución coloidal de óxido de titanio TiO<sub>2</sub> añadiendo gota a gota una solución de tetra-isopropóxido de titanio (0,5 g) disuelto en 7,85 g de isopropanol en 100 ml de una solución de ácido clorhídrico diluido (pH = 1,5) con una fuerte agitación. La mezcla que se obtiene se mantiene en agitación magnética durante 12 horas.

45 Las observaciones mediante microscopía electrónica por transmisión muestran un diámetro medio de los coloides aproximadamente de 10 nm. El diagrama de rayos X es característico del óxido de titanio en forma anatasa.

El pH de este sol es aproximadamente de 2 y la concentración másica en TiO<sub>2</sub> se lleva al 10 % mediante destilación (100 °C), 10<sup>5</sup> Pa).

50 Antes de ser utilizada en el procedimiento de la invención, la solución coloidal de nanopartículas se puede filtrar, por ejemplo a 0,45  $\mu$ m.

### Referencias bibliográficas

55 [1] US-A-5.032.568, Lau y otros, 1991.

[2] US-A-4.982.067, Marantz y otros, 1991.

[3] US-A-5.413.821, Ellis y otros, 1995.

- [4] US-A-5.609.921, Gitzhofer y otros, 1997.
- [5] US-A-6.447.848, Chow y otros, 2002.
- 5 [6] WO-A-97/18341, Kear y otros, 1997.
- [7] Rao N. P., Lee H. J., Hansen D. J., Heberlein J. V. R., Mc Murry P. H., Girshick S. L., "Nanostructured Materials production by Hypersonic Plasma Particle Deposition", *Nanostructured Materials*, 1997, 9, págs. 129-132.
- 10 [8] FR-A-2.707.763 (CEA), H. Floch & P. Belleville, "Matériau composite à indice de réfraction élevé, procédé de fabrication de ce matériau composite et matériau optiquement actif comprenant ce matériau composite".
- [9] FR-A-2.682.486 (CEA), H. Floch & M. Berger, "Miroir diélectrique interférentiel et procédé de fabrication d'un tel miroir".
- 15 [10] FR-A-2.703.791 (CEA), P. Belleville & H. Floch, "Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l'abrasion".
- [11] Fievet, F., *Polyol process. Fine particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth*, 2000, 92: págs. 460-496.
- 20 [12] W. Stöber, A. Fink & E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 1968, págs. 62-69.
- [13] "Functional Hybrid Materials", P. Gómez-Romero & C. Sánchez, Wiley-VCH Publishers, 2004.
- 25 [14] "Plasmas thermiques", Production et applications, P. Fauchais, *Techniques de l'ingénieur, traité génie électrique*, D2820-1 à D2820-25.
- [15] "Characterizations of LPPS processes under various spray conditions for potential applications", A. Refke, G. Barbezat, J.L. Dorier, M. Gindrat, C. Hollenstein, *Proc. Of International Thermal Spray Conference 2003*, Orlando, Florida, USA, 5-8 de mayo de 2003.
- 30 [16] "New applications and new product qualities by radiofrequency plasma spraying", R. Henne, V. Borck, M. Müller, R. Ruckdäsch, G. Schiller, *Proc. of Tagungsband Proceedings, United Thermal Spray Conference*, Düsseldorf, 17-19 de marzo de 1999.
- 35 [17] Somiya S., Yoshimura M., Nakai Z., Hishinuma K., Kumati T., "Hydrothermal processing of ultrafine single crystal zirconia and hafnia powders with homogeneous dopants", *Advances in ceramics*, 21, 1987, págs. 43-55.

## REIVINDICACIONES

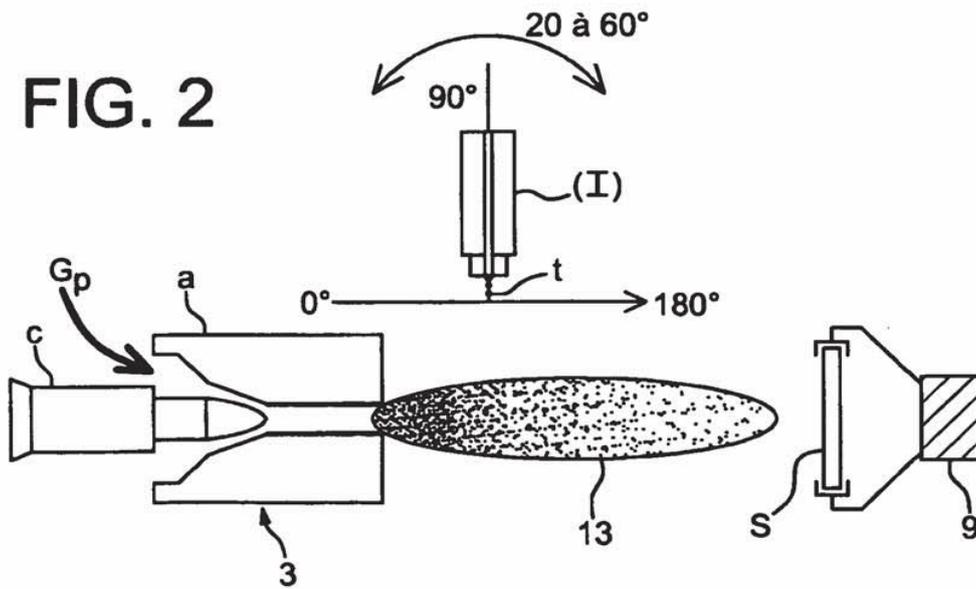
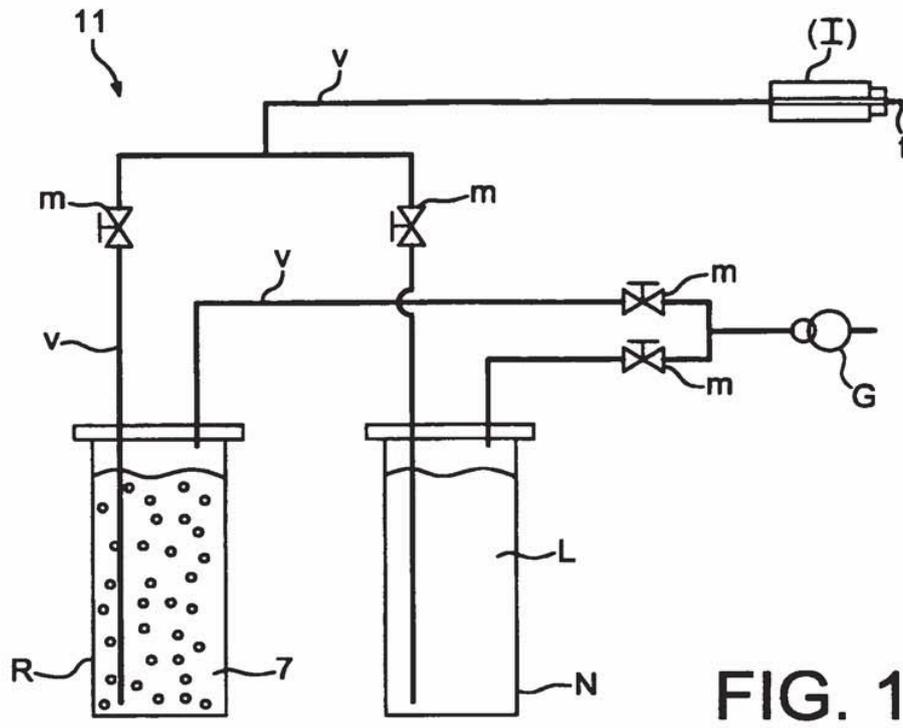
1. Procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato mediante unas nanopartículas, que se caracteriza porque comprende una inyección de un sol coloidal en el que dichas nanopartículas se dispersan y estabilizan, dentro de un chorro de plasma térmico que las proyecta sobre dicha superficie; porque dichas nanopartículas son unas nanopartículas de un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (PbZr)TiO<sub>3</sub>, (BaSr)TiO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> o de una combinación de estos óxidos mediante el dopaje de las partículas o mediante su mezcla; y porque dichas nanopartículas se han estabilizado directamente en el disolvente que se ha utilizado durante su síntesis, o se han peptizado con posterioridad a su síntesis.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 y 100 nm.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sol se prepara mediante la precipitación en un medio acuoso o mediante la síntesis sol-gel en un medio orgánico a partir de un precursor de nanopartículas.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el precursor de nanopartículas se selecciona dentro del grupo que comprende una sal de metaloide, una sal de metal, un alcóxido metálico o una mezcla de estos.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el metal o metaloide de la sal o del alcóxido metálico precursor de nanopartículas se selecciona dentro del grupo que comprende el silicio, el titanio, el circonio, el hafnio, el aluminio, el tantalio, el niobio, el cerio, el níquel, el hierro, el zinc, el cromo, el magnesio, el cobalto, el vanadio, el bario, el estroncio, el estaño, el escandio, el indio, el plomo, el itrio, el tungsteno, el manganeso, el oro, la plata, el platino, el paladio, el níquel, el cobre, el cobalto, el rutenio, el rodio, el europio y las demás tierras raras.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sol es un sol mixto.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sol comprende, además, unas nanopartículas metálicas de un metal seleccionado dentro del grupo que comprende el oro, la plata, el platino, el paladio, el níquel, el rutenio o el rodio, o una mezcla de diferentes nanopartículas metálicas formadas por estos metales.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sol comprende, además, unas moléculas orgánicas.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las moléculas orgánicas son unas moléculas de estabilización de las nanopartículas en el sol y/o de las moléculas que funcionalizan las nanopartículas.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sol coloidal se inyecta dentro del chorro de plasma en forma de gotas.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el chorro de plasma es un chorro de plasma de arco.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el plasma es tal que provoca una fusión parcial de las nanopartículas inyectadas.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el plasma que forma el chorro tiene una temperatura de entre 5.000 K y 15.000 K.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el plasma que forma el chorro tiene una viscosidad de entre 10<sup>-4</sup> y 5 x 10<sup>-4</sup> kg/m.s.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el chorro de plasma se genera a partir de un gas de plasma seleccionado dentro del grupo que comprende Ar, H<sub>2</sub>, He y N<sub>2</sub>.
16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento es un revestimiento nanoestructurado.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el revestimiento tiene un espesor de entre 0,1 y 50 μm.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, en el que el revestimiento está formado por granos con un tamaño inferior al micrón o del orden del micrón.
19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que dicho sustrato está

formado por un material orgánico, inorgánico o mixto.

20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el revestimiento nanoestructurado forma parte de un dispositivo óptico y/o electrónico.

5 21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el revestimiento nanoestructurado forma parte de una pila de combustible.

10 22. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el revestimiento forma parte de una barrera térmica.



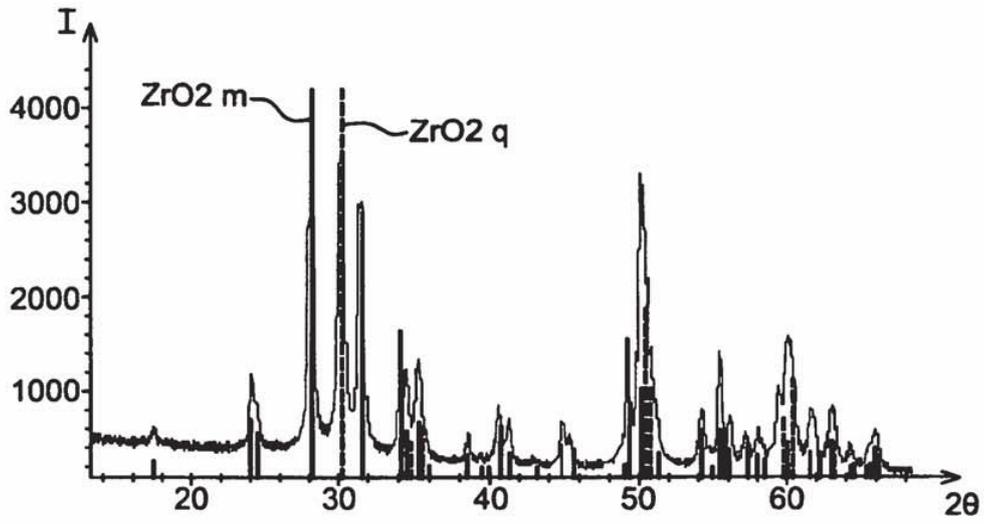


FIG. 3

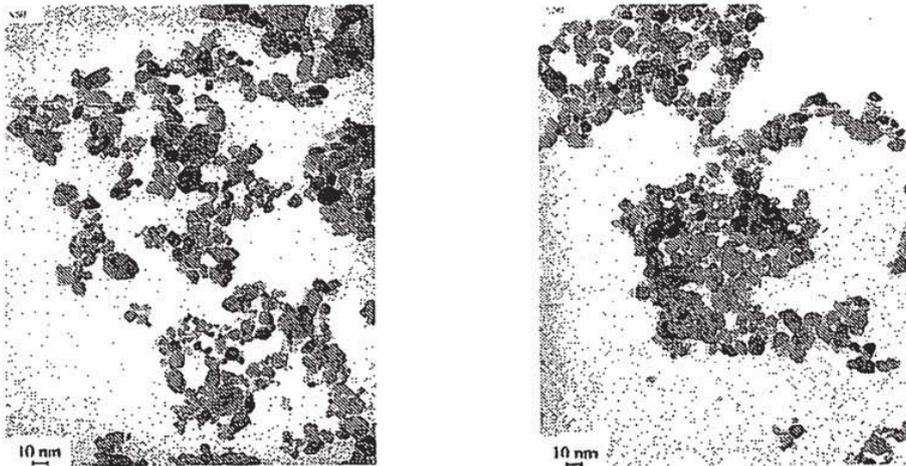


FIG. 4

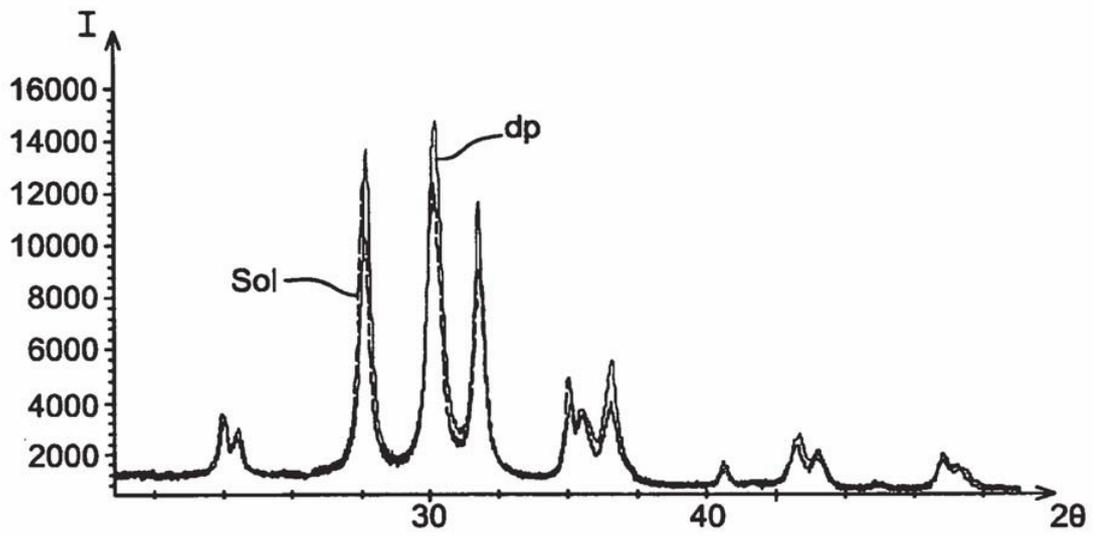


FIG. 5

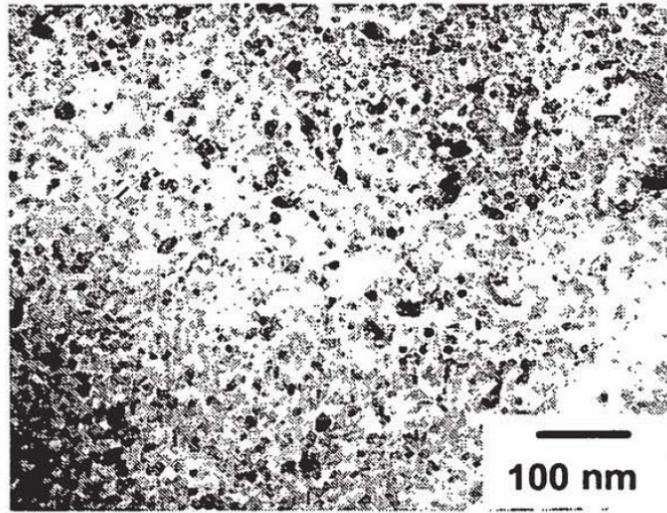


FIG. 6a

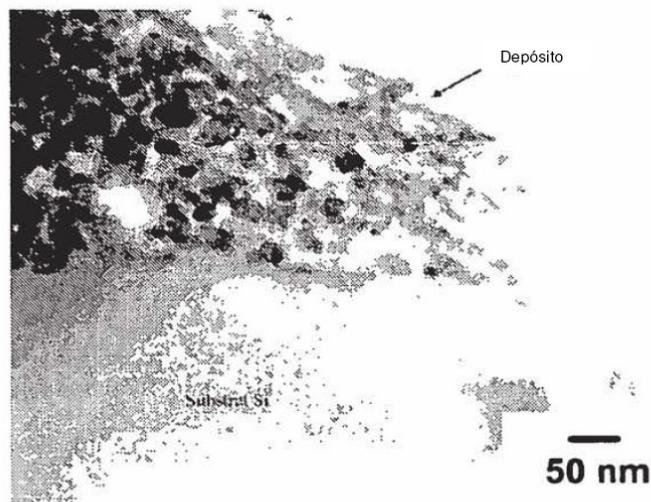


FIG. 6b