

La pyrolyse laser

Une méthode souple de production de nanopoudres

Nathalie Herlin-Boime, Yann Leconte, Dominique Porterat, Cécile Reynaud et Olivier Sublemontier

Résumé La pyrolyse laser est une méthode efficace de synthèse de particules (silicium, oxydes pour la catalyse...) de tailles nanométriques. L'appareillage est schématisé et la synthèse illustrée.

Mots-clés Laser CO₂, réaction en flux, particules nanométriques, silicium, oxydes catalytiques.

Abstract **Laser pyrolysis: a versatile method to produce nanopowder**

Laser pyrolysis is an efficient and versatile method to perform the synthesis of nanoparticles (silicon, oxides for catalysis...). The device is schematized and some examples of synthesis are given.

Keywords CO₂ laser, flow reaction, nanometric particles, silicon, catalytic oxides.

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de particules de taille nanométrique. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules se forment.

Cette méthode permet de synthétiser des quantités significatives de produit (100 g/heure pour SiC à l'échelle laboratoire et plus d'un kg/heure à l'échelle pilote).

Comment ça marche ?

La pyrolyse laser est classée dans les techniques physiques de synthèse de nanoparticules à partir de la phase gazeuse. Elle a été initiée aux États-Unis en 1981 [1] et introduite en France, au CEA, deux ans plus tard [2]. Elle repose sur l'interaction entre un précurseur gazeux ou liquide et l'émission d'un laser CO₂ et nécessite donc une résonance entre le spectre d'émission du laser et le spectre d'absorption d'au moins un des réactifs. Le transfert d'énergie s'effectue par l'excitation des niveaux vibrationnels des molécules qui absorbent l'énergie laser. Le milieu est le plus souvent à une pression proche de la pression atmosphérique, les collisions permettent donc de transmettre rapidement l'énergie des molécules excitées par le laser à l'ensemble du milieu réactionnel qui est ainsi très rapidement thermalisé. Un réacteur typique est schématisé en figure 1. Les précurseurs sont dissociés, une flamme incandescente (figure 1a) apparaît dans laquelle des nanoparticules se forment puis subissent un effet de trempe en sortie de flamme. Les particules sont ensuite collectées sur des barrières filtrantes (figure 1b). La figure 1c présente l'exemple de nanoparticules de silicium.

Les principaux avantages de ce procédé sont :

- réaction en flux : la réaction a lieu dans un espace confiné par un gaz neutre et donc sans interaction avec les parois, la pureté chimique des produits est alors limitée essentiellement par la pureté des réactifs ;
- vitesse de trempe rapide ;
- faible taille (couramment 10 à 50 nm) avec le plus souvent une distribution de taille étroite ;
- bonne homogénéité physique et chimique des produits ;
- grande souplesse d'utilisation qui permet de varier dans une large gamme la composition chimique, la taille, la cristallinité... des produits obtenus.

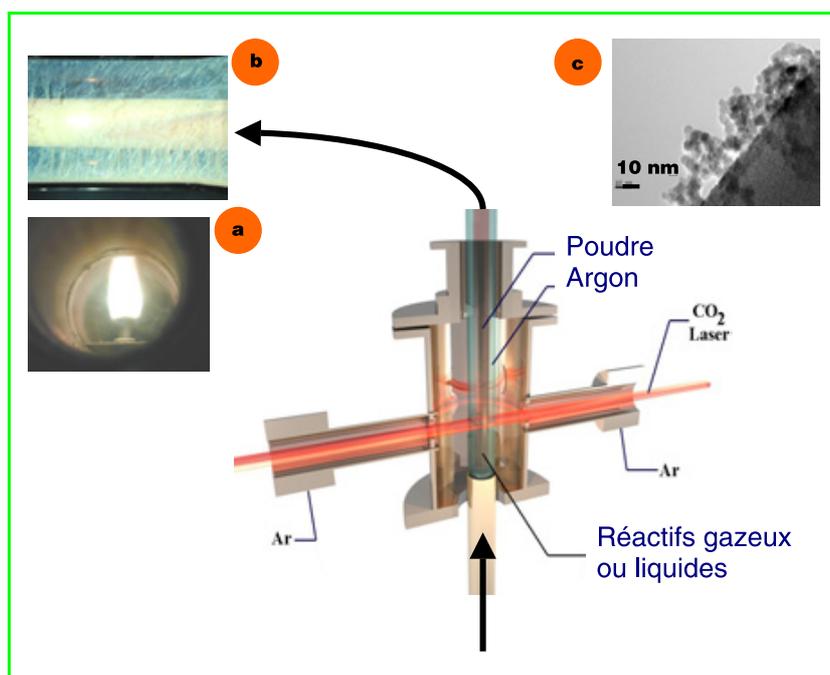


Figure 1 - Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser.

(a) : flamme de réaction ; (b) : nanoparticules en cours d'accumulation sur un filtre ; (c) : images de microscopie à transmission de nanoparticules.

Que fabrique t'on et pourquoi ?

Les principaux paramètres expérimentaux sont la nature des réactifs, la puissance laser et le débit des réactifs. La température de la flamme augmente lorsque la puissance laser augmente et l'on obtient ainsi des produits avec une structure mieux organisée. Le débit des réactifs permet de faire varier le temps de séjour dans le faisceau laser, donc la durée de réaction et la taille des particules produites. En changeant la nature chimique des précurseurs, on contrôle la composition des particules. Historiquement, cette méthode a été beaucoup utilisée pour la synthèse de nanoparticules à base de silicium (Si, SiC, SiCN, SiCNAlY, SiCO, TiSiCO, Si₃N₄...). Plus récemment, plusieurs équipes se sont intéressées à la diversification des produits obtenus (TiC, TiO₂, ZrC, fullerènes, suies carbonées...), ainsi qu'à la synthèse de nanocomposites métal/support (par exemple Fe₂O₃/C, Fe₂O₃/SiO₂, Pt/TiO₂) [3]. Deux exemples illustrant les nouveaux développements vers les plus faibles tailles et les nouvelles compositions chimiques sont présentés ci-dessous.

Exemple 1 : nanoparticules photoluminescentes de silicium

Les efforts pour diminuer la taille des nanoparticules sont motivés par l'apparition d'effets spécifiques à l'échelle nanométrique. Ainsi dans le cas du silicium, les effets de confinement quantique conduisent à l'apparition d'une photoluminescence intense pouvant aller de l'infrarouge au rouge lorsque la taille des nanocristaux devient inférieure à la dizaine de nanomètres. Cette propriété ainsi que la possibilité de synthétiser de tels cristaux par pyrolyse laser sont connus depuis plusieurs années, mais les quantités étaient très faibles et ceci a freiné le développement d'applications. Par un contrôle amélioré des conditions de synthèse, nous avons pu obtenir en quantités pondérables (de l'ordre du gramme) des nanocristaux de silicium de taille inférieure à 10 nm (figure 1c). La figure 2 montre un exemple de diagramme de rayons X obtenu sur des nanocristaux de silicium et la distribution de taille déduite de ce diagramme par une analyse statistique (type Monte Carlo). On voit que la majeure partie des cristaux se situe dans la gamme 10 nm. Sous éclairage ultraviolet, ces nanocristaux émettent dans l'infrarouge ; lorsque la taille est réduite à 5 nm par exemple, l'émission est décalée vers le rouge. Chimiquement, ces nanocristaux ne présentent pas de problème de biocompatibilité et des applications sont en cours d'étude comme traceur ou marqueur dans le domaine du vivant.

Exemple 2 : nanoparticules oxydes pour la catalyse

Les nanoparticules ont un rapport surface sur volume élevé qui les rend particulièrement intéressantes pour des applications en catalyse. Dans le cadre d'études sur la

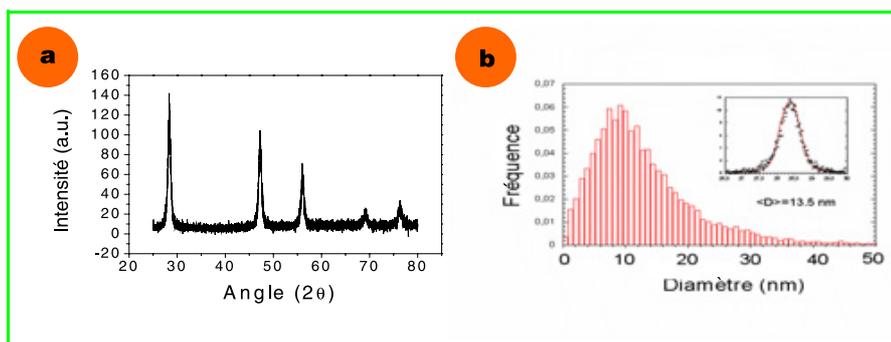


Figure 2 - (a) diagramme de diffraction de rayons X sur des nanocristaux de silicium ; (b) distribution de taille des nanocristaux.

recherche de catalyseurs aux propriétés améliorées pour les applications en traitement de l'air (destruction des composés organiques volatils, COV), l'activité catalytique de nanoparticules TiO₂/Pt synthétisées par pyrolyse laser a été évaluée en utilisant le méthanol comme molécule modèle de polluant.

Les nanoparticules TiO₂/Pt synthétisées par pyrolyse laser en une seule étape sont plus actives pour la destruction du méthanol que des nanoparticules TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser puis imprégnées de Pt par une voie chimique : la moitié du méthanol est dissociée à 45 °C dans le premier cas, et à 65 °C dans le second. Ces deux catalyseurs sont plus efficaces qu'une référence classique de laboratoire.

Références

- [1] Cannon R., Danforth S.C., Flint J.H., Haggerty J.S., Marra R.M., Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions, I- process description and modelling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, p. 324.
- [2] a) Cauchetier M., Croix O., Luce M., Michon M., Paris S., Tistchenko S., Laser synthesis of ultrafine powders, *Ceramics-International*, **1987**, 13, p. 13 ; b) Cauchetier M., Synthesis of ultrafine powders by laser, *Le Vide-les-Couches-Minces*, vol. 43, n° 243, août-oct. **1988**, p. 501.
- [3] a) Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V., Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, p. 15942 ; b) Lacour F., Guillois O., Portier X., Perez H., Herlin N., Reynaud C., Laser pyrolysis synthesis and characterization of luminescent silicon nanocrystals, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2007**, 38(1-2), p. 67 ; c) Maskrot H., Leconte Y., Herlin-Boime N., Reynaud C., Guelou E., Pinard L., Valange S., Barrault J., Gervais M., Synthesis of nanostructured catalysts by laser pyrolysis, *Catalysis Today*, **2006**, 116, p. 6.



Nathalie Herlin-Boime

est ingénier au CEA-Saclay dans le Service des Photons, Atomes et Molécules* et anime l'équipe Pyrolyse laser au sein du groupe Edifices nanométriques.

Yann Leconte et **Olivier Sublemontier** sont chercheurs et **Dominique Porterat** est technicien, en charge de la sécurité, dans le groupe Edifices Nanométriques*, dont **Cécile Reynaud** est responsable.

* CEA Saclay, DSM/DRECAM/SPAM, 91191 Gif-sur-Yvette.
Courriel : nathalie.herlin@cea.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !