

La pyrolyse laser, une méthode industrielle de production de nanoparticules



Date de création : 2010

Implantation : Rambouillet

Secteur d'activité : production de nanopoudres métallurgiques et céramiques

Technologie : pyrolyse laser

Fondateurs : Cyril Nadeau et François Ténégal

Financement, subventions, crédits : Concours mondial de l'innovation, ANR, EIT Raw Materials

Produits : nanopoudres de silicium et de carbure de silicium

Une ambition : devenir le leader des nanopoudres hautes performances à base de silicium

• www.nanomakers.fr

Des poudres nanométriques... pas seulement

Nanomakers est une startup qui conçoit, produit et commercialise en quantités industrielles des poudres nanométriques brevetées à base de silicium : nanosilicium, nanocarbure de silicium. Ces nanopoudres améliorent de manière disruptive les performances mécaniques de nombreux matériaux (élastomères, alliages métalliques, poudres pour la fabrication additive) ou la stabilité des batteries Li-ion hautes capacités. Grâce à sa technologie d'origine développée au CEA (pyrolyse laser) et à son innovation permanente, Nanomakers fournit ses nanopoudres pour développer des batteries Li-ion hautes performances (mise sur le marché en 2019). Elle vend également ses nanopoudres à tous les acteurs mondiaux des joints pour la production de semi-conducteurs. Ces activités sont soutenues par six familles de brevets Nanomakers. Plus de 99 % des livraisons sont réalisées hors Europe (Amérique du Nord et Asie), avec un chiffre d'affaires multiplié par dix depuis 2014. Le procédé de production de nanoparticules par pyrolyse laser a été développé en 1981 au MIT (États-Unis) puis pendant vingt-cinq ans au CEA Saclay (échelle laboratoire puis pilote). Nanomakers a ensuite à la fois amélioré le procédé et développé de nouveaux produits obtenus par cette technologie.

La pyrolyse laser, l'atout

La pyrolyse laser est une technologie de synthèse de nanoparticules « bottom-up » qui permet d'obtenir des particules de tailles très contrôlées à partir de précurseurs gazeux.

Le principe repose sur l'interaction entre un laser infrarouge et un flux de gaz. L'utilisation d'un laser CO₂ dont la longueur d'onde dans le domaine infrarouge permet d'exciter certaines liaisons chimiques jusqu'à les rompre et former des particules élémentaires (figure 1).

Le précurseur le plus courant est le silane (SiH₄) qui absorbe l'énergie du laser CO₂ à la longueur d'onde de 10 600 nm et se décompose en particules de silicium et de dihydrogène. Le processus réactionnel génère de la chaleur qui est à l'origine d'une flamme de rayonnement des particules (figure 2).

De par sa conception, la maîtrise du flux de gaz réactifs permet un contrôle précis de la croissance cristalline et *in fine* de la taille des particules. Cette technique est donc flexible et les tailles de particules peuvent être ajustées de quelques nanomètres (« quantum dots ») à 100 nm avec une distribution de taille de particule très étroite.

Un succès français

Le principe de la pyrolyse laser a été démontré expérimentalement pour la première fois en 1981 dans un laboratoire du MIT (MA, E.-U.) en formant des nanoparticules de silicium à partir de silane [1].

Dès 1983, des travaux du CEA ont porté à la fois sur la compréhension des mécanismes et sur la diversification des produits fabricables par pyrolyse laser à partir de précurseurs gazeux ou en aérosols [2]. Dans les années 2000, plusieurs unités pilotes ont été installées en France (au CEA), en Californie et aux Pays-Bas. Au CEA, une technologie permettant de multiplier la capacité de production par dix a été développée. Suite à ces travaux, la startup a été fondée en 2010 avec l'appui du CEA et a poursuivi le développement de cette technologie et des applications. Les taux de production ont été quadruplés par rapport à l'unité pilote du CEA. De nouveaux produits ont été obtenus, notamment en revêtant les particules d'une

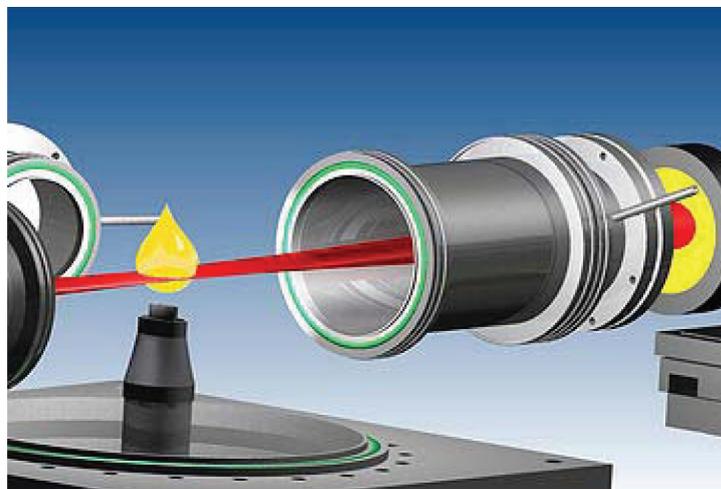


Figure 1 - Principe de la pyrolyse laser : interaction entre un laser et un flux de gaz, générant une flamme.



Figure 2 - Flamme de la pyrolyse laser.

couche d'un autre élément directement dans le réacteur de pyrolyse : Si enrobé carbone ($\text{Si}\Omega\text{C}$) ou SiC enrobé aluminium ($\text{SiC}\Omega\text{Al}$). Des procédés de manipulation, de dispersion et de compaction de la poudre ont aussi été développés afin de faciliter l'utilisation de ces produits. Nanomakers porte en effet une attention particulière à la sécurité avec une stratégie zéro contact et une approche « safe by design », les risques liés aux nanomatériaux étant encore mal évalués. Elle est actuellement le seul industriel au monde à utiliser la pyrolyse laser.

Développer une gamme de produits...

Le type de précurseur utilisé détermine le type de particules alors que les paramètres du procédé déterminent leur taille et leur cristallinité.

Les précurseurs les plus communs sont les gaz et parmi eux, le silane qui permet de produire des nanoparticules de silicium. D'autres nanoparticules peuvent être synthétisées en ajoutant un second gaz : SiC, Si_3N_4 , SiC_xN_y , SiCNAlY, SiCO... D'autres types de composés peuvent être obtenus à partir de précurseurs gazeux BN, B_4C , composés carbonés ou d'aérosols, permettant l'obtention d'une grande variété de particules contenant du titane, du zirconium, de l'aluminium, du fer, du platine : TiB_2 , ZrC, ZrB_2 , TiO_2 , TiC, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , WC [3].

Les derniers développements permettent de fabriquer des composés cœur/coquille grâce à l'utilisation d'un second flux de gaz juste après la zone d'interaction entre le premier réactif et le laser (figure 3). Cette couche peut être faite via l'utilisation d'un second étage de pyrolyse laser (procédé CEA) [4], ou en injectant le second élément juste après le laser dans la zone la plus chaude (procédé Nanomakers breveté).

...pour des applications variées

L'exemple des joints élastomères

Le carbure de silicium produit par pyrolyse laser a une distribution granulométrique très étroite qui est facilement contrôlable, un niveau très bas d'impuretés métalliques et une composition chimique très pure, ce qui en fait un produit reconnu de meilleure qualité que les matériaux produits par d'autres techniques [5]. La pyrolyse laser permet de le produire à l'échelle industrielle (jusqu'à des centaines de tonnes/an).

Les nanomatériaux sont bien connus pour l'amélioration des propriétés mécaniques de matériaux, en empêchant notamment la propagation des contraintes au niveau nanométrique. Ce n'est généralement pas la seule propriété recherchée. Le carbure de silicium de Nanomakers est notamment utilisé dans les joints élastomères hautes performances dans les équipements de gravure de l'industrie des semi-conducteurs. En effet, outre le renfort mécanique, il est très stable chimiquement, résistant aux plasmas, aux températures élevées et exempt d'impuretés métalliques gênantes. Cette combinaison unique de propriétés permet d'augmenter la durée de vie des joints dans des environnements très exigeants.

Les batteries Li-ion

Le procédé Nanomakers permet de produire des particules de silicium avec un revêtement carboné pour les anodes des batteries Li-ion. Le silicium nanométrique permet d'augmenter dix fois la capacité de stockage des anodes de batteries Li-ion par rapport aux matériaux actuels. Le revêtement carboné des particules améliore la mise en œuvre de ce type de poudre tout en maintenant une capacité énergétique élevée lors des cycles de charge/décharge des batteries. Une optimisation des caractéristiques de la poudre (taille, teneur en carbone) a permis la mise au point d'un produit très performant dont l'utilisation à grande échelle est en cours de validation (figure 4).

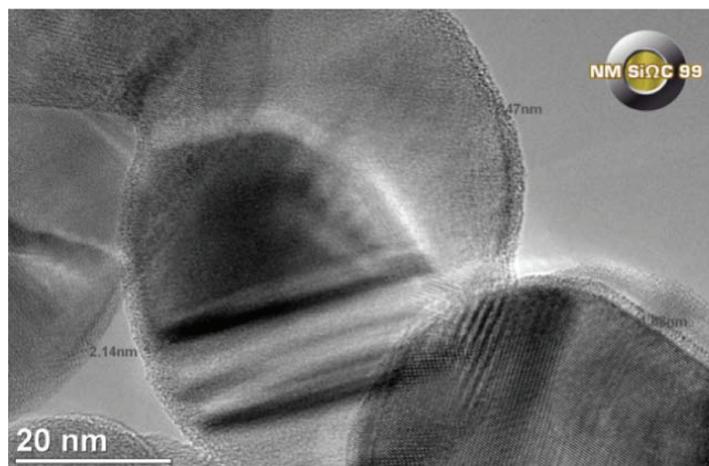


Figure 3 - Images MET-HR de nanoparticules de silicium avec leur revêtement carboné (NM99-SiΩC-40). La structure cristalline du cœur en silicium et le revêtement sont visibles.

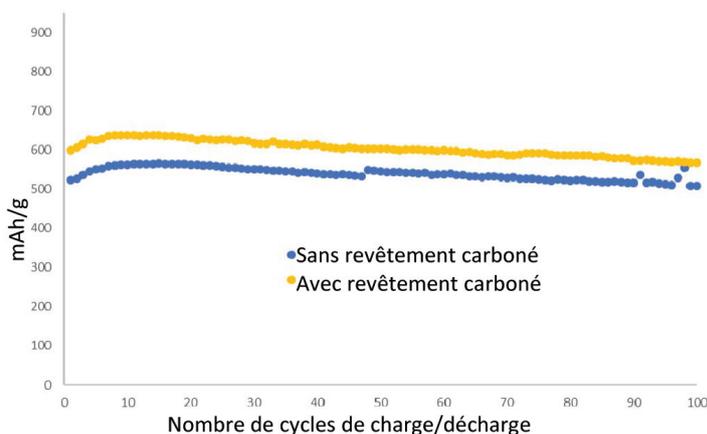


Figure 4 - Évolution de la capacité de rétention d'anodes contenant la même quantité de poudre, avec et sans revêtement carboné (CCCV 10 mV, CC, 1 V, C/5 (premier cycle à C/20)), montrant la meilleure capacité de stockage énergétique des matériaux à base de silicium recouvert de carbone (vs ceux non recouverts).

Nanomakers ambitionne d'être le premier fournisseur de silicium pour les batteries Li-ion sur un marché qui va fortement augmenter dans les années à venir, lié principalement aux équipements électriques nomades et aux véhicules électriques.

[5] Shimoda K., Koyanagi T., Surface properties and dispersion behaviors of SiC nanopowders, *Colloids Surf. A*, **2014**, 463, p. 93.

[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 modeling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, p. 324.

[2] Cauchetier M., Croix O., Luce M., Michon M., Paris S., Tistchenko S., Laser synthesis of ultrafine powders, *Ceramics Int.*, **1987**, 3, p. 13.

[3] Herlin-Boime N., Mayne-L'Hermite M., Reynaud C., Synthesis of covalent nanoparticles by CO₂ laser, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S. Nalwa (ed.), American Scientific Publishers, **2004**, vol. 10, p. 301-326.

[4] Sourice J. et al., One-step synthesis of Si@C nanoparticles by laser pyrolysis: high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(12), p. 6637.

Yohan OUDART,
responsable R & D de Nanomakers.
Jean-François PERRIN,
président de Nanomakers.

* 1 rue de Clairefontaine, 78120 Rambouillet.
Courriels : youdart@nanomakers.fr ; jfperrin@nanomakers.fr

**"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !**

Analytical and Bioanalytical Chemistry

the language of science

WILEY-VCH

Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Batteries & Supercaps
- Chemistry - A European Journal
- ChemBioChem
- ChemPlusChem
- ChemCatChem
- ChemistrySelect
- ChemElectroChem
- ChemSusChem
- ChemMedChem
- ChemistryOPEN
- ChemPhotoChem
- ChemViews
- ChemPhysChem

L'Actualité Chimique

Société Chimique de France

**Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications**