

La pyrolyse laser, une méthode industrielle de production de nanoparticules

Jean-François Perrin est ancien élève de l'École Centrale de Paris et docteur-ingénieur de l'université de Bordeaux. Il est président-directeur général de Nanomakers¹, une startup qui développe et produit des nanomatériaux.

1 Nanomakers et la production de nanoparticules par pyrolyse² laser

1.1. L'histoire de Nanomakers

Nanomakers conçoit, fabrique et vend des nanoparticules sphériques à base de silicium.

La recherche qui a conduit à la mise au point de la technique de fabrication a commencé en 1985 au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) (*Figure 1*), qui visait des applications à la fabrication des crayons³ de combustibles des centrales nucléaires.

1. www.nanomakers.fr

2. Pyrolyse : décomposition chimique d'un composé par une augmentation importante de sa température. Cette opération est réalisée en l'absence d'oxygène de façon à éviter la combustion et l'oxydation. Elle ne produit donc pas de flamme.

3. Crayon de combustibles des centrales nucléaires : tube en métal dans lequel est stocké le combustible des réacteurs nucléaires, le dioxyde d'uranium. Ces crayons sont bouchés aux deux extrémités et pressurisés à l'hélium.

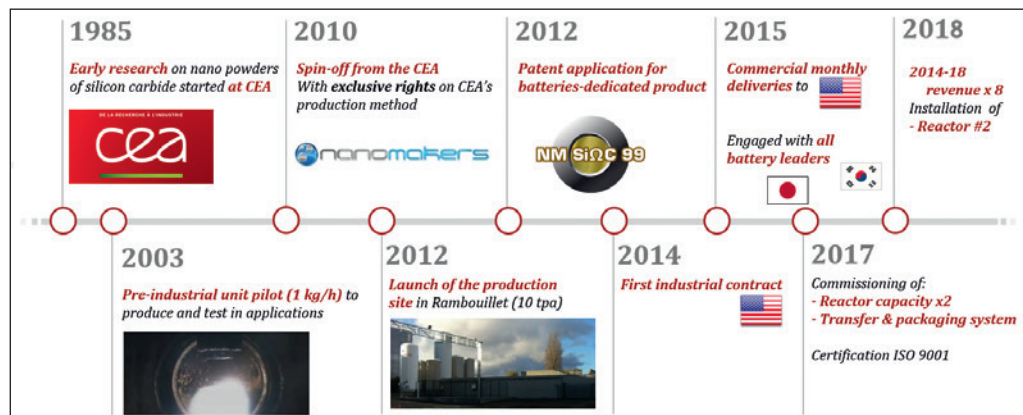


Figure 1

L'histoire de la startup Nanomakers et des nanotechnologies qui y sont développées.

En 2003, le CEA démarre son pilote, en 2010 la société Nanomakers est créée, en 2012 elle construit son premier réacteur, commence à fabriquer des échantillons et les vend aux partenaires, qui sont les futurs clients. Ce sont des grands noms de la chimie des matériaux, étrangers à 99 % et surtout japonais. Un des produits de Nanomakers est le silicium enrobé de carbone, très intéressant pour la réalisation des batteries.

En 2014 est signé le premier contrat avec une entreprise américaine, et les livraisons commerciales démarrent en 2015. La première application concernait le renfort des joints des réacteurs de gravure de circuits électroniques. La gravure met en effet en jeu le conditionnement des réactifs sous forme de plasma très agressifs. Cela est nécessité par les propriétés du silicium et demande un renfort thermique adéquat, fourni par le carbure de silicium.

En 2017, après un tour du monde des fabricants de batteries, le développement industriel est mis en œuvre

pour faire face aux augmentations de quantités à produire présentes et futures : la capacité du réacteur est doublée, et le process de fabrication optimisé.

Parmi les caractéristiques du procédé, citons la politique « zéro contact », par laquelle on assure un confinement absolu des poudres à travers toute leur histoire, depuis nos opérateurs à ceux des clients, ceux du transporteur ainsi qu'avec l'environnement. Des EPI⁴ très stricts assurent à la fois la protection des salariés et la diminution de la pénibilité du travail, tout en augmentant la productivité et la disponibilité de l'équipement industriel de production des poudres. L'entreprise obtient la certification ISO 9001⁵ en 2018, année où le chiffre d'affaires est de huit fois celui de 2014, et où

4. EPI : équipement de protection individuelle. Exemples : gants, blouses, lunettes de protections...

5. Norme ISO 9001 : cette norme définit des exigences pour la mise en place d'un système de management de la qualité pour les organismes souhaitant améliorer en permanence la satisfaction de leurs clients et fournir des produits et services conformes.

LES BREVETS DE NANOMAKERS

Au départ la technologie a été développée par le CEA, et Nanomakers en a une licence exclusive. Après la fondation de l'entreprise, celle-ci a développé ses propres brevets (**Figure 2**) en interne – les deux premiers brevets pour les produits :

- le premier concerne les nanoparticules pour batteries ;
- le deuxième concerne le renforcement des métaux.

Plus tard, d'autres brevets ont été pris : sur les technologies de manipulation (en fait la conception d'appareils qui servent à assurer le confinement des nanopoudres une fois produites, pour leur transport et leur utilisation dans des conditions d'étanchéité complètes) sur le renforcement des polymères par le carbure de silicium.

Patent Title	Grant dates	Filing dates
"Method for producing multilayer submicron particles by laser pyrolysis" : coated particles (Si ₃ N ₄)	juin 2015 (France)	Juillet 2012 (France) Juillet 2013 (PCT)
"Submicron particles containing aluminium" : SiC _{0.5} Al		Nov. 2013 (France) Nov. 2014 (PCT)
"Method for producing a polymer based material"		Sep. 2015 (France)
"Valve and sealed container for submicron particles, and method for using same" : Safe Containers and NanoAirlock valves	sept. 2016 (Japan)	Nov. 2011 (PCT) Nov. 2012 (France)
"Suspension system for sub micron particles in a liquid, and method for using same" : Safe Containers external pump system		Février 2013 (France)

Figure 2

Les brevets déposés par Nanomakers, qui montrent la forte innovation de la startup depuis sa création.

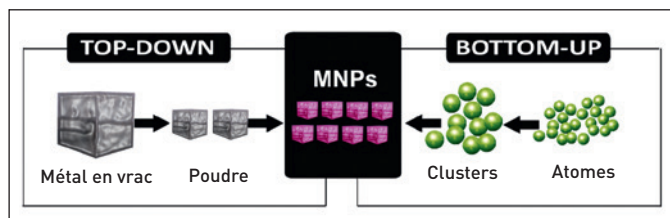


Figure 3

Deux méthodes de fabrication de nanoparticules : top-down : division d'un volume important de métal jusqu'à obtention des nanoparticules ; bottom-up : construction des nanoparticules à partir d'atomes.

démarré l'installation du deuxième réacteur qui commence à produire début 2019.

1.2. La fabrication de nanoparticules par pyrolyse laser

Le procédé de fabrication employé est du type

« bottom-up », puisqu'il part des atomes (**Figures 3 et 4**), et utilise la pyrolyse laser (**Encart : « Les brevets de Nanomakers »**).

Le principe de la pyrolyse laser (**Encart : « L'histoire de la pyrolyse laser »**) est schématisé sur la **Figure 5**. Le réacteur est alimenté par

Figure 4

Production en fonction du temps de différents produits appartenant au domaine des nanomatériaux.

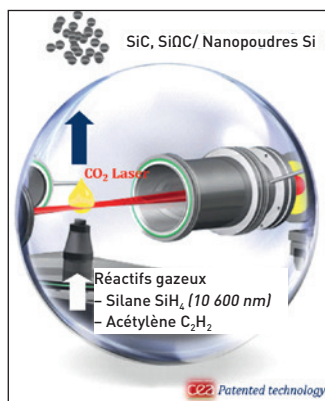
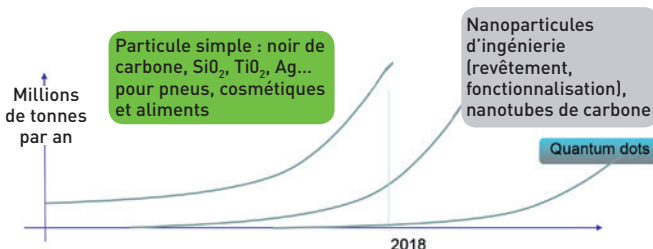


Figure 5

Principe de fonctionnement de la pyrolyse laser, permettant l'obtention d'atomes à partir de gaz de molécules.

un flux de « gaz de procédé » constitué de molécules gazeuses (en pratique des hydrures) qui contiennent, selon l'objectif, du silicium ou du carbone. Le flux est traversé par la lumière d'un laser qui vient rompre les molécules, laissant d'un côté l'hydrogène qui s'élimine, et de l'autre les atomes de silicium et de carbone qui se combinent de différentes manières pour former soit du carbure de silicium, soit du silicium pur, soit du silicium enrobé carbone (Figure 5) selon les conditions du gaz de procédé. Après la rupture des molécules, la matière solide s'agrège et croît sous forme de cristaux.

Au point souhaité, on arrête (on « quenche »⁶) la réaction de croissance des cristaux pour contrôler de manière très stricte la taille des particules. Ce contrôle est un des avantages fondamentaux du procédé. Cela permet l'obtention de particules de tailles très homogènes (distribution très étroite), et éventuellement très petites. Les

L'HISTOIRE DE LA PYROLYSE LASER

Au départ la pyrolyse laser était régie par un brevet du MIT qui date de 1981. De cette période, il restait jusqu'il y a peu une unité pilote en Californie, qui a été rachetée par des Japonais qui, ensuite, ont demandé à Nanomakers de leur vendre la licence de son procédé. Une autre a été fournie à un laboratoire au Pays-Bas. Le procédé est donc relativement peu diffusé et Nanomakers est le seul à posséder une unité industrielle.

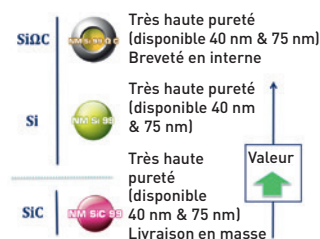


Figure 6

Échelle présentant les différents produits vendus par Nanomakers classés selon leur valeur marchande.

procédés sont nominalement réglés sur 35-40 ou 75 nm.

Les produits fabriqués par Nanomakers sont les suivants (Figure 6) :

- le carbure de silicium, utilisé pour le renforcement mécanique ;
- le silicium ou le silicium enrobé carbone utilisé pour les applications aux batteries. On peut l'avoir sous différentes formes, soit sous forme de poudre libre (sortie

6. Quencher : quencher une réaction chimique signifie l'arrêter à l'aide d'une espèce chimique, appelée désactivateur ou quencher (extincteur en anglais).



Figure 7

Les différentes formes d'utilisation des produits vendus par Nanomakers.

de réacteur) avec une densité apparente⁷ faible et une pulvérulence très élevée, formant donc une poudre très légère. Il peut aussi être mis sous forme de poudre compactée, ce qui augmente sa densité apparente d'environ un facteur dix et diminue beaucoup la pulvérulence (par deux ou trois ordres de grandeur) permettant des conditions de manipulation beaucoup plus sûres pour les opérateurs. Accessoirement les volumes plus faibles engendrent aussi des coûts de transport plus faibles. Enfin pour certaines applications particulières, on

7. Densité apparente : souvent utilisé pour caractériser les poudres ou les sables, le calcul de la densité apparente prend en compte non seulement le volume occupé par les grains mais également le volume des interstices entre les grains. La densité apparente est donc inférieure à la densité réelle.

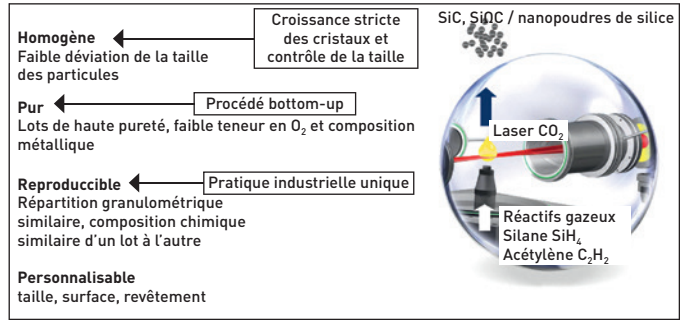


Figure 8

Principe de fonctionnement de la pyrolyse laser, cette dernière permettant l'obtention d'atomes à partir de gaz de molécules.

peut travailler dans les suspensions (Figure 7).

Pour résumer, les avantages du procédé de synthèse par pyrolyse laser sont les suivants :

- l'homogénéité de la taille grâce à un contrôle très strict de la croissance du cristal ;
- une grande pureté chimique du produit. C'est une conséquence du procédé « bottom-up », puisqu'on y contrôle strictement les réactifs de départ ;
- une très grande stabilité du produit. Une fois trouvée la recette de la pyrolyse laser (Figure 8) adaptée à l'objectif – ce qui n'est pas simple –, il est par contre aisé de la reproduire. En trois ans Nanomakers a livré un lot chaque mois à la compagnie ST⁸, sans avoir à rejeter un seul lot.

8. ST : STMicroelectronics (souvent appelée simplement ST) est une société internationale d'origine française et italienne, qui développe, fabrique et commercialise des puces électroniques (semi-conducteurs). Elle est l'un des tous premiers acteurs mondiaux du secteur économique de la production de semi-conducteurs. Voir le **Chapitre de D. Lévy** dans cet ouvrage *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies* (EDP Sciences, 2019)

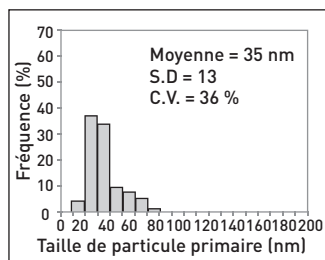


Figure 9

Proportion de particules en fonction de leur taille, démontrant l'homogénéité de la taille des nanoparticules.

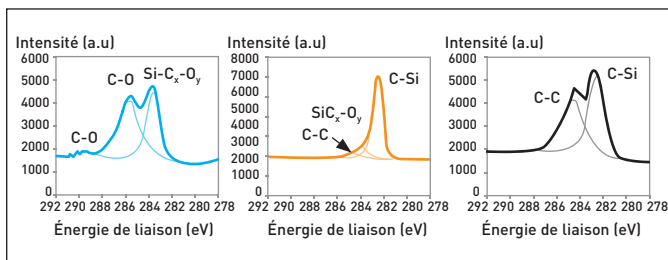


Figure 10

Ensemble de trois spectres identifiant les différents composants de nanopoudres SiC, qui a pour but de montrer la grande pureté du produit Nanomakers.





	 Semi-conducteurs	 Stockage de l'énergie	 Aérospatial	 Automobile	Autres applications	
Produits finaux ciblés	Élastomères pour des joints haute performance	Matériaux d'anode pour batteries lithium-ion	Alliages d'aluminium, poudres nanocomposites pour la fabrication d'additifs		Blindage	Placage
Proposition de valeur ajoutée	Durée de vie des joints plus longue et coût de possession réduit	Densité d'énergie doublée des piles d'anode	Structures et pièces légères		Dispositifs de protection plus légers	Augmentation de la résistance à l'abrasion

Figure 11

Exemples d'applications pour les nanopoudres ainsi que les domaines d'activités concernés et la valeur ajoutée par rapport au produit sans nanopoudres.

Les tests de qualité de nos produits ont été réalisés par des experts japonais (**Figures 9 et 10**), qui les ont comparés à des fabrications américaines ou japonaises, et trouvés meilleurs.

1.3. Applications industrielles

Nanomakers produit depuis 2012 à Rambouillet, avec une capacité de fabrication de poudre (carbure de silicium, silicium enrobé carbone ou silicium pur) de 50 tonnes par an fin 2019; les perspectives sont de tenir des capacités à plus de 200 tonnes par an. Par ailleurs des discussions ont lieu pour mettre en

place des licences dans certains pays d'Asie avec des grands industriels. Des efforts sont faits pour les contrôles qualités, par batch⁹ aujourd'hui puis plus tard en continu, et par l'adoption des technologies du zéro contact et l'équipement des locaux adéquats pour la sécurité maximum.

La **Figure 11** reprend les principales applications :

- on renforce des joints en FFKM, qui sont des élastomères

9. Batch : un réacteur batch (de l'anglais « *batch reactor* ») est un réacteur fermé qui s'inscrit dans un processus discontinu, par opposition aux réacteurs qui travaillent avec des flux continus.

perfluorés¹⁰ utilisés à 80 % dans l'industrie des semi-conducteurs, donc pour les applications à la gravure des wafers¹¹. Les particules de nanocarbure de silicium remplacent le noir de carbone et permettent de meilleures conditions environnementales. Le carbure de silicium est un isolant électrique qui ne pollue pas les circuits qui sont fabriqués dans les réacteurs. Sa taille est compatible avec la taille des circuits électroniques qui est de quelques nanomètres ;

- une deuxième application, préparée pour 2019, concerne le renforcement des anodes ;
- pour la troisième application prévue, on est encore au stade recherche et développement. Il s'agit d'alléger des pièces métalliques, en particulier en aluminium. Cela met en jeu la fabrication d'une poudre nanocomposite « aluminium-nanocarbure de silicium » pour alléger les pièces réalisées en fabrication additive (en impression 3D). La première application de cette catégorie, conduite en particulier avec Zodiac, est dans le domaine aéronautique et spatial ;
- une autre technologie en cours d'études est celle du

frittage¹² de carbure de silicium qui permettra d'utiliser le carbure de silicium à l'état pur et non pas en additif. Ce pourra être pour renforcer la résistance pour des plaques de blindage, ou pour remplacer du carbure de silicium massif qui sert comme gabarit pour la fabrication des semi-conducteurs. Ces applications sont en cours de développement ;

- on peut fabriquer aussi du revêtement. Le nanocarbure de silicium peut ainsi remplacer le chrome VI¹³, une application qui est aussi au stade de la recherche et développement.

2 Première application : des élastomères haute performance

Les premiers partenaires sur le programme « joints » datent de 2009, une période où Nanomakers était encore un laboratoire CEA. Le produit de Nanomakers est le nanocarbure de silicium, qui est ensuite mélangé avec le FFKM pur par des compositeurs. C'est ensuite le travail des fabricants de joints, puis des fabricants de machines – par exemple des machines de gravure – qui les conditionnent et les livrent aux fabricants de semi-conducteurs. Cette suite d'opérations

10. Élastomère perfluoré : caoutchouc synthétique contenant du fluor. Grâce à la présence de fluor, ces élastomères possèdent une excellente résistance à la chaleur, aux produits chimiques, à la flamme et aux intempéries (dioxygène, ozone et lumière).

11. Wafer : disque assez fin de matériau semi-conducteur servant de support à la fabrication de micro-structures par la technique de la gravure.

12. Frittage : opération consistant à chauffer les poudres jusqu'à un début de fusion afin de réaliser une agglomération des produits traités. Cela permet de leur donner une cohésion et une rigidité suffisante sans avoir recours à une fusion complète.

13. Chrome VI : sixième état d'oxydation du chrome. C'est un produit extrêmement toxique utilisé dans des procédés industriels : tannage du cuir, préparation de surface avant peinture, chromage dur...

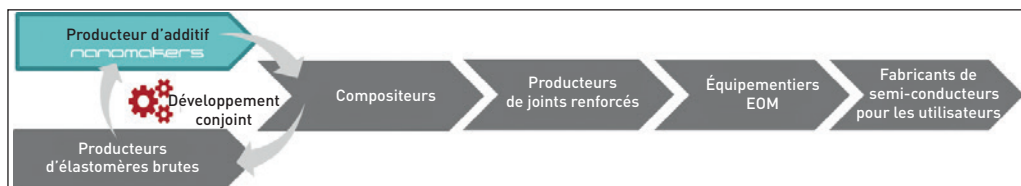
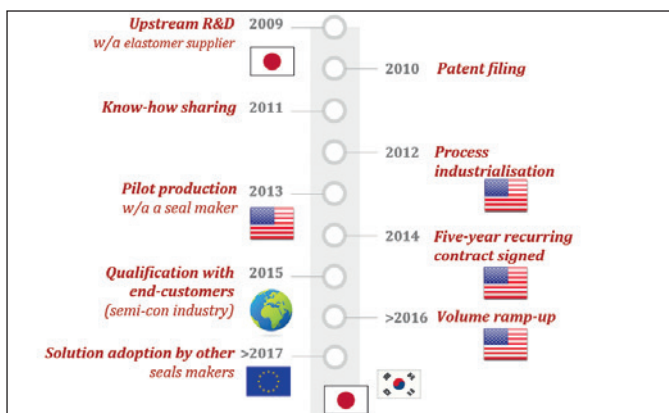


Figure 12

Chaîne de valeur dans laquelle s'inscrit Nanomakers. Ici, l'exemple des joints, de la fabrication à l'utilisation.

Figure 13

Frise chronologique représentant les différentes étapes du processus de développement de la technologie de nano renforcement des fluoroélastomères.



est représentée dans la chaîne de valeur (Figure 12).

À chaque étape, la qualification du produit doit être effectuée, et cela explique le long délai entre le laboratoire et l'utilisation industrielle finale (Figure 13). Il faut noter que pendant cette période, la start-up ne peut vendre à grande échelle, elle perd donc de l'argent et ne peut s'en sortir que grâce à ses actionnaires.

3 Deuxième application : amélioration de la densité énergétique des anodes dans les batteries

3.1. Utilisation du silicium : avantages et problèmes

La densité d'énergie stockée (en Watts.heure par kilo) est un paramètre clé des batteries. La

Figure 14 montre le diagramme de la quantité d'électricité que l'on peut stocker dans un gramme de matériau d'anode. Jusqu'à récemment, le matériau d'anode le plus utilisé dans les piles lithium-ion était le graphite – qui reste d'ailleurs très répandu. Dans les années 2010, on a utilisé les oxydes de silicium qui permettaient un gain d'un facteur trois par rapport au graphite. Cette solution a été retenue pour les voitures Tesla.

Le silicium pur a un potentiel de gain théorique encore beaucoup plus fort, environ dix fois celui du graphite. Mais son utilisation pratique se heurte au phénomène de gonflement qui provient de sa réaction avec le lithium de la batterie. Ce phénomène limite considérablement la durée de vie

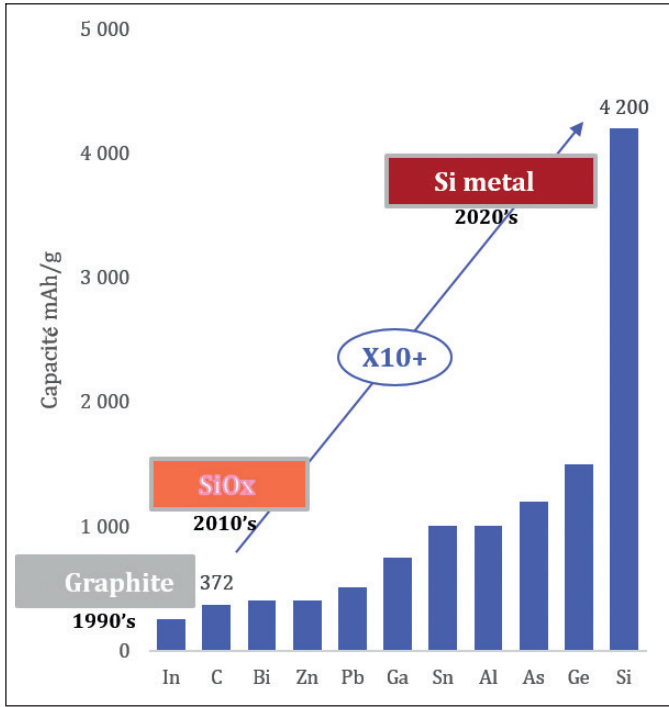


Figure 14

Diagramme représentant la capacité en mAh/g de nombreux éléments chimiques, ainsi que du graphite, du SiOx et du Si métal.

de l'anode et donc l'autonomie de la batterie, car les cycles de gonflement détruisent la tenue mécanique et l'intégrité du silicium qui tombe en poussière. Sous la taille nanométrique (en dessous d'environ 100 nm), les grains de silicium présentent une élasticité qui leur permet d'absorber les ions lithium sans se fracturer.

Un autre phénomène qui vient limiter la durée de vie des électrodes en silicium est l'oxydation du silicium par l'électrolyte liquide de la batterie. Celle-ci empêche la captation des ions lithium par le silicium et donc le fonctionnement de la batterie. Nanomakers fabrique des nanoparticules de silicium enrobées par une couche de carbone (brevet de 2012) qui protège de l'oxydation et rend sa performance et sa durée de vie à l'anode.

3.2. La solution de Nanomakers : le silicium enrobé de carbone

Les particules de silicium enrobé de carbone sont désignées par SiQC. La **Figure 15** montre l'image au microscope de SiQC 40, c'est-à-dire de particules de 40 nm de diamètre.

Pour fabriquer une anode, on conditionne les particules de silicium dans une matrice composite (matériau qui comporte une partie organique) formant des particules de quelques dizaines de microns. Cette technique est rendue possible par l'enrobage carbone autour du silicium qui permet la compatibilité avec la matrice organique.

Aujourd'hui, on ne met dans les anodes que moins de 10 %

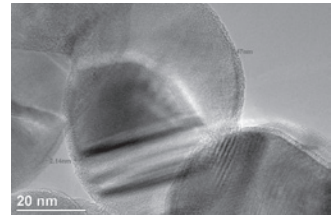


Figure 15

Image obtenue au microscope de nanoparticules de SiQC 40 nano.

Figure 16

Graphique comparant l'évolution de la capacité en mAh/g en fonction du nombre de cycle de charge-décharge de nanoparticules de silicium, pures ou enrobées de carbone.

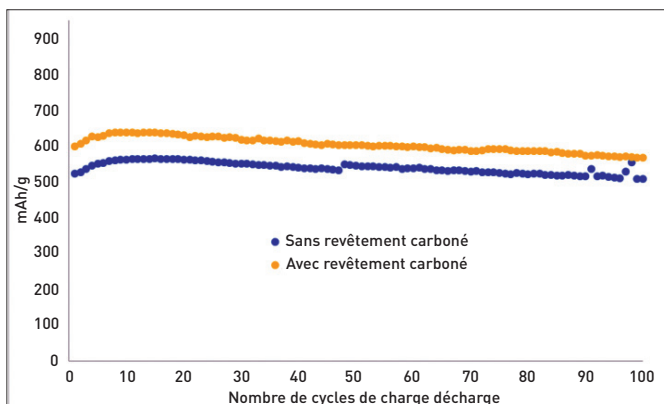
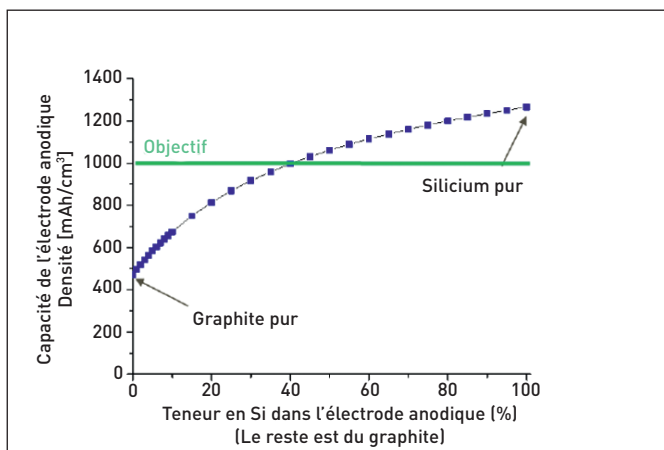


Figure 17

Graphique représentant la capacité de l'anode en mAh/cm³ en fonction de la proportion en silicium dans l'anode, ainsi que l'objectif fixé par BMW (droite verte).



de silicium ; les particules en contenant sont ensuite mélangées à du graphite. L'objectif de monter la quantité de silicium en cours de développement. La **Figure 16** compare les comportements des anodes contenant le silicium avec ou sans enrobage de carbone, par rapport au nombre de cycles charge/décharge de la batterie, jusqu'à 100 cycles. L'enrobage de carbone apporte un gain de 10 %.

3.3. Applications dans le secteur automobile

Le diagramme de la **Figure 17** a été présenté par BMW au

salon de la batterie au Japon en 2018. Il présente la réalité des performances et l'objectif de BMW en termes de capacité de charge de l'anode.

L'objectif de BMW correspond à 40 % de silicium, et une capacité de 1 000 milliampères.heure par gramme pour l'anode. Comme point de comparaison, la Tesla est à 420 milliampères.heure.

Les premières applications de ces batteries seront pour des outillages portatifs et pour des drones. Le bilan montre que le silicium est la voie obligatoire vers les futures voitures électriques.

Le parcours d'une startup

L'aventure de Nanomakers qui vient d'être racontée est un bon prototype pour illustrer le parcours des startups. Il faut une invention au départ, il faut qu'elle soit soutenue par des perspectives d'applications. Il faut que soit établi un couplage entre des partenaires industriels intéressés à exploiter les applications quand elles seront mûres, et un programme de recherche et développement qui travaille à identifier et éliminer les obstacles technologiques et économiques. Ce partenariat doit traiter de la question de la fabrication industrielle future, pour en inventer les technologies et en évaluer les coûts.

Tout cela demande une équipe multi-compétente : sur la science, sur la technologie, sur la recherche et le maintien de partenariats pouvant constituer la future clientèle. Il faut aussi, étape dont on ne peut se passer, convaincre des sponsors, actionnaires, capital risqueurs ou agences publiques de soutenir l'activité pendant les quelques années où elle ne saurait être rentable.

On voit toutes ces étapes se dérouler chez Nanomakers appuyée par des perspectives brillantes de développement puisque l'air du temps est de voir la voiture électrique s'imposer partout.