



# Méthode de caractérisation physico-chimique pour le suivi et la sécurisation des procédés de fabrication des nanoparticules

Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, Michel Attoui, François Tenegal,  
Emeric Frejafon, Olivier Le Bihan

## ► To cite this version:

Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, Michel Attoui, François Tenegal, Emeric Frejafon, et al.. Méthode de caractérisation physico-chimique pour le suivi et la sécurisation des procédés de fabrication des nanoparticules. 23. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2008), Jan 2008, Paris, France. pp.NC, 2008. <ineris-00973280>

**HAL Id: ineris-00973280**

**<https://hal-ineris.ccsd.cnrs.fr/ineris-00973280>**

Submitted on 4 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# METHODE DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE POUR LE SUIVI ET LA SECURISATION DES PROCEDES DE FABRICATION DES NANOPARTICULES

T. Amodeo\* (1), C. Dutouquet (1), M. Attoui (2), F.Ténégal (3), E. Fréjafon (1), O. Le Bihan (1).

(1) INERIS, Direction des Risques Chroniques, Unité Qualité de l'Air, Parc Technologique Alata, 60550 Verneuil En Halatte.  
[tanguy.amodeo@ineris.fr](mailto:tanguy.amodeo@ineris.fr)

(2) Université Paris 12 Val de Marne, 61 avenues du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex.

(3) CEA-Saclay, DEN/DMN/SRMA/LTMEEx, 91191 Gif sur Yvette cedex.

## TITLE:

Chemical and physical detection of manufactured nanoparticles as a tool for risk assessments and process monitoring.

## ABSTRACT:

Since a few years ago, the nanotechnology industry has extended and the nanoparticle production has become very important. Thus the European research program Nanosafe2 has been initialised in order to assess the risk related to this production. Accidental and toxicological risks have been the main topics of interest. Indeed, the small size of these particles generates some confinement and protection issues. Moreover their health impact is poorly characterised.

Our aim is to develop a method that is able to characterise the physical and chemical properties of nanoparticles in air matrix. In order to measure these particle characteristics, we have coupled two methods: the LIBS techniques (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) based on a plasma spectroscopy method and an electrical mobility analysis implying the use of a DMA (Differential Mobility Analyser). The use of both of these techniques allows us to know direct information about the size, the concentration and the chemical composition of particles in air matrix.

Some preliminary studies have been carried out on polydisperse aerosols, then monodisperse aerosols have been analysed, down to sizes around 40 nm. These first results show the ability of this kind of tool for on line nanoparticle chemical characteristic measurements with a limit concentration of a few micrograms per cubic meter.

In addition, an other application is pointed out. The ability of LIBS in monitoring nanoparticle production process has indeed been demonstrated with in situ implementation.

## RESUME:

Depuis quelques années l'industrie des nanotechnologies est en plein essor et la production de nanomatériaux ne cesse de croître. Le travail présenté ici, se situe dans le cadre du projet européen nanosafe2 qui vise à étudier les risques liés à la production des nanoparticules. Les risques toxicologiques et accidentels sont particulièrement visés. En effet, la petite taille de ces particules pose des problèmes de confinement et de protection sur les lieux de production, de plus leur impact sur la santé est mal connu.

Notre objectif est de développer une méthode de caractérisation physico-chimique de ces particules dans l'air et à l'émission. Pour cela nous avons couplé deux méthodes de mesure : la technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) qui est une méthode d'analyse de plasma, et une technique basée sur l'analyse de mobilité électrique à l'aide d'un DMA (Analyseur de Mobilité Electrique). Le couplage de l'analyse de plasma avec un DMA nous permet d'obtenir, respectivement, une information directe sur la composition chimique et sur la taille des particules dans l'air.

La faisabilité de ce couplage a été étudiée dans un premier temps, sur des aérosols polydispersés, puis dans un second temps sur des aérosols monodispersés jusqu'à des tailles de 40 nm. Ces premiers résultats montrent la capacité d'un tel dispositif à mesurer des nanoparticules avec une limite de détection de quelques microgrammes par mètre cube.

De plus, une autre application est mise en avant. La capacité de la technique LIBS à suivre la production d'un procédé de fabrication a été démontrée à l'aide d'expériences in-situ.

## Introduction

Le début du 21<sup>ème</sup> siècle est marqué par l'avènement d'une nouvelle industrie : celle des nanotechnologies. En effet les matériaux structurés à l'échelle nanométrique présentent des propriétés nouvelles et leurs applications sont très variées dans des domaines tels que la chimie, la pharmacie, l'électronique, etc. L'accroissement de ce marché est exponentiel et a doublé ces six dernières années en Europe pour atteindre un montant de 900 millions de dollars en 2005. C'est dans ce cadre que le projet européen Nanosafe a vu le jour ([www.nanosafe.org](http://www.nanosafe.org)). Il regroupe de nombreux organismes de recherche et des entreprises productrices de nanomatériaux. Ce projet vise à étudier les risques liés à la production de nanoparticules. Ces risques sont d'ordre toxicologique (Afsset, 2006) vis à vis de l'exposition du personnel de production, mais également accidentels en cas de fuites. En effet les propriétés physiques des nanoparticules leur permettent de passer les systèmes de filtration et de protection des travailleurs. De plus ces particules sont susceptibles de s'oxyder très rapidement et accentuent les risques d'explosion inhérents à toute poudre en suspension.

Il apparaît donc indispensable de développer un outil capable de connaître l'évolution de la composition physico-chimique des aérosols, sur les chaînes de production que ce soit pour la sécurité ou pour des études toxicologiques. Il apparaît également intéressant qu'un tel dispositif puisse mesurer en temps réel la composition chimique et la taille de l'aérosol. Il semble qu'une connaissance de cette information puisse permettre une meilleure compréhension de l'origine et de l'évolution des nanoparticules dans l'espace et le temps, étant données leurs capacités à diffuser et à s'agglomérer. Dans le cas d'un suivi de procédés industriels, cette information doit nous permettre de repérer les particules manufacturées dans un fond ambiant et d'en suivre l'évolution.

L'industrie des nanoparticules est confrontée à une deuxième problématique qui est celle du suivi de procédé de fabrication de nanopoudres. En effet, la sécurisation des chaînes de production impose le confinement, et la mesure en direct des produits devient difficile. L'outil proposé dans le cadre de ce travail, apparaît adapté à la résolution de cette problématique.

La solution apportée dans ce travail est basée sur le couplage de deux méthodes de mesure : une technique d'analyse chimique par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), et une autre qui caractérise la mobilité électrique de l'aérosol grâce à un DMA (Differential Mobility Analyser). La technique LIBS est une méthode d'analyse basée sur la spectroscopie d'émission de plasma dans les gammes de longueur d'onde visible (200-800 nm). Elle permet une analyse rapide, à distance, de tout type d'éléments qu'ils soient gazeux, solides ou liquides. Cette méthode connaît un succès croissant depuis quelques années avec l'avènement de lasers et de spectroscopes de plus en plus puissants. Plusieurs études (Hahn & Lunden, 2000 ; Cheng, 1999 ; Radziemski, Loree, Cremers & Hoffman, 1983) ont montré la faisabilité d'une analyse chimique en ligne des aérosols à l'aide de la technique LIBS, que ce soit pour de la surveillance de l'air ambiant (Carranza, Fischer, Yoder & Hahn, 2001) ou le contrôle d'émissions industrielles (Hahn, Flower et Henken, 1997). Cette technique peut également être quantitative (Mukherjee, Rai & Zachariah, 2005). Le couplage du LIBS avec un analyseur de mobilité électrique va nous permettre d'obtenir, en plus d'une caractérisation chimique, la composante dimensionnelle des aérosols. Les DMA couplés avec des compteurs de particules (CNC) permettent de connaître la distribution en taille et en nombre des aérosols dans l'air avec une haute résolution jusqu'au nanomètre (Rosser & De La Mora, 2005).

Dans ce travail, nous rappellerons tout d'abord les premiers résultats obtenus par la méthode LIBS en ce qui concerne la mesure en direct des aérosols ultrafins et nanométriques (11). Nous exposerons ensuite les résultats de nouvelles expériences réalisées sur des particules métalliques. Nous parlerons des avantages et des limites de cette méthode. Enfin, nous avancerons l'intérêt de la technique LIBS pour le suivi de procédés de fabrication de nanoparticules, en se basant sur une expérience in situ réalisée sur un procédé de fabrication de nanopoudres de carbure de silice.

## Descriptif expérimental.

### *Le système LIBS.*

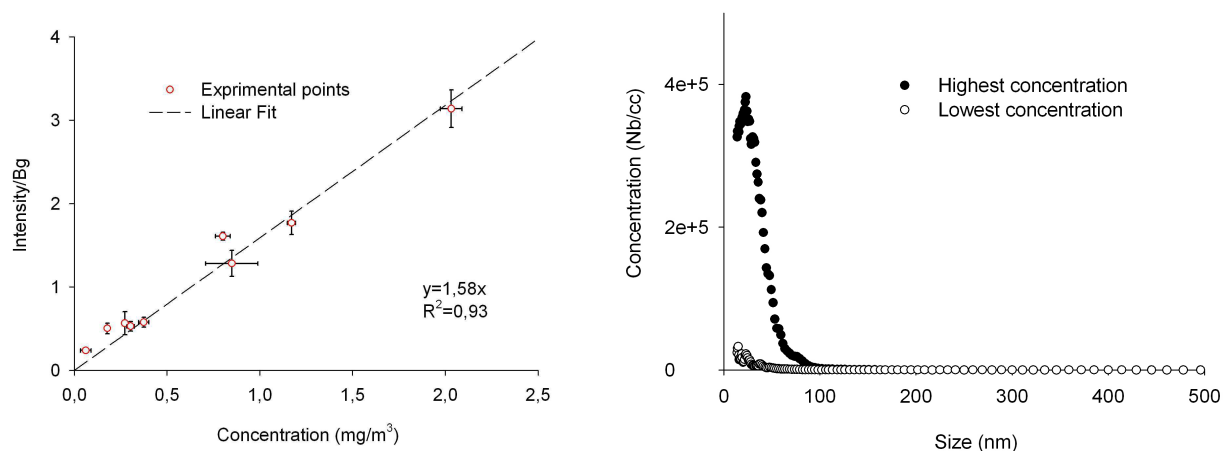
Un plasma est créé dans l'air à l'aide d'un laser Q-switched Nd:YAG délivrant une énergie de 150 mJ par impulsion pour une durée de 5 ns à une longueur d'onde de 1064 nm. Le faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille plan convexe en silice fondu de 35 mm. Le rayonnement du plasma est collecté à 90° avec un télescope de type newton puis envoyé via une fibre dans un spectromètre à échelle couplé à une camera CCD intensifiée (1024x1024). L'ensemble possède une résolution spectrale de 0.04 nm à 200 nm et 0.2 nm à 1000 nm.

### *La génération d'aérosol.*

Deux systèmes de génération d'aérosols ont été utilisés, un atomiseur (tsi model 3076) ainsi qu'un générateur à décharge ou « spark generator ». Dans ces deux systèmes, les aérosols produits sont polydispersés. Pour l'atomiseur, les diamètres varient en fonction de la concentration de la solution mère. Les composés de base sont dilués dans l'eau distillée, et le diamètre médian des particules produites se situe autour de 50 nm. En ce qui concerne le générateur à décharge, une haute tension initie un arc électrique entre deux électrodes conductrices. De la vapeur est créée puis se condense pour former des aérosols polydispersés de diamètre inférieur à 300 nm. Les aérosols circulent ensuite vers le plasma à l'aide d'une cellule ou d'une buse. L'utilisation d'un DMA en aval de l'atomiseur, permet de générer un flux d'aérosol monodispersé.

## Le LIBS pour une mesure d'aérosol dans l'ambiance de travail.

Des tests ont été menés sur des aérosols polydispersés et monodispersés afin de connaître les capacités d'une telle méthode pour la métrologie des aérosols, et plus précisément ici des nanoparticules. Plusieurs éléments ont été analysés, à différentes concentrations afin de mettre en avant la réponse linéaire de la méthode LIBS en fonction de la quantité de matière. Sur la figure 1, sont représentées les intensités, corrigées du rayonnement continu du plasma, des spectres obtenus à partir de la mesure de nanoparticules de cuivre. Les raies d'émission atomique utilisées sont situées à 324.7 nm. Des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres matériaux.



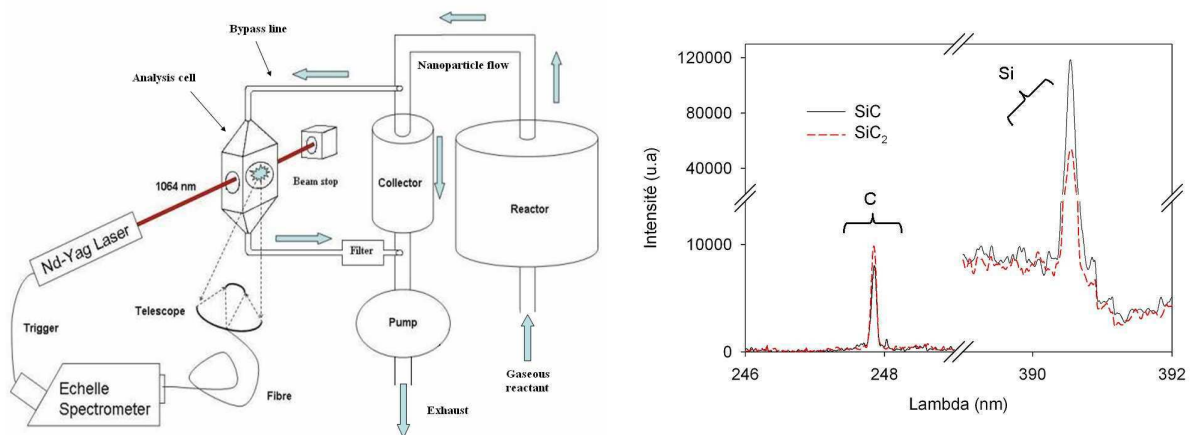
**Figure 1 : A gauche, signal spectroscopique en fonction de la concentration massique d'aérosols de cuivre dans l'air. A droite, les granulométries extrêmes de ces mêmes particules constituant l'abscisse du graphique de gauche.**

Dans un second temps, des études paramétriques ont montré l'indépendance du signal LIBS avec la taille des particules pour des diamètres variant entre 40 et 250 nm. Les dépendances de la méthode en fonction de l'énergie du laser, des gaz porteurs, de paramètres extérieurs comme l'humidité, ont été évaluées. Des études vont être menées afin de pointer les problèmes potentiels liés à une mesure multi-éléments (effets d'analytes). Les limites de la méthode liées à sa sensibilité seront discutées, et mis en parallèle avec ses avantages.

### Le LIBS pour le suivi d'un procédé de fabrication de nano poudres.

Des expériences ont été menées sur un procédé de fabrication de nanoparticules au CEA Saclay (10), afin d'évaluer l'intérêt d'une telle technique pour le contrôle et le suivi de procédé industriel. Le système pre-industriel considéré repose sur une technique de pyrolyse laser, dont la finalité est la production de matériaux, aux propriétés physiques intéressantes. Dans ce contexte industriel, la production doit être contrôlée au cours du temps respecter des critères de qualité. Ainsi, une méthode permettant de mesurer en direct les caractéristiques de nanoparticules composites sur la ligne de production apparaît intéressante. De plus, la toxicité de certains procédés empêche toute intervention à l'intérieur de la ligne de production, c'est pourquoi une technique optique pouvant opérer in situ est mise en avant.

Nous avons donc montré, que la technique LIBS était adaptée à un tel besoin. En suivant in situ une production de carbure de silice, nous avons détecté, en direct, les variations de composition chimique et de concentration. Enfin, des calculs sur le plasma, nous ont permis d'approcher les rapports stoechiométriques des carbures de silice produits. Le schéma ci-dessous illustre le montage du dispositif de contrôle par LIBS sur le procédé de fabrication, ainsi qu'un exemple des spectres bruts obtenus à partir desquels, les calculs de stoechiométries et des propriétés physiques du plasma ont été menés.



**Figure 2 : A gauche, schéma expérimental détaillant la mise en œuvre de la technique LIBS sur un réacteur de production de nano poudres. A droite, spectres bruts obtenus à partir d'une production de carbure de silice, visualisation des raies de carbone et de Silicium.**

### Conclusion et perspectives

Les premiers résultats concernant la caractérisation physico-chimique en temps réel de particules submicrométriques à l'aide de la technique LIBS couplée à un analyseur de mobilité électrique ont été rappelés. Les premières expériences réalisées sur un flux de particules polydispersées ont montré qu'il était possible de détecter des particules en ligne avec une limite de détection de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . D'autres expériences ont été menées sur des particules

monodispersées pour des tailles s'échelonnant de 40 nm à 250 nm. Notre dispositif a permis la détection d'un flux de particules de diamètre 40 nm. Une relation linéaire entre l'intensité LIBS et la concentration en masse a été mise en évidence aussi bien pour le mode monodispersé que pour le mode polydispersé. D'autres matériaux, et notamment des métaux, ont ensuite été analysés et les relations linéaires vérifiées.

Une expérience menée sur un procédé de fabrication de nanopoudres de carbure de silice, a montré l'intérêt de la technique LIBS pour le suivi en temps réel de la production de nanoparticules composites produites dans un rapport stœchiométrique donné.

Enfin, en perspective, un travail visant à connaître les limites de détection d'un maximum d'éléments devra être réalisé afin d'établir dans chaque cas le domaine d'application de la technique. Des expériences visant à valider l'utilisation d'un générateur comme source de nanoparticules calibrées à l'usage de la technique LIBS, vont être menées. Ainsi, une comparaison sera établie entre une méthode de quantification par droite de calibrage et une méthode de quantification par calcul des propriétés physiques du plasma.

### Remerciements :

Ce travail est financé par la région Picardie, le projet européen Nanosafe2, le ministère chargé de l'environnement.

### Références :

- (1) Carranza J.E., Ficher B.T., Yoder G.D., Hahn D.W. (2001). On line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic spectroscopy*, 56, 851-864.
- (2) Carranza J.E., Hahn D.W. (2002). Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 74, 5450-5454.
- (3) Cheng, (1999). Real time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques. *Fuel processing technology*, 65-66, 219-229.
- (4) Hahn D.W. and Lunden M.M. (2000). Detection and analysis of aerosol particles by laser induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33, 30-48.
- (5) Hahn D.W., Flower W.L., Henken K.R. (1997). Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 51(12), 1836-1844.
- (6) Mukherjee D, Rai A., Zachariah M.R. (2005). Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to the oxidative coating of aluminum nanoparticles. *Journal of aerosol science*, 37(6), 677-695.
- (7) Radziemski L.J., Loree L.R, Cremers D.A., Hoffman M. (1983). Time-resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols. *Analytical chemistry*, 55, 1246-1252.
- (8) Rosser S., De la Mora J., (2005). Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate. *Aerosol Science and Technology*, 39, 1191-1200.
- (9) « Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » (2006). AFSSET
- (10) A.Reau, B.Guizard, C Mengeot, L.Boulanger and F.Tenegal ( 2007). Large scale production of Nanoparticles by laser Pyrolysis. *Material Science Forum*, Vols 534-536, 85-88.
- (11) T.Amodeo, C.Dutouquet, M.Attoui, E.Fréjafon, O.Le Bihan, (2006). Méthode de caractérisation physico-chimique pour la sécurisation des procédés de fabrication des nanoparticules. ASFERA..