

Laurent KOSBACH

C.E.O. Nanocyl SA, Laurent.KOSBACH@nanocyl.com

Les Applications Industrielles des Nanotubes de Carbone : Un début de Maturité ?

Résumé

25 années se sont écoulées entre la découverte et l'intégration industrielle des nanotubes de carbone dans des applications de B2B (business-to-Business). Il sera proposé de discuter du cycle de vie des produits et de la phase de maturité des marchés.

Avec un marché en forte croissance, malgré des « exit-stratégies » marquantes, des producteurs asiatiques continuent d'apparaître et de se focaliser sur le marché des batteries. De nombreuses formes de nanotubes de carbone sont apparues et dans la famille une certaine catégorisation apparaît clairement. Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) font partie de la famille des carbones conducteurs utilisés depuis des années dans les câbles, plastiques. Des facteurs macro-économiques soutenant le démarrage de la technologie des nanotubes de carbone sont discutés.

Bénéficiant des économies d'échelle lors des phases de décollages, les prix se stabilisent à un niveau qui dans le cas de Nanocyl permettent un réinvestissement dans la technologie. Les multiples concurrents qui souhaitent intégrer le dossier REACH, mené par Nanocyl, annoncent-ils la maturité des participants face à REACH et leur projection vers un futur industriel confirmé ? L'augmentation de la concurrence, la baisse des prix, la croissance encore forte dans la durée et le renforcement des réglementations sont-ils les signes annonciateurs d'une certaine maturité ? Peut-être pas encore, car l'analyse du dossier

MWCNT l'an prochain sera une étape discriminante des participants à cette industrie. De même, cette étape franchie, nous attendons une réduction forte des incertitudes générales des « nano » et une relance encore plus importante des développements.

Summary

It has taken more than 25 years to get the multi-walled nanotubes to the industrial level. Mostly for B2B applications in the Automotive, Electronic, Energy and Industrial domains, these materials have found their position versus the historical other sources of conductive materials – the carbon black industry. Over the last 20 years the materials have gained ground in the anti-static plastics and battery applications. Enabling technology, MWCNT is key to the development of batteries for Electric Vehicles and for weight reduction needs. However, the REACH dossier analysis of 2019-2020 will clarify the relative competitors' preparation to the regulations.

Keywords :

nanotubes, Cycle ; maturity ; REACH

Nanocyl SA

Nanocyl est un des leaders des nanotubes de carbone multi-parois. D'une entreprise de recherche focalisée sur la mise au point des techniques

industrielles de production et de contrôle qualité, la société est engagée vers une croissance industrielle sur des marchés internationaux. Les validations de ses études toxicologiques auprès de REACH ont pris des années, le développement des marchés également. Mais le positionnement unique de Nanocyl en tant que leader du dossier européen est affirmé. Reconnue comme fournissant industriellement un nanotube de carbone performant depuis dix ans, Nanocyl voit son avenir avec confiance.

1. Les facteurs de « maturités » des marchés en fonction du cycle de vie

La théorie du cycle de vie d'un produit est communément acceptée aujourd'hui pour être en 4 ou 5 phases (Figure 1) : Lancement, Croissance, Maturité, Saturation, Relance ou Déclin [1].

Ces phases classiquement décrites dans les analyses marketing des 40 dernières années ne sont pas fonction du temps, mais plus rationnellement des investissements divers et variés, internes et externes à l'entreprise, dans le produit développé.

En général, les investissements sont en R&D, en développements de produits, en dépôt de bre-

vets, en process, en staff, en marketing (image), en benchmarking de la concurrence éventuelle (directe ou indirecte), en études sanitaire et sécurité, en contrôle des coûts, pour ne citer que quelques éléments.

C'est donc la somme des travaux et des analyses que la société et toutes ses équipes mettent en action qui détermine en grande partie le cycle de vie d'un produit. L'autre partie reste bien entendu la demande pour ce service ou ce produit.

Il est clair que rien n'est inéluctable et que des investissements en productivité, innovation, etc., peuvent amener des phases de relance d'un produit vieillissant. En cela l'exemple de la « box » internet de Free sur le marché européen illustre bien l'importance de l'action des entreprises pour reprendre une dynamique faiblissante (Figure 2).

Effet « ESCALIER » dû aux politiques de relance commerciale et d'innovation des entreprises permettant de repousser la phase de maturité et d'éventuel déclin. [2]

La connaissance de ses marchés, des attentes de ses clients ou des innovations techniques nécessaires pour rester à l'avant de la concurrence sont des points critiques pour le développement « innovation », booster de la croissance.

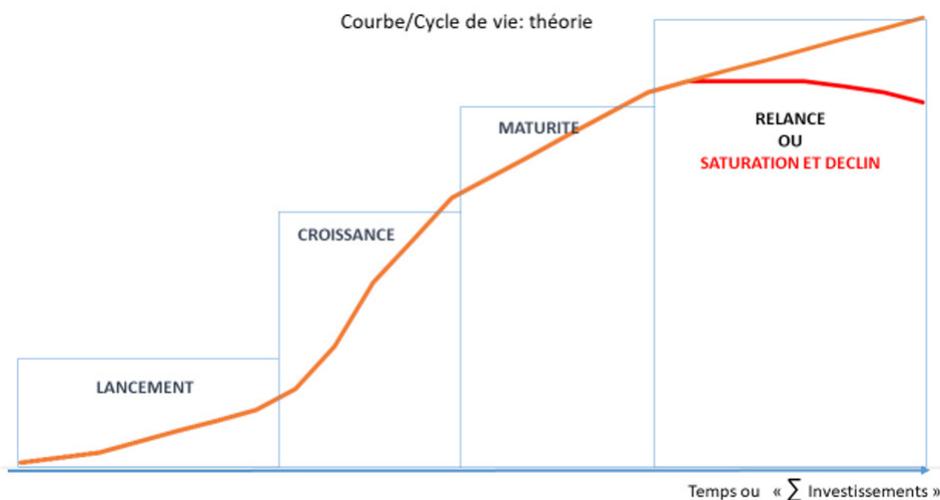


Figure 1

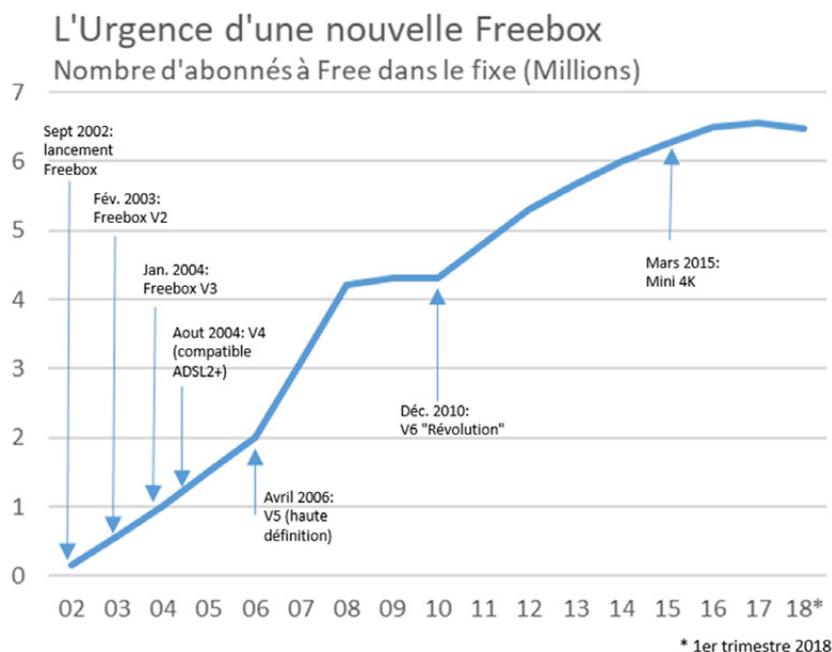


Figure 2

2. Nanocyl, brève description

Ce développement est à recadrer dans un environnement macro-économique et technique plus large où nombre de nouveautés industrielles ont préparé à la nécessité de trouver des particules carbonées plus performantes que les matériaux en place depuis 150 années.

À titre d'exemple :

- **La miniaturisation électronique** a permis le développement de l'électronique portable à grande ampleur. Mais elle a généré aussi des besoins croissants de pureté des matériaux lors de la fabrication. Plus la pièce est miniaturisée, plus la plus petite impureté devient un problème. Sans entrer dans des détails techniques, depuis plus de 10 années les MWCNTs ont démontré industriellement leur avantage particulier face aux noirs de carbone conventionnels : plus purs, plus résistants et plus recyclables, les matériaux polymères composites MWCNT ont su répondre à des besoins accrus de performances.
- **Les normes de sécurité** plus strictes en développement constant: les définitions ATEX [3] se développent pour de nombreuses applications, même si aujourd'hui cela ne représente qu'un poids commercial faible. Mais il est clair que pour obtenir des productivités accrues, la vitesse d'exécution des tâches ou de transfert des matériaux peuvent amener la nécessité de limiter le risque d'explosivité des zones de production. Cela rend les coûts d'investissements d'infrastructure de plus en plus élevés – augmentation forte de la valeur des investissements en équipement et en informatisation. La mise en sécurité des pièces anti-statiques fabriquées avec les MWCNT peuvent répondre à ces besoins.
- **L'augmentation de la demande de protection** électro-magnétique (EMI shielding) ne cessera de croître dans l'automobile où, là encore, la miniaturisation sera requise pour intégrer au mieux toute l'électronique embarquée dans les voitures. Plus d'électronique, plus de concentration va exiger plus de protection électro-magnétique et donc plus d'innovation dans ce domaine.
- Besoin de sécurité **Anti-feu** : Dans ce domaine, nos nanotubes de carbone ont su démontrer une performance anti-feu (Fire retardant) dans la câblerie. Mais comme précédemment, également pour des raisons de sécurisation d'investissements machine/

informatique élevés. Cet effet réducteur de feu a été démontré lors de tests qui ont clairement mis en évidence l'élimination de l'effet lave (lava effect) que les polymères en feu génèrent habituellement

- Le besoin de **réduire les poids** des véhicules est aussi un driver important. Les efforts dans le domaine aéronautique sont connus, mais l'automobile est également un domaine où les matériaux pèsent moins. Ce besoin fait face au coût de l'énergie – tant décrié aujourd'hui en France – qui exige une économie d'énergie au kilomètre parcouru sans cesse renouvelée. Même si peu d'entre nous s'aperçoivent que les matériaux se sont améliorés, car le poids global des voitures répond aussi à la demande d'espace des consommateurs, les performances de consommation ont été impactées par l'allègement de certaines pièces des véhicules.
- Finalement : le besoin accru en puissance, charge rapide ou/et autonomie des véhicule hybride ou électrique (100%) ne semble pas pouvoir être indissociable d'un soutien technologique des MWCNT.

Commentaires sur les travaux sur le retard au feu dans le cadre du projet Européen DEROCA : Je

suis convaincu que seuls les CNT sont capables de performer ainsi. Je vous laisse imaginer la réduction des conséquences que cela aurait eu sur le feu de câbles qui a eu lieu à Paris dans les bâtiments SNCF lors des vacances dernières : interruption des grandes lignes pendant 5 jours, au pic de la demande de transport, danger sur l'intervention des techniciens pendant l'incident (fumée toxique etc.).

Historique et Cycle d'Expansion-concentration

Une croissance annuelle à deux chiffres. Des équipes technico-commerciales, de développements et de gestion de projets (nombre projets leader etc.).

Net exportateur avec 90% des ventes hors Belgique et 50% asiatiques.

Passons par un rapide rappel du temps (Figure 3). Bien que le concept de carbone structuré « nano » soit dans nos vies depuis bien longtemps [4, 5], c'est vers la fin des années 1980s que la Recherche Collaborative permet de mettre à disposition des laboratoires une théorie de fabrication des nanotubes de carbone [6]. À ce stade, de nombreuses structures se mettent en place pour transformer ces innovations théoriques en produits réels, reproductibles et commercialement attractifs.

A dynamic company

	Founded in 2002, BELGIUM. Solid historical confidence of private ownership
	~40 people : Highly skilled staff
	Industrial MWCNT capacity : 400 tons 3500 tons of thermoplastic compounds capacity
	Provide the most electrically conductive multiwall carbon nanotube in the world
	Unique and proprietary (patented) catalyst composition and production processes Intellectual property (IP): >45 international patents covering our entire value chain still active
	Worldwide distribution & agency network and reliable supply : EU, Japan, South Korea
	2 facilities: R&D and Production, Sambreville, Belgium 1 off-site warehouse
	International certification : ISO 9001:2015 NC7000 registration : REACH (EU), TSCA PMN granted (USA), CEPA NSN Schedule 5 (CANADA)

Figure 3

Créée en 2002, fusion des innovations développées au sein des centres de recherche de l'UNamur et l'ULg, financée par des investisseurs publics et privés wallons avec un objectif de leadership et d'industrialisation d'une technologie nouvelle, la société a aussi pour but de soutenir un environnement industriel de pointe en Belgique.

Il est ici important de saluer les travaux des universités, l'UNamur et l'ULg, et tout particulièrement des professeurs J. B.Nagy et J.-P. Pirard, les précurseurs. De ces travaux, il en résultera les éléments fondamentaux créateurs de process et de matériaux catalyseurs qui par leur réunion vont éveiller l'intérêt de financeurs belges et engendrer la création de Nanocyl SA en 2002.

Nous allons ici nous cantonner au domaine déjà bien large des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT). En effet, bien que les « simple parois » fassent toujours énormément rêver la recherche car leur potentiel technique est encore à découvrir, leur fabrication industrielle est nulle part.

Après une phase de R&D où les acteurs divers et variés de l'industrie en création (laboratoires, investisseurs industriels, start-ups) se sont concentrés sur la transition de la théorie vers la production – en d'autres termes sur la fabrication

de grammes, vers la fabrication de kilos, puis celle de tonnes annuelles de matériaux – nous avons assisté, de 2011-2018 à une phase de création d'entreprises ou de grands groupes focalisée sur le lancement de produits divers et variés (Figure 4).

En effet, dès les années 1990, Hyperion Catalysis et des grands groupes industriels tels que Samsung se lancent dans l'aventure des MWCNT, soit parce que le drive innovant est dans leur culture, soit parce qu'a priori ils contrôlent les débouchés en aval et leur sont donc « faciles » d'accès. Ces précurseurs sont suivis début 2000 par Bayer, Nanocyl, Arkema et un certain nombre d'entreprises asiatiques, tel que Showa Denko.

Le choix stratégique de la technologie ou des marchés ciblés rencontrera les besoins en cash d'investissements inhérents au développement à long terme d'une nouvelle technologie. La réalité de la concurrence, déjà établie, par la prédominance des capacités installées et les performances comparatives des produits, va pousser certains à une réflexion plus approfondie.

Il s'ensuivra rapidement les premières « exit-stratégies » avec la disparition de Bayer, Samsung, Showa-Denko, Southwest Nanotechnologies et autres centres de développement de matériaux.

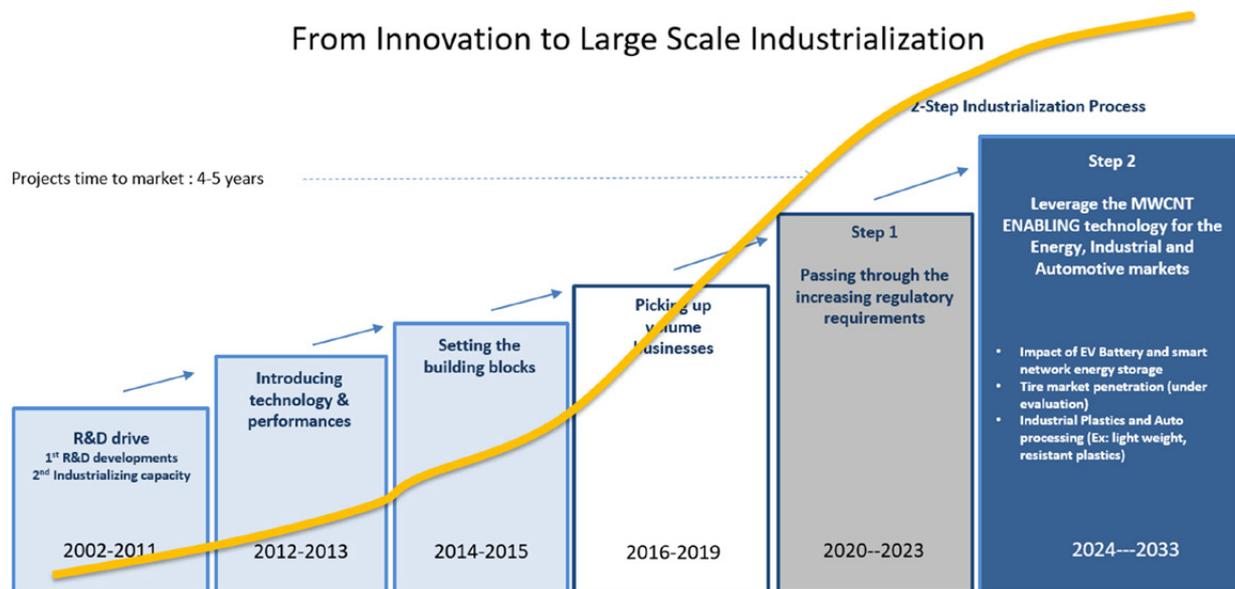
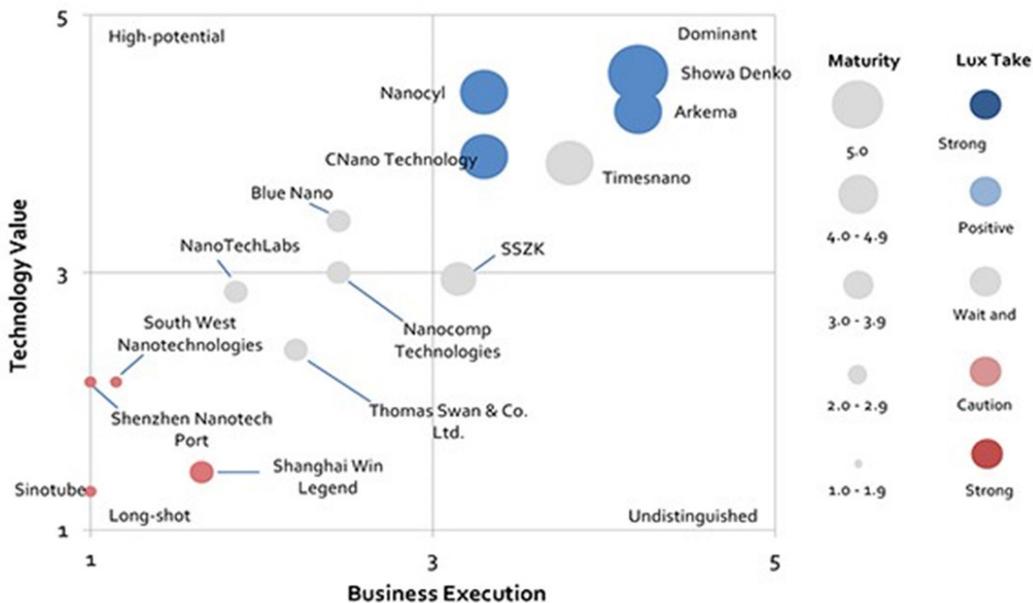


Figure 4

Chinese CNT Players on the Lux Innovation Grid



Source: Lux Research, Inc. www.luxresearchinc.com

Figure 5

La sortie de Bayer est pour nous un élément marquant, car de partenaire REACH avec cette société, l’opportunité nous était donnée de reprendre le leadership du dossier. Ceci renforça notre détermination à valider la sécurité de nos produits et de mener plus avant les études nécessaires pour REACH.

En 2014, Lux Research, Boston, analyse la contribution de certains participants au marché des Nanotubes (Figure 5).

Quelles que puissent être les conclusions de Lux Research quant au potentiel de chacun, le fait marquant de ce graphe est le développement de la concurrence asiatique (Figure 6). Depuis, Showa-Denko est vraiment sorti des MWCNT, mais reste dans le domaine des nano-fibres avec leur produit VGCF. Arkema n’a – à notre connaissance – pas évolué vers la maturité, mais CNano, Shenzhen et d’autres groupes Chinois ont définitivement investi en capacité ces 3 dernières années, ainsi que 2 groupes sud-Coréens. En effet en 2013 les conglomérats coréens Kumho et Hanwha annoncent le lancement de capacités. Hanwha se retire en 2016,

Est. Capacity share Top 10 + Others

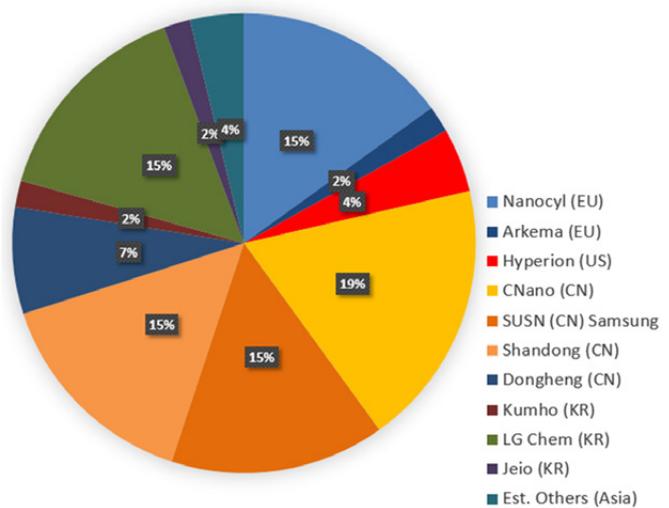


Figure 6

Nanocyl est aujourd’hui le seul européen, leader des multi-parois, focalisé sur les applications de l’automobile, l’électronique, le stockage d’énergie et des besoins industriels techniques.

Cependant, la concurrence asiatique est majeure. La qualité, la performance et la durabilité (focus de Nanocyl en font cependant aujourd'hui le fer de lance de cette technologie, et l'Europe une terra incognita pour les concurrents. Mais la connaissance des marchés reste évolutive et il n'est pas à exclure que la forte croissance de la demande pour les batteries des véhicules électriques attire la concurrence asiatique en Europe.

3. Des applications définies, un prix raisonnable et un développement industriel soutenu par la croissance commerciale et non plus les subsides

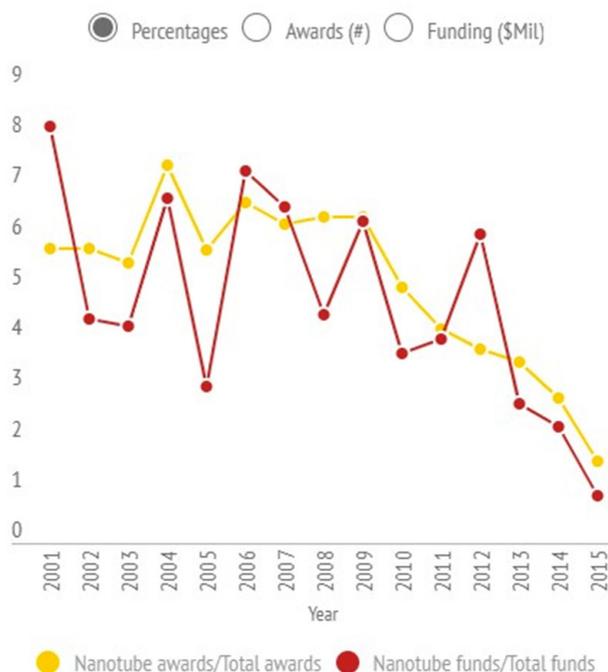
En cela, il ne faut pas laisser penser que la recherche, et les éventuels supports financiers

à celle-ci, ne soient pas nécessaires au futur de l'industrie des nanotubes de carbone et des entreprises participantes. Mais si l'on constate depuis environ 5 ans que les subsides et financements publics en R&D ont largement baissé, il n'en reste pas moins que cela indique un signe de maturité industrielle du marché des CNT qui font maintenant principalement appel aux systèmes de financements commerciaux et privés pour leur croissance (banques, fonds indépendants etc.).

La pénétration dans des applications de marché permet aujourd'hui aux fabricants de MWCNT de produire, vendre et rentabiliser leurs unités de production. Les prix ont effectivement baissé au fil des 15 dernières années pour arriver aujourd'hui à des niveaux bien sous les \$100 par kilo attendus dès le début des années 2010.

Nanotubes By The Numbers

Although funding for nanotube research has declined, it has always represented a small portion of NSF's Nanoscale Science & Engineering budget.

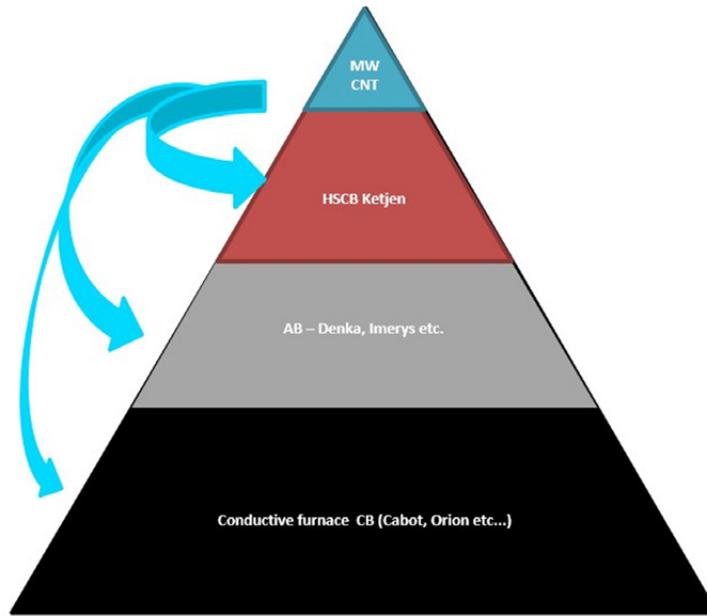


Note: The graphs show data for new grants awarded in each year with carbon nanotube in their title or abstract through May 1, 2015.
Source: Mihail C. Roco/NSF

Figure 7

L'article de 2015 de C&EN [7] (les dépenses de la National Science Foundation) indiquait effectivement une tendance à la baisse des fonds disponibles pour la recherche sur les nanotubes de carbone (Figure 7). En Europe, une tendance similaire est survenue à cette même période. En effet, les candidatures de recherche plus abondantes auprès de l'Europe de par l'élargissement du nombre de pays européens qualifiables, mais aussi le changement du « hype » CNT vers les graphènes au milieu des années 2010s, ont réduit mécaniquement les fonds disponibles/alloués à la recherche sur les CNT.

Aux USA, les dernières actions du Président Obama, dans « THE NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE Supplement to the President's 2017 Budget », daté de mars 2016, ont clairement indiqué la nécessité de continuer à subventionner la recherche appliquée via les différentes entités du gouvernement (Defense, Energy, Nasa) ainsi que la recherche sur les mesures de sécurisation (NiOSH) avec le nanoHSE



Copyright © 2016 Nanocyl SA. All rights reserved.

Figure 8

4. Des marchés existants moins exotiques qu’imaginés

Même s’il n’est pas ici question de réfuter que les CNTs projettent l’imaginaire de la recherche fondamentale sur des projets très exotiques, il faut considérer les nanotubes de carbone multi-parois comme un membre de la famille industrielle des produits carbonés conducteurs (Figure 8). Ils sont tous, carbonés, nano et conducteurs par nature.

En cela, le temps moyen de développement d’un produit n’est plus 20-30 ans comme la recherche fondamentale, mais 5-10 ans. Les MWCNT participent à des marchés définis depuis plus de cinquante années pour certaines applications comme les peintures, les encres, les plastiques ou les caoutchoucs. Dans les 20 dernières années c’est aussi dans le domaine des batteries que les noirs de carbone sont présents (par exemple les batteries Lithium-ion).



Figure 9

Les MWCNT viennent donc renforcer la palette des chercheurs-développeurs de produits dans les industries où les divers noirs de carbone se sont établis au fil du temps. Cela se traduit par une concurrence accrue, mais aussi par les bénéfices de synergies possibles lors des combinaisons de matériaux.

Des bénéfices techniques marqués :

L'introduction de ces matériaux dans des applications existantes apportent des performances accrues par rapport aux produits existants.

La figure 9 montre plusieurs applications communes.... (automobiles, batteries, courroies de transmission, tubes et tuyaux, les caoutchoucs industriels etc.).

KEY : LiB utilise fortement les CNT (Chine). Il faut noter que l'addition de MWCNT dans les batteries est un facteur critique à l'augmentation des performances pour les batteries EV (Enabling technology).

L'apport de performances accrues à des marchés matures a permis aux MWCNT de rencontrer la concurrence des produits existants comme celle des concurrents directs.

Cependant, par rapport au potentiel de croissance dans les applications historiques des plastiques anti-statiques, la marge de croissance reste élevée. De plus, le panier d'applications nouvelles encore en développements laisse présager une continuité de la croissance et des besoins.

Facteur 4 :
une responsabilité sanitaire assumée
et contrôlée

Aujourd'hui, Nanocyl est le chef de file de la coordination des travaux réglementaires en développement autour de l'aspect HSE des nanoparticules. Nous travaillons de façon étroite avec ECHA – le groupe gestion de la procédure REACH.

Nous représentons un groupe de 5 et plus fabricants de MWCNT, mais sommes aujourd'hui les seuls à avoir pu démontrer la non dangerosité de notre produit par des études in vivo de 90 jours. Nous avons mis en place une analyse et les recommandations sanitaires pour cycle de vie du produit contrôlé (Figure 10).

Nous avons l'obligation de couvrir, de par notre dossier d'enregistrement, tout produit qui sera

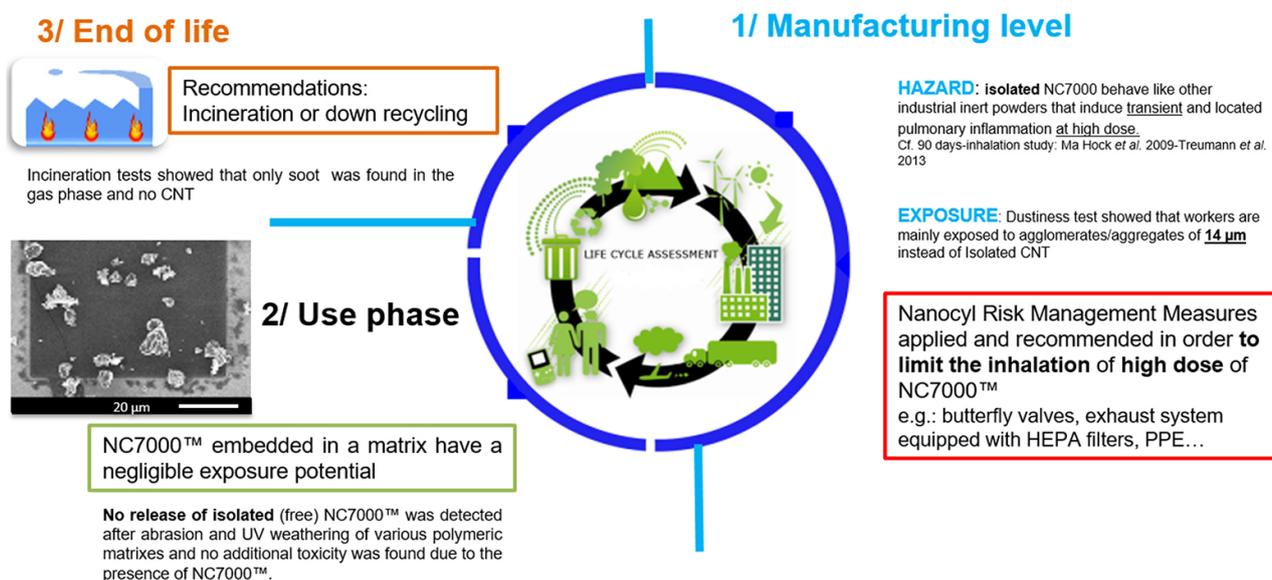


Figure 10

Références

défini – par le producteur lui-même – comme similaire au NC7000™. Cela se traduit par des demandes nombreuses de producteurs chinois et coréens, qui avec un minima de data sur la sécurité de leurs produits, ou aucune donnée, peuvent se présenter aux portes de l'Europe sous notre dossier.

Dans le cadre des analyses en profondeur des dossiers d'enregistrement REACH – procédure Corap – les autorités sanitaires allemandes étudieront, de mars 2019 à mars 2020, les risques éventuels liés à la commercialisation à grande échelle des MWCNT. Nous sommes à la pointe de la coopération avec les autorités afin d'apporter les réponses aux interrogations liées aux nouveaux produits nano.

5. Conclusions :

Des signes de maturité mais pas encore

Les taux de croissance sont un peu plus faibles que par le passé – mais toujours à deux chiffres –, les subsides sont beaucoup plus réduits, la concurrence est accrue, les prix se sont ajustés aux marchés...

Tous ces signes indiquent, selon la théorie du cycle de vie, une tendance de renversement de la croissance à la maturité. Mais en fait, les marchés des batteries et les caoutchoucs sont des espaces de croissance, et les indicateurs macro-économiques soutenant le besoin en innovation restent présents et nous font entrevoir un effet en escalier de la croissance des nanotubes de carbone MWCNT.

Il n'en reste pas moins que tous les acteurs devront suivre les réglementations européennes REACH, qui restent le benchmark mondial.

- [1] Les deux dernières étapes peuvent dans certaines approches être considérées comme une seule et unique phase.
- [2] « Free doit repartir à la conquête des abonnés »; Challenge n°576, 6 septembre 2018, pp. 38-39
- [3] Simplement résumé « anti-explosivité ».
- [4] Éviter les interférences électro-magnétiques entre toutes les pièces électroniques embarquées.
- [5] Center for Research and Development Strategy Japan Science and Technology Agency: "Nanotechnology and Materials R&D in Japan (2015): An Overview and Analysis" CRDS-FY2015-XR-07, January 2016
- [6] ResearchGate; "Multi-Walled Carbon Nanotubes in Water Filtration Systems: From New Material Innovation to New Product Innovation." Rachel A. Parker, University of California, Santa Barbara; Richard Appelbaum, University of California, Santa Barbara, pp 6-9
- [7] C&EN, Volume 93 Issue 23 > "Twists And Shouts: A Nanotube Story" pp10-15, Matt Davenport, 8 June, 2015