



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/10/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/05/06
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/08/28
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/04/12
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2003/001619
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/038834
(30) Priorité/Priority: 2002/10/23 (CA2,409,524)

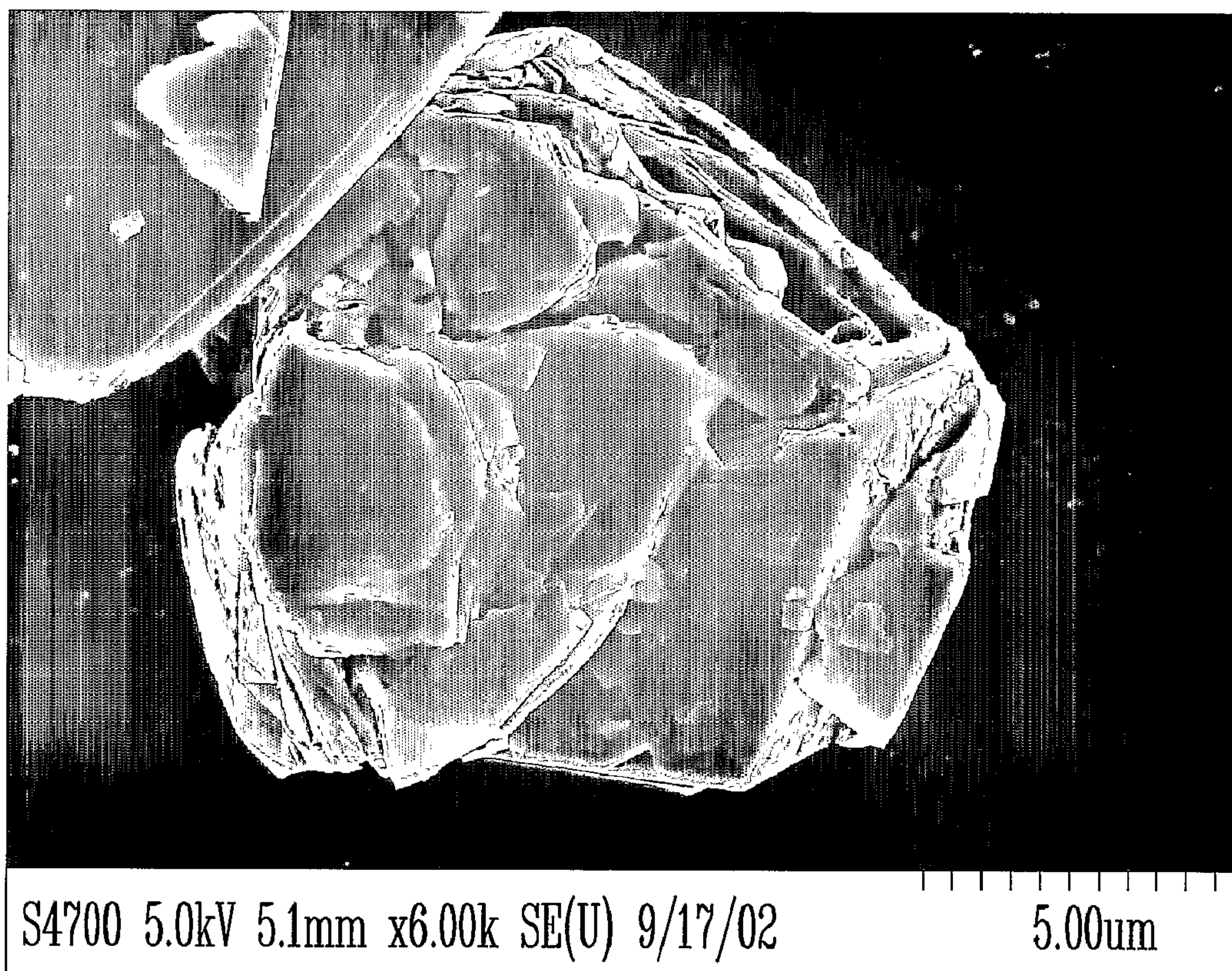
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 41/50* (2006.01),
B01J 2/00 (2006.01), *C04B 35/52* (2006.01),
C08K 9/00 (2006.01), *C09D 5/00* (2006.01),
H01M 4/36 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
KINOSHITA, KIMIO, US;
ZAGHIB, KARIM, CA;
CHAREST, PATRICK, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
PERRIER, MICHEL, CA

(73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA

(74) Agent: NORTON ROSE CANADA
S.E.N.C.R.L./S.R.L./LLP

(54) Titre : PARTICULE COMPORTANT UN NOYAU A BASE DE GRAPHITE RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE
CONTINUE OU DISCONTINUE, LEURS PROCEDES D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS
(54) Title: PARTICLE COMPRISING A GRAPHITE CORE COATED WITH AT LEAST A CONTINUOUS OR
DISCONTINUOUS COATING, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USES THEREOF



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de préparation par cobroyage d'un mélange homogène de particules comportant un noyau conducteur constitué d'au moins un graphite et enrobé de façon continue ou discontinue par au moins un matériau différent de celui qui constitue le noyau,

(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

les particules des noyaux étant supérieures en taille à celles des particules utilisées pour réaliser l'enrobage des noyaux par cobroyage. Les mélanges de particules obtenus présentent des propriétés électrochimiques et mécaniques qui leur permettent d'être avantageusement utilisés dans les batteries électrochimiques et dans les peintures.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
6 mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/038834 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : **H01M 4/00**(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2003/001619(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2003 (23.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,409,524 23 octobre 2002 (23.10.2002) CA(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA]; 85, rue Sainte-Catherine Ouest, 10e étage, Montréal, Québec H2X 3P4 (CA).

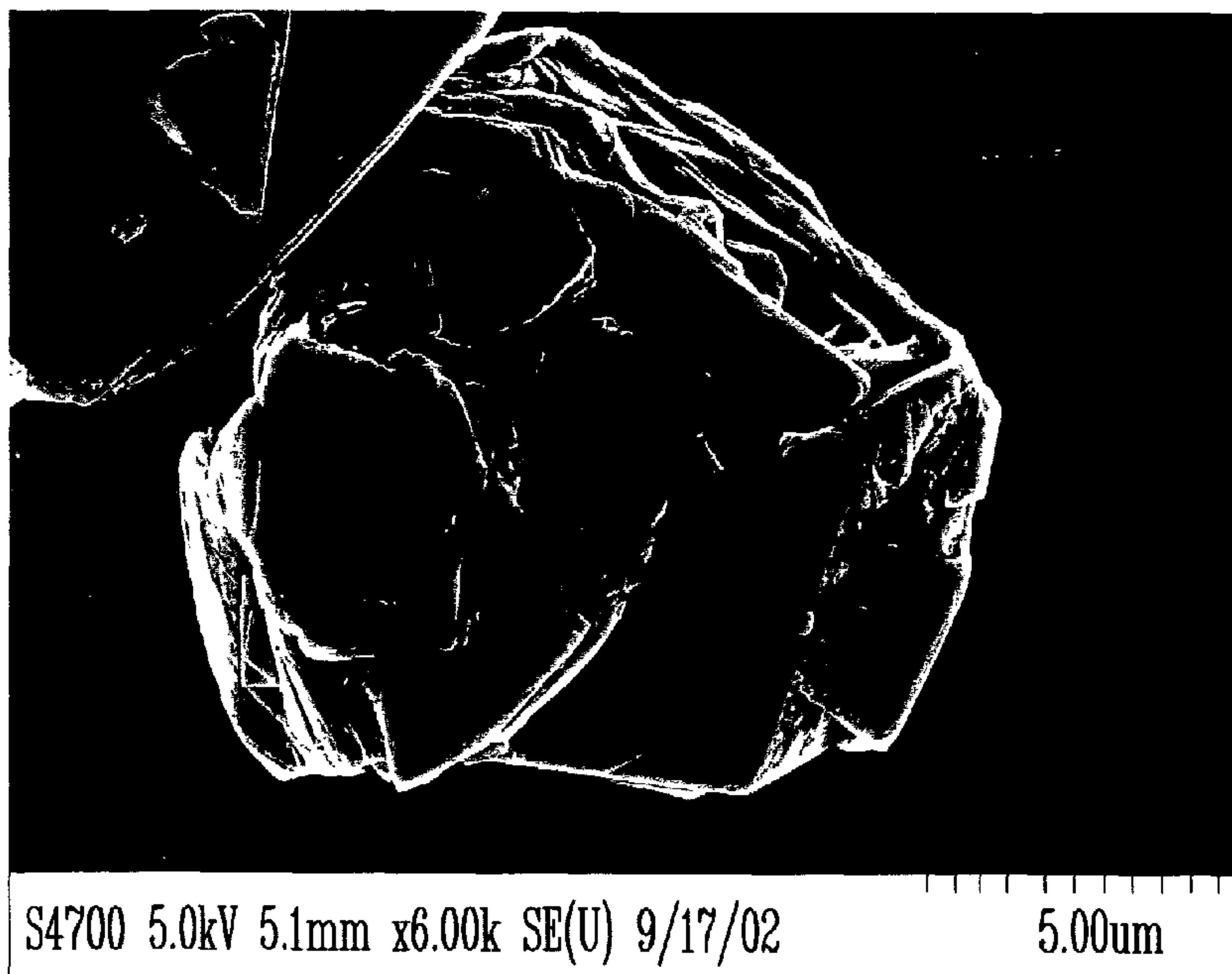
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ZAGHIB, Karim** [CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, QuébecJ4M 2M7 (CA). **CHAREST, Patrick** [CA/CA]; 1662, rue Calixa-Lavallée, Sainte-Julie, Québec J3E 1P2 (CA). **GUERFI, Abdelbast** [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). **PERRIER, Michel** [CA/CA]; 6323, 28e Avenue, Montréal, Québec H1T 3H8 (CA). **KINOSHITA, Kimio** [US/US]; 20 644 Nancy Court, Cupertino, CA 95014 (US).(74) Mandataire : **OGILVY RENAULT**; Attn: Michel Bélanger, Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PARTICLE COMPRISING A GRAPHITE CORE COATED WITH AT LEAST A CONTINUOUS OR DISCONTINUOUS COATING, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USES THEREOF

(54) Titre : PARTICULE COMPORTANT UN NOYAU À BASE DE GRAPHITE RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE CONTINUE OU DISCONTINUE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention concerns a method for combined grinding of a homogeneous mixture of particles comprising a conductive core consisting of at least one graphite and continuously or discontinuously coated with at least a material other than the one constituting the core, the core particles being of greater size than those of the particles used for producing the coating of the cores by combined grinding. The resulting particulate mixtures exhibit electrochemical and mechanical properties making them suitable to be advantageously used in electrochemical batteries and in paints.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/038834 A2

WO 2004/038834 A2

(84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** Procédé de préparation par cobroyage d'un mélange homogène de particules comportant un noyau conducteur constitué d'au moins un graphite et enrobé de façon continue ou discontinue par au moins un matériau différent de celui qui constitue le noyau, les particules des noyaux étant supérieures en taille à celles des particules utilisées pour réaliser l'enrobage des noyaux par cobroyage. Les mélanges de particules obtenus présentent des propriétés électrochimiques et mécaniques qui leur permettent d'être avantageusement utilisés dans les batteries électrochimiques et dans les peintures.

**PARTICULE COMPORTANT UN NOYAU À BASE DE GRAPHITE
RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE CONTINUE OU
DISCONTINUE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS
UTILISATIONS**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à de nouvelles particules constituées d'un noyau conducteur à base de graphite. Le noyau de ces particules est au moins partiellement enrobé à l'aide d'un deuxième matériau. La surface externe du noyau est recouverte en tout ou en partie par le deuxième matériau d'une nature et/ou d'une forme physique différente de celle du noyau.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation de mélanges homogènes de particules enrobées de l'invention, par co-broyage des particules destinées à en constituer le noyau avec les particules d'un agent fonctionnel interréactif. Les particules de l'agent fonctionnel interréactif possèdent une taille supérieure à celle des particules constitutives du noyau des particules enrobées de l'invention.

La présente invention est également relative aux utilisations de ce nouveau type de particules qui possèdent des propriétés électrochimiques et mécaniques particulièrement intéressantes notamment comme matériau constitutif d'électrodes pour générateurs électrochimiques et comme additif dans les peintures.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

25

Le brevet japonais portant le numéro P2000-51121 décrit une batterie secondaire à base de lithium composée d'une anode dont le composant principal est du carbone et une cathode dont le composant principal est un oxyde métallique de transition contenant du lithium et un électrolyte. Le matériau de cathode composant la cathode précédemment mentionnée contient une surface modifiée par du carbone couvert par une structure spinelle à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce matériau possède un voltage d'activité supérieur à 1,2 volts, et présente à ce voltage une passivation limitée. Ce matériau cathodique est obtenu en mélangeant un hydroxyde de lithium et un oxyde de titane avec du carbone dans une solution colloïdale. Après séchage et solidification, le

30

mélange est traité à une température comprise en 400 ° et 1 000 ° Celsius dans une atmosphère non oxydante.

Le brevet US-A-5.521.026 décrit la préparation de dispersions polymériques comportant de grandes quantités de particules solides non conductrices, par cobroyage, en présence d'un solvant non-polaire. Les films d'épandage obtenus pour les batteries à partir de ces dispersions polymériques sont plus uniformes et présentent une moindre porosité.

Les procédés connus à ce jour pour la préparation de particules enrobées présentent notamment les inconvénients suivants:

- l'utilisation d'importantes quantités de solvants toxiques;
- une durée très longue de mise en œuvre du procédé;
- des coûts très élevés notamment dans le cas de procédés utilisant des techniques de déposition par plasma;
- un manque de polyvalence en ce qui concerne la diversité des particules enrobées qui peuvent être préparées par mise en œuvre d'un même procédé;
- des problèmes d'agglomération et de très grande dispersion granulométrique au niveau des particules préparées; et
- une limitation en ce qui concerne l'épaisseur de l'enrobage qui peut être déposé sur le noyau.

Les particules enrobées connues à ce jour présentent notamment l'inconvénient de présenter une porosité non uniforme qui est préjudiciable à la puissance des batteries incorporant de tels matériaux.

Il existait donc un besoin pour un nouveau procédé permettant la préparation de particules enrobées et dépourvu d'au moins un des inconvénients des procédés de l'art antérieur.

Il existait également un besoin pour des mélanges de nouvelles particules enrobées possédant au moins une des propriétés suivantes:

- une distribution homogène;
- l'absence de petites particules (fines);

- une bonne capacité électrochimique;
- une bonne sécurité lors de leur incorporation dans des batteries et
- une bonne stabilité mécanique de l'enrobage.

5 **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

Figure 1: cette figure illustre de façon schématique 3 modes distincts de mise en œuvre d'un procédé selon la présente invention qui permettent l'enrobage d'une particule de graphite par différents matériaux et par la méthode de mécanofusion.

10

La méthode A schématise l'enrobage par des particules de graphite de petite taille (B) sur un graphite de grande taille (A) et de forme prismatique.

La méthode B schématise l'enrobage d'un même graphite par de la céramique.

15

La méthode C schématise l'enrobage d'un même graphite par des particules métalliques.

Figure 2: cette figure représente, de façon schématique, le principe d'enrobage du graphite par différents types de matériaux: graphite, céramique et métal.

20

Figure 3: cette figure représente, de façon schématique, l'enrobage du graphite par une multicouche de matériaux tels un métal, une céramique ou un graphite ainsi que l'enrobage par des couches constituées de mélanges de ces matériaux.

25 **Figures 4 et 5:** ces figures sont des photos réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) et montrant l'enrobage d'un graphite de taille de 20 micromètres, par un graphite de taille comprise respectivement entre 3 et 5 micromètres en utilisant la méthode de mécanofusion.

Figures 6A et 6B sont des photos au MEB des particules enrobées selon l'invention obtenues
30 dans l'exemple A.

Figures 7A et 7B sont des photos au MEB des particules enrobées selon l'invention obtenues dans l'exemple C.

Figures 8A et 8B sont des photos au MEB des particules enrobées obtenues dans l'exemple F.

Figures 9A et 9B sont des photos au MEB des particules enrobées obtenues dans l'exemple G.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention est relative à un procédé qui permet la préparation de particules constituées d'un noyau conducteur comportant au moins un graphite enrobé au moins partiellement sur sa surface par co-broyage avec des plus petites particules d'un agent fonctionnel interréactif d'une taille déterminée et d'une nature et/ou d'une forme différente de celle du noyau de la particule enrobée.

La présente invention vise un procédé de préparation d'un mélange homogène de particules enrobées comportant un noyau conducteur à base de graphite et au moins deux enrobages partiels ou complets de la surface dudit noyau, l'enrobage étant à base d'au moins deux agents fonctionnels interréactifs constitués d'un matériau différent dans sa composition et/ou dans sa forme physique du matériau constitutif du noyau des particules enrobées, ledit procédé comportant au moins une étape de co-broyage des particules de graphite du noyau avec les particules d'un premier agent fonctionnel interréactif, les particules de graphite ayant une taille moyenne X et celles du premier agent fonctionnel interréactif ayant une taille moyenne Y telle que le rapport Y/X soit inférieur à 1, les particules enrobées obtenues dans la première étape de co-broyage étant soumises à un deuxième co-broyage en présence d'un agent fonctionnel interréactif identique ou différent du premier agent fonctionnel interréactif utilisé dans la première étape de co-broyage, la taille moyenne des particules du deuxième agent fonctionnel interréactif étant inférieure à celle des particules enrobées obtenues dans la première étape de co-broyage.

4a

La présente invention vise également une particule enrobée obtenue selon le procédé défini précédemment, caractérisé en ce que ladite particule comporte un noyau au moins partiellement constitué de graphite et recouverte de deux couches successives continues ou discontinues d'un matériau obtenu à partir d'au moins deux agents fonctionnels interréactifs
5 sélectionnés dans le groupe constitué par les graphites, les céramiques, les métaux et les alliages ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers, chacune des couches ayant des épaisseurs respectives E_1 et E_2 comprises entre 50 nanomètres et 5 micromètres.

Les particules ainsi obtenues présentent des propriétés électrochimiques particulièrement
10 intéressantes et sont avantageusement utilisées notamment comme matériau isolant ou conducteur pour électrodes de générateur électrique.

DÉFINITION GÉNÉRALE DE L'INVENTION

15 **Un premier objet** de la présente invention est constitué par un procédé permettant la préparation d'un mélange homogène de particules comportant un noyau conducteur à base de graphite dont la surface est au moins partiellement enrobée, de préférence pour au moins 10 %, plus préférentiellement encore pour au moins 80 %, par un enrobage à base d'un matériau différent dans sa composition ou dans sa forme physique de celui qui constitue le noyau.

20

De façon avantageuse, le mélange homogène de particules enrobées obtenu est caractérisé par une distribution granulométrique à un seul pic, obtenue de préférence lorsqu'on fait une mesure de granulométrie à l'aide de l'appareil Microtrac X100 de la société MICROTRAC et/ou par un taux de conversion ≥ 90 %.

Le procédé comporte au moins une étape de cobrayage des particules destinées à constituer le noyau des particules enrobées, appelées particules-noyau et dont la taille moyenne est X, par des particules d'au moins un agent fonctionnel interréactif ayant une taille moyenne Y inférieure à la taille X.

5

De façon avantageuse, les particules-noyau, ainsi que les particules-enrobage utilisées présentent une faible dispersion granulométrique qui est de préférence de $[-50\%, + 50\%]$. C'est-à-dire que les mélanges de particules X et de particules Y, correspondants ne contiennent pas de particules dont la taille est supérieure ni inférieure pour plus de 50 % à la tailles X, respectivement à la

10

Dans le cadre de la présente invention l'expression particule-noyau comportant au moins un graphite se rapporte aux particules constitutives du noyau des particules enrobées de l'invention et elles sont constituées d'au moins un graphite. La taille de ces particules varie avantageusement

15

de 1 à 50 micromètres, et elle est de préférence de l'ordre de 20 micromètres.

Le graphite présent dans le noyau des particules enrobées est indifféremment un graphite naturel ou synthétique ou un mélange d'au moins deux de ces derniers.

20

Dans le cadre de la présente invention l'expression agent fonctionnel interactif se rapporte à un matériau organique ou inorganique ou à un mélange de ces derniers. Ce matériau assure une fonction double qui se manifeste par une transformation chimique et par une transformation physique des éléments qu'il contient. Ainsi se produit la modification de la surface du noyau par enrobage par une couche d'un matériau sélectionné et la formation de liaisons chimiques au

25

niveau de la surface du noyau. Il y a donc une transformation de l'agent fonctionnel interréactif en une forme liée à la structure du noyau, mais aussi une transformation à l'intérieur de la structure par exemple dans le cas des siloxanes qui se transforment par chauffage et perte de l'oxygène, au cours du cobroyage, en silice.

30

Dans le cadre de la présente invention, l'expression taille moyenne de particules correspond à la valeur de la mi-hauteur à 50 % (d50) du pic de distribution.

On peut également utiliser comme agent fonctionnel interactif. Les graphites ayant une forme physique différente de celle du noyau mais appartenant à la même classe de cristallinité soit haute, c'est-à-dire pour un d_{002} inférieur ou égal à 340, soit faible c'est-à-dire avec d_{002} supérieur à 340. À titre d'exemple, lorsque les particules-noyau sont de forme sphérique ou prismatique ou un mélange de ces deux, alors les particules-enrobage peuvent être par exemple de forme fibre, C60 ou C70.

Comme agent fonctionnel interréactif on peut également utiliser les céramiques. On utilise de préférence les céramiques de type TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 . Celles de type TiO_2 , et/ou ZrO_2 et plus particulièrement celles ayant une granulométrie comprise entre 10 et 500 nanomètres qui représentent une variante particulièrement intéressante.

On peut également utiliser les sels fluores tels que LiF ou les fluorures d'alcalins-terreux tels que $(LiF)CaF_2$.

Les métaux et les alliages sont également utilisables. Parmi les alliages, ceux de type métallique et plus particulièrement encore les alliages métalliques contenant un des éléments du groupe constitué par Si, Sn, Ag et Al sont d'un intérêt particulier.

On peut également utiliser comme agent fonctionnel interréactif: les oxydes, de préférence les oxydes de type MgO , Li_2CO_3 et SiO_2 , et les oxydes de silicium qui se révèlent particulièrement intéressants.

L'agent fonctionnel interréactif peut être choisi dans le groupe constitué par les polymères à l'état solide à température ambiante.

On retient de préférence:

- les polymères à quatre branches ayant de préférence des terminaisons hybrides, plus préférentiellement encore ceux ayant des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl; une

branche au moins (et de préférence au moins deux branches) dudit polymère à quatre branches étant susceptible(s) de donner lieu à une réticulation;

- les polyoxydes de propylène et les polyoxydes d'éthylène d'un poids moléculaire moyen variant avantageusement de 150 à 20000; et

5 - les polysiloxanes ([Si(R)-O]-) tels que ceux de type poly(diméthyl)siloxane, poly(éthoxysiloxane), poly(octaméthyl)trisiloxane, ayant de préférence un poids moléculaire variant de 150 à 10000, plus préférentiellement encore les polyoxysiloxanes de type Poly(diméthylsiloxane-co-méthylphénylsiloxane) ayant de préférence un poids moléculaire d'environ 800; et

10 - les mélanges d'au moins deux de ces derniers. Les polymères à quatre branches sont définis plus en détail dans la demande PCT WO/0363287.

Des mélanges d'agents fonctionnels interactifs peuvent également être utilisés pour la mise en œuvre du procédé de l'invention. Ainsi à titre d'exemples, les deux mélanges suivant constitués par :

- 15 - 60 % de Poly(diméthylsiloxane) et par 40 % de TiO_2 , et
 - 54 % de Poly(diméthylsiloxane), 36 % de TiO_2 et 10 % de Li_2CO_3 .

La taille X des particules constitutives du noyau et celle Y des particules utilisées pour constituer l'enrobage du noyau vérifient la relation $Y/X < 1$. De préférence X est supérieur
 20 d'au moins 150 %, et de préférence d'au moins 200 % à Y. Cette caractéristique joue un rôle important en ce qui concerne l'uniformité des mélanges de particules enrobées obtenues.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, les particules de taille X et/ou celles de taille Y utilisées possèdent une forme physique de type cylindrique, prismatique et/ou de
 25 palette.

L'étape de co-broyage est réalisée de préférence sous atmosphère inerte de façon à diminuer les risques d'évaporation du carbone due à la formation de CO_2 .

30 L'atmosphère inerte retenue est de préférence constitué par un ou plusieurs gaz inertes. De préférence on utilise une atmosphère constituée d'un gaz choisi dans le groupe constitué par l'argon et l'azote et les mélanges de ces gaz, plus préférentiellement encore en présence d'argon substantiellement pur.

L'étape de cobroyage du procédé de l'invention est réalisée avantageusement à une température comprise entre 20 et 1.000 °Celsius, et de préférence à une température comprise entre 25 et 800 °Celsius.

5

La durée de l'étape de cobroyage est avantageusement comprise entre 10 secondes et 4 heures. De préférence cette durée est comprise entre 60 secondes et 3 heures.

10

L'étape de cobroyage du procédé de l'invention peut être conduite à sec ou en présence d'eau ou d'un solvant organique. Ce solvant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les cétones, les alcènes, les alcanes, les alcools et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

15

De préférence on utilisera de l'eau, de l'acétone, du toluène, de l'heptane, du méthanol ou un mélange d'au moins deux de ces derniers.

20

L'eau en raison de son caractère non polluant est le solvant préféré.

Le solvant résiduaire est éliminé de préférence par extraction ou par évaporation à la fin de l'étape de cobroyage. Cette élimination du solvant est réalisée de préférence jusqu'à 90 %.

25

Le solvant est avantageusement ajouté avant le démarrage du cobroyage. Par exemple, on prépare un mélange des particule-enrobage et du solvant, puis on y ajoute, une fois le mélange homogénéisé, les particules-noyau.

La quantité de solvant utilisée représente entre 1 et 10 % du poids des particules-enrobage soumises au co-broyage. De préférence, on utilise entre 2 et 5 % de solvant.

30

Selon une autre mode particulièrement avantageux de réalisation du procédé de l'invention, les tailles des particules sont choisies de telle manière que le rapport Y/X varie entre 0,17 et 0,6, de préférence ledit rapport varie entre 0,25 et 0,35.

Les techniques utilisées pour le cobroyage sont les méthodes habituellement utilisées dans la technique considérée. Ainsi lorsque le cobroyage est réalisé mécaniquement, on utilise, par exemple, le HEBM, le jet air-miling, la mécanofusion telle que celle de type Hosokawa, l'hybridization par exemple celle réalisée par mise en œuvre d'un système NHS-0 commercialisé
5 par la société NAR- Japon et/ou par mise en œuvre d'une combinaison de ces techniques.

Selon un mode avantageux, le cobroyage est réalisé par mécanofusion à une vitesse de rotation de l'installation comprise entre 2.000 et 3.000 tours/minute, préférentiellement ladite vitesse de rotation est comprise entre 2.300 et 2.700 tours/minutes. Selon ce mode, la durée du cobroyage
10 est avantageusement comprise entre 10 et 210 minutes, plus préférentiellement encore la durée est comprise entre 15 et 60 minutes.

Selon un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, les particules du mélange obtenue ont une forme ellipsoïdale.

15 Avantageusement, la densité de compaction du mélange de particules obtenu par le procédé de l'invention est au moins 2 fois supérieure à celle du mélange initial des particules de taille X et de celles de taille Y utilisées au démarrage dudit procédé. De préférence, la densité de compaction du produit final est $> 0,9\text{g/cc}$, plus préférentiellement encore la densité de
20 compaction est $\geq 1\text{g/cc}$.

Le procédé de l'invention est avantageusement mis en oeuvre avec des particules de taille X qui possèdent une surface spécifique, mesurée à l'aide du microscope électronique à balayage, variant entre 1 et $50\text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement encore la surface spécifique est comprise entre
25 2 et $10\text{ m}^2/\text{g}$.

La surface spécifique (BET) des particules de taille Y varie entre 5 et $800\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence elle varie entre 10 et $500\text{ m}^2/\text{g}$.

30 Lorsque l'enrobage des particules noyau est réalisé en utilisant des particules de céramique de taille moyenne Y_c , on choisit préférentiellement ces particules de façon à ce que le rapport Y_c/X soit inférieur à 1, et de préférence à ce que le rapport soit compris entre 0,0008 et 0,007.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec des céramiques électroniquement conductrices. De telles céramiques sont de préférence choisies dans le groupe constitué par les nitrures, notamment TiN et GaN.

5

Lorsque l'on utilise une céramique électroniquement non-conductrice, cette dernière est choisie de préférence dans le groupe constitué par Al_2O_3 et BaTiO_3 .

10

Lorsqu'on utilise une céramique électroniquement semi-conductrice, cette dernière est préférentiellement sélectionnée dans le groupe constitué par SiC et BaTiO_3 .

15

Selon une variante particulièrement intéressante de mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise comme agent fonctionnel interréactif des particules de céramique ayant une taille moyenne Y_c telle que $10\text{nm} < Y_c < 1\mu\text{m}$, de préférence telle que $50\text{nm} < Y_c < 150\text{nm}$.

20

Lorsque les particules de taille moyenne Y sont des particules d'un alliage (ci-après appelées particules de taille Y_a), elles sont avantageusement constituées au moins en partie de Al, Sn, Ag, Si ou d'un mélange d'au moins deux de ces derniers éléments et le rapport Y_a/X est tel que $0,005 > Y_a/X > 0,2$, de préférence ledit rapport vérifie la relation $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.

Un second objet de la présente invention est constitué par les particules enrobées susceptibles d'être obtenues par l'un des procédés constitutifs du premier objet de la présente invention.

25

Ces particules comportent un noyau conducteur, constitué d'au moins un graphite, enrobé de façon continue ou discontinue par au moins une couche obtenue à partir d'un agent fonctionnel interréactif sélectionné dans le groupe constitué par les graphites d'une nature et/ou d'une forme différente de celle constituant le noyau mais de même cristallinité, les céramiques, les métaux et les alliages, notamment les alliages de type métallique ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

30

Parmi ces particules, celles dont le noyau est constitué d'un graphite d'une pureté supérieure à 95 % sont particulièrement intéressantes en ce qui concernent leur propriétés électrochimiques. Pour

l'optimisation des propriétés électrochimiques il est en effet important, lorsque des impuretés sont présentes dans le noyau, qu'elles n'interfèrent pas avec les propriétés électroniques de ladite particule enrobée.

5 Ainsi, selon un autre mode particulier de réalisation des particules, on réalise un enrobage qui neutralise les interférences électroniques générées par les impuretés présentes dans le noyau de graphite. Un tel enrobage protecteur est constitué par un matériau différent de la ou des impureté(s) présente(s) dans le noyau de graphite et susceptibles de générer de générer des réactions parasites. À titre d'exemple d'impuretés susceptibles d'être présentes dans le noyau de
10 graphite: on peut mentionner celles de type Al_2O_3 , SiO_2 , oxyde de fer ou soufre.

Les particules enrobées de l'invention présentent de préférence une taille comprise entre 7 et 100 micromètres, de préférence la taille du noyau est comprise entre 10 et 30 micromètres et l'enrobage du noyau est avantageusement en graphite et d'une épaisseur moyenne comprise entre 1
15 et 5 micromètres.

Une autre sous-famille particulièrement intéressantes de particules de l'invention est constituée par les particules dans lesquelles l'enrobage du noyau est constitué par une céramique d'une épaisseur moyenne comprise entre 50 et 150 nanomètres.

20

Une autre sous-famille particulièrement intéressante de particules selon l'invention est constituée par les particules, dans lesquels le noyau est recouvert de deux couches successives continues et/ou discontinues, chacune des couches ayant de préférence des épaisseurs respectives E_1 et E_2 comprises entre 50 nanomètres et 5 micromètres, par des étapes successives de cobroyage. Ces
25 particules à enrobage double sont préparées par mise en œuvre de deux cobroyages successifs. Les particules enrobées obtenues dans la première étape de cobroyage jouent maintenant le rôle de "noyau" et les particules-enrobage utilisées pour réaliser le deuxième enrobage sont d'une taille sensiblement inférieure à la taille des particules enrobées une première fois. Les autres conditions opératoires du second cobroyage restent sensiblement similaires.

30

Deux couches successives peuvent être constituées d'un matériau différent.

À titre d'exemple, une sous-famille de particules à multi-enrobage, selon l'invention est constituée par les particules dont le noyau est recouvert de trois couches, chacune des 3 couches ayant respectivement une épaisseur E_1 , E_2 , E_3 comprise de préférence entre 50 nanomètres et 5 micromètres et les épaisseurs des trois couches étant telles que leur somme est de préférence inférieure à 10 micromètres. Dans ces particules à trois couches chacune des 3 couches peut être constituée d'un matériau différent. À noter que la même approche est applicable pour la préparation de ces particules à 3 enrobages que dans le cas des particules à 2 enrobages, à la différence que l'on réalise une étape supplémentaire de cobroyage de la particule-noyau à double enrobage par des particules-enrobage d'une taille sensiblement inférieure à la taille des particules à double enrobage. Les autres conditions opératoires pour le troisième cobroyage restent sensiblement les mêmes.

Les particules à enrobage multiple ainsi préparées présentent des propriétés électrochimiques et mécaniques particulièrement intéressantes, notamment en ce qui concerne la capacité électrochimique et la sécurité de fonctionnement des batteries qui les incorporent, et ce, grâce à l'absence d'exothermes importants.

Les particules constituées d'un cœur de graphite recouvert au niveau de sa surface externe pour au moins 80 % par ledit enrobage présentent d'excellentes propriétés électroniques.

Les mélanges de particules de la présente invention présentent d'excellentes propriétés électriques et notamment une conductivité électronique pouvant varier entre 10^{-22} et $10^3 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Dans le cas de mélanges de particules dans lequel le noyau est constitué de graphite et l'enrobage est de type métallique, on mesure une conductivité électronique supérieure à $300 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Dans le cas de mélange de particules dans lequel l'enrobage est constitué d'aluminium, la conductivité électronique mesurée est supérieure à $350 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et atteint même dans la majorité des cas des valeurs supérieures à environ $377 \times 10^3 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des particules enrobées selon le deuxième objet l'invention comme matériau isolant ou conducteur pour électrodes de générateurs électriques.

5 Selon un mode avantageux, on utilise des particules enrobées de CeO_2 , Li_3PO_4 , de graphite-Ag, Li_2CO_3 et/ou de MgO-graphite, Li_2Co_3 -LiF dans les piles à combustible. Les particules jouant, dans cette application, le rôle de stockage d'énergie.

10 Un quatrième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des particules enrobées de l'invention, notamment de polymères-graphites dans des revêtements, de préférence dans les peintures. Les particules enrobées jouant dans cette application le rôle d'additifs renforçant notamment les propriétés mécaniques du film de peinture formé.

Définition de modes préférentiels de l'invention

15

Un co-broyage du graphite, en forme de fibres, par du graphite en forme de sphères est obtenu par mélange d'un graphite de taille de particule de $20\mu\text{m}$ avec un autre graphite ayant une taille de particules qui varie de 2 à $7\mu\text{m}$. Ce cobrayage est obtenu par un mélange à sec ou par voie solvant en utilisant un ball mill à haute énergie "HEBM" de Spex, par mécanofusion de type 20 Hosokawa ou par «hybridization» de type Nara. La particule de graphite naturel ou artificiel, de forme prismatique à l'origine, passe par une nouvelle forme ellipsoïdale. Le mélange de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$ avec du graphite de taille de particule de $20\mu\text{m}$. Ce mélange est obtenu par HEBM dans un milieu sec ou liquide ou par mécanofusion. La densité de compaction (tap density) du mélange et la particule finale se transforme en forme ellipsoïdale. Le mélange du cobroyé à trois éléments 25 est formé par du graphite naturel de $20\mu\text{m}$ avec une poudre métallique de type Sn et avec une céramique de type $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$. Le mélange graphite-métal est cobroyé par HEBM (sec ou dans un solvant) ou par mécanofusion ou par hybridization, la particule se transforme en forme ellipsoïdale.

30 On constate ainsi une augmentation de la tap densité de l'électrode (généralement exprimée en grammes par cm^3), la cinétique et l'intercalation du lithium dans le graphite.

EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

5

Méthode A : Cobroyage du graphite par le graphite

La particule cœur de graphite naturel à une taille moyenne de 20 μ m et il est d'une forme prismatique. Ce graphite est mélangé avec du graphite de forme sphérique et présentant une taille
10 de particule qui varie entre 2 et 7 μ m. Les particules du graphite de petite taille servent à l'enrobage des particules du graphite de 20 μ m. Le cobroyage est obtenu par HEBM ou par mécanofusion (de type Hosokawa).

Méthode B : Cobroyage du graphite par la céramique.

15

Le cobroyage est effectué par un mélange de graphite naturel de taille de 20 μ m et de forme prismatique avec 10% de Li₂Ti₂O₇ de taille de particule inférieure à 1 μ m (sub-micron). Le graphite naturel est enrobé par les particules de céramique, ce qui rend sa forme ellipsoïdale. Ce
20 cobroyage est obtenu par HEBM ou par mécanofusion (de type Hosokawa).

20

Les propriétés électroniques de la céramique n'affectent pas la transformation de la particule prismatique vers la forme ellipsoïdale du cobroyé. Le potentiel d'intercalation du lithium dans la céramique, qui enveloppe le graphite, est superposé au potentiel de l'intercalation du lithium dans le graphite.

25

Méthode C : Cobroyage du graphite par un métal

Cette méthode utilise du graphite naturel de 20 μ m de forme prismatique mélangé avec 20% d'une poudre nanométrique d'étain (Sn). Ce mélange est broyé par mécanofusion de type
30 Hosokawa. Ainsi la forme prismatique du graphite est changée en une forme ellipsoïdale. L'insertion du lithium dans le métal Sn induit un alliage (Li_xSn_y) ayant un potentiel plus élevé par rapport à celui de l'intercalation du lithium dans le graphite. La formation de l'alliage

métallique donne lieu à un supplément de capacité massique (mAh/g) et volumique (mAh/l) à l'électrode. Ainsi la densité d'énergie massique (Wh/kg) et volumique (Wh/l) de la batterie est augmentée.

5 Exemple :

Un graphite naturel brésilien ayant une taille de particule de 350µm (souche) est réduit à 20µm par Jet-milling (graphite-A). Le graphite B a une taille de particule variant de 2 à 10µm, obtenu par jet milling du graphite souche. La densité de compaction des graphites A et B est environ
10 0,35g/cc.

Un mélange de 80% du graphite A et 20% du graphite B est introduit dans la mecanofusion de type Hosokawa modèle AMS-Lab pendant 30 minutes. Le produit obtenu à une densité de compaction de 0,75g/cc et une forme ellipsoïdale.

15

Il apparaît donc, dans le cas de l'intercalation dans un graphite naturel ou artificiel, que la cinétique du lithium est limitée par la forme prismatique des particules de ces matériaux (1). Dans ces matériaux, la fraction des plans basals f_b est dominante par rapport à la fraction edge f_e . Leur densité de compaction est faible (0,2-0,3g/cc) à cause de la forme de prismatique de leurs
20 particules. Ainsi, la cinétique et la diffusion du lithium dans le graphite ont été augmentées par transformation de la forme prismatique en une forme ellipsoïde. Cette forme ellipsoïdale réduit la fraction f_b qui apparaît représenter la barrière limitante à l'intercalation du lithium dans les graphites.

25 Cette forme ellipsoïdale avantageuse a ainsi été obtenue à titre illustratif par les trois méthodes ci-avant décrites, et qui plus est, avec un minimum de matériaux de départ.

Exemple A - enrobage à base de Li_2CO_3

30 Un mélange constitué par 500 grammes de particules d'un graphite de type est utilisé comme premier composant de départ.

Les particules du mélange qui ont une taille moyenne de 20 microns et une forme prismatique (NG20) sont traitées par à l'aide d'un dispositif de mécanofusion tel que ceux commercialisés par la société Hosokawa au Japon) pendant 15 minutes à une température de 25 degrés Celsius.

5 Sous l'effet du traitement, la surface des particules de graphite est modifiée et résulte en une forme sphérique, le mélange ainsi obtenu est qualifié de graphite SNG20.

45 grammes du mélange de SNG20 sont mélangés avec 5 grammes de Li_2CO_3 (μ) puis traité pendant 25 secondes à l'aide d'un hybridezer commercialisé par la société NARA au Japon.

10

Les particules de graphite ainsi obtenues comportent un enrobage comportant 10 % de carbonate de lithium (Li_2CO_3) et 90 % de graphite.

Les photos de ces particules sont les Figures 6A et 6B.

15

Exemple B (enrobage de Li_2CO_3 + LiF)

45 grammes du mélange SNG20 sont mélangés à 2.5 grammes de Li_2CO_3 et à 2.5 grammes de
20 LiF. Le mélange ainsi préparé est traité pendant 25 secondes à l'aide d'un hybridezer (NARA, Japon).

Les particules de graphite obtenues se caractérisent par un enrobage hybride composé de Li_2CO_3 et de LiF.

25

Exemple C (enrobage de Si) : HEBM+MECANO+Hybridezer

Une poudre macroscopique constituée de particules de 2 microns de Si est broyée dans un Spex HEBM (High energy Ball milling) pendant 2 heures et résulte en une poudre nano de Si.

30

Un mélange constitué de 45 grammes de particules sphériques de graphite SNG20 est mélangé avec 5 grammes de Si (μ) puis traité pendant 25 secondes par un hybridezer (NARA, Japon).

Les particules de graphite ainsi obtenues comportent un enrobage à base de particules nano-Si, d'une taille inférieure à 500 nanomètres.

- 5 Les particules obtenues sont visibles sur les photos des Figures 7A et 7B

Exemple D (enrobage de Si) : HEBM+MECANO

- 10 Une poudre macroscopique de 2 microns de Si est broyée dans un Spex HEBM (High energy Ball milling) pendant 2 heures pour obtenir du Nano Si.

Un mélange de 45 grammes de particules de graphite SNG20 est mélangé avec 5 grammes de particules de Si nano, pendant 15 minutes, par mecanofusion de (Hosokawa, Japon).

- 15 Les particule de graphite ainsi obtenues comportent un enrobage à base de particules Si-nano, d'une taille inférieure à 500 nanomètres.

Exemple E (enrobage de Si) : HEBM+INOMISER+HYBRIDYSER

- 20 Une poudre macroscopique de particules de Silicium (Si) d'une taille moyenne de 2 microns est broyée dans un Spex HEBM (High energy Ball milling) pendant 2 heures et résulte en un mélange de particules de silicium.

- 25 45 grammes d'un mélange de particules de graphite SNG20 obtenu dans l'exemple A est mélangé avec 5 grammes de particules de silicium d'une taille moyenne de 500 manomètres, pendant 25 secondes, à l'aide d'un hybridezer (NARA, Japon).

Exemple F (Synthèse en fonction d'huile de silicone)

- 30 Un mélange de particules de graphite SNG20 obtenu dans l'exemple A et d'huile de silicone dans la proportion massique de (10:90) est réalisé par HEBM.

Le mélange est chauffé pendant 4 heures sous atmosphère contrôlée (Argon).

Les photos des particules enrobées ainsi obtenues sont identifiées Figures 8A et 8B.

5 **Exemple G (Synthèse de particules enrobées en fonction d'un alliage de polymère Siloxane et ERM)**

Un mélange constitué par des particules de graphite de type SNG20 et d'un polymère hybride à 4 branches (PEO-PPO) Siloxane-ERM (1:1), de la compagnie DKS, dans la proportion massique
10 (80:20) est préparé par HEBM.

Le mélange est chauffé pendant 4 heures sous atmosphère contrôlée (Argon), à une température de 500 degrés Celsius.

15 Les particules de graphite ainsi préparées sont partiellement couvertes, pour 10 à 30 % de leur surface par du silicium et de carbone amorphe. Elles sont visibles sur les photos portant le titre Figures 9A et 9B.

Le carbone amorphe est le résultat de la pyrolyse du polymère de type ERM. Ce carbone assure
20 un double rôle, le premier rôle est de créer des ponts de conduction électronique entre le graphite et l'alliage de silicium, une fois que l'insertion du lithium dans le silicium est réalisée.

Le deuxième rôle du carbone est, grâce à la porosité du carbone ainsi formé à la surface des particules, d'absorber l'expansion volumique de l'alliage.

25 Par ailleurs, l'amélioration de l'homogénéité des mélanges de particules obtenus par le procédé de l'invention a été mis en évidence de la façon suivante.

On a procédé à un mélange classique de deux types de particules à savoir des particules de type
30 Si ou Li_2Co_3 de répartition granulométrique 500 nm (d50) D10, 300 nm et D90, 1 micron avec des particules de graphite de répartition granulométrique 20 microns (d50) D10, 10 microns et D90 28 microns.

Le mélange ainsi obtenu de façon traditionnelle, par simple mélange, révèle lors d'une analyse granulométrique réalisée avec l'appareil MicroTrac X100 de la société Horiba, deux pics relatifs à des concentrations à 0.5 micron et à 20 microns.

5

Par contre, lorsqu'on réalise un cobroyage intime par Mécanofusion ou par Hybrideser selon le procédé de l'invention, l'analyse granulométrique révèle un seul pic à 20 microns.

10 Ces résultats mettent en évidence le fait que les particules de graphite sont complètement enrobées par des particules de Type Si ou Li_2Co_3 . Par ailleurs, ces résultats expérimentaux révèlent une excellente force de contact entre les petites particules et le noyau de graphite.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente
15 invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un mélange homogène de particules enrobées comportant un noyau conducteur à base de graphite et au moins deux enrobages partiels ou complets de la surface dudit noyau, l'enrobage étant à base d'au moins deux agents fonctionnels interréactifs constitués d'un matériau différent dans sa composition et/ou dans sa forme physique du matériau constitutif du noyau des particules enrobées, ledit procédé comportant au moins une étape de co-broyage des particules de graphite du noyau avec les particules d'un premier agent fonctionnel interréactif, les particules de graphite ayant une taille moyenne X et celles du premier agent fonctionnel interréactif ayant une taille moyenne Y telle que le rapport Y/X soit inférieur à 1, les particules enrobées obtenues dans la première étape de co-broyage étant soumises à un deuxième co-broyage en présence d'un agent fonctionnel interréactif identique ou différent du premier agent fonctionnel interréactif utilisé dans la première étape de co-broyage, la taille moyenne des particules du deuxième agent fonctionnel interréactif étant inférieure à celle des particules enrobées obtenues dans la première étape de co-broyage.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les agents fonctionnels interréactifs sont choisis dans le groupe constitué par :

- les graphites d'une forme différente de celle du ou des graphites constitutifs du noyau mais appartenant à la même classe de cristallinité;
- les céramiques;
- les sels fluorés ou les fluorures d'alcalino-terreux;
- les métaux et les alliages;
- les oxydes;
- les polymères à l'état solide à température ambiante; et
- les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

3. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les céramiques sont des céramiques de TiO_2 , des céramiques de Al_2O_3 , des céramiques de ZrO_2 , des céramiques de SiC ou des céramiques de Si_3N_4 .

4. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les céramiques sont des céramiques de TiO_2 , des céramiques de ZrO_2 ou un mélange de ces dernières.
- 5 5. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les métaux et les alliages sont des alliages métalliques.
6. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les sels fluorés sont le LiF .
- 10 7. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les fluorures d'alcalino-terreux sont (LiF) CaF_2 .
8. Procédé de préparation selon la revendication 5, dans lequel les alliages métalliques comprennent un des éléments du groupe constitué par Si, Sn, Ag et Al.
- 15 9. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les oxydes sont MgO , Li_2CO_3 ou SiO_2 .
- 10 10. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel les polymères à l'état solide à température ambiante sont des polymères à quatre branches ayant au moins une branche susceptible de donner lieu à une réticulation; des polyoxydes de propylène ou des polyoxydes d'éthylène d'un poids moléculaire moyen variant de 150 à 20000; ou des polysiloxanes.
- 25 11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le polymère à quatre branches a des terminaisons hybrides.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel les terminaisons hybrides sont des terminaisons hybrides acrylates, des terminaisons hybrides alkoxy ou des terminaisons
30 hybrides vinyl.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les terminaisons hybrides acrylates sont des méthacrylates.
14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les terminaisons hybrides alkoxy ont de
5 1 à 8 atomes de carbone.
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel les terminaisons hybrides alkoxy sont des terminaisons hybrides méthoxy ou éthoxy.
- 10 16. Procédé selon la revendication 10, dans lequel les polysiloxanes sont des poly(diméthyl)siloxane, des poly(éthoxysiloxane), des poly(octaméthyl)trisiloxane ou des poly(diméthylsiloxane-co-méthylphénylsiloxane).
- 15 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel les poly(diméthyl)siloxane, les poly(éthoxysiloxane) ou les poly(octaméthyl)trisiloxane ont un poids moléculaire variant de 150 à 10000.
18. Procédé selon la revendication 16, dans lequel les poly(diméthylsiloxane-co-méthylphénylsiloxane) ont un poids moléculaire d'environ 800.
- 20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la taille des particules soumises au co-broyage est choisie de façon que X soit supérieur pour au moins 150 % à Y.
- 25 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la taille des particules soumises au co-broyage est choisie de façon que X soit supérieur pour au moins 200 % à Y.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel au moins 10 % de la surface des noyaux est recouverte d'un enrobage.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel au moins 80 % de la surface des noyaux est recouverte d'un enrobage.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel le mélange
5 homogène de particules enrobées obtenu est caractérisé par une distribution granulométrique à un seul pic, lorsqu'on fait une mesure de granulométrie à l'aide de l'appareil Microtrac X100 de la société MICROTRAC et/ou par un taux de conversion $\geq 90\%$.
- 10 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans lequel l'étape de co-broyage est réalisée sous atmosphère inerte.
25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel l'atmosphère inerte est constituée d'un gaz choisi dans le groupe constitué par l'argon et l'azote et les mélanges de ces gaz.
- 15 26. Procédé selon la revendication 24 ou 25, dans lequel l'atmosphère inerte est l'argon.
27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, dans lequel l'étape de co-broyage est réalisée à une température comprise entre 20 et 1000° Celsius.
- 20 28. Procédé selon la revendication 27, dans lequel la température est comprise entre 25 et 800° Celsius.
29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, dans lequel l'étape de
25 co-broyage est réalisée pendant une durée comprise entre 10 secondes et 4 heures.
30. Procédé selon la revendication 29, dans lequel la durée est comprise entre 60 secondes et 3 heures.
- 30 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans lequel l'étape de co-broyage est réalisée en présence d'un solvant choisi dans le groupe constitué par

l'eau, les solvants organiques, les solvants inorganiques, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

5 **32.** Procédé selon la revendication 31, dans lequel le solvant est choisi dans le groupe constitué par l'eau, les cétones, les alcènes, les alcanes et les alcools.

33. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le solvant est le choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'acétone, le toluène, l'heptane, le méthanol et les mélanges de ces derniers avec de l'eau.

10 **34.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, dans lequel le solvant utilisé est l'eau.

15 **35.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, dans lequel la quantité de solvant utilisé représente de 1 à 10 % du poids total des particules-enrobage présentes dans le mélange des particules soumis au co-broyage.

20 **36.** Procédé selon la revendication 35, dans lequel la quantité de solvant utilisé représente de 2 à 5 % du poids total des particules-enrobage présentes dans le mélange des particules soumis au co-broyage.

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, dans lequel les particules de taille X et/ou celles de taille Y ont une forme cylindrique, prismatique et/ou de palette.

25 **38.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, dans lequel le rapport Y/X varie entre 0,17 et 0,6.

39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel le rapport Y/X varie entre 0,25 et 0,35.

30 **40.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, dans lequel le co-broyage est réalisé mécaniquement.

41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel le co-broyage est réalisé par HEBM, par jet air-miling, par mécanofusion, par hybridization et/ou par mise en œuvre d'une combinaison de ces techniques.
- 5
42. Procédé selon la revendication 40 ou 41, réalisé par mécanofusion à une vitesse de rotation de l'installation comprise entre 2000 et 3000 tours/minute.
43. Procédé selon la revendication 42, dans lequel ladite vitesse de rotation est comprise
- 10 entre 2300 et 2700 tours/minute.
44. Procédé selon la revendication 42 ou 43, mis en œuvre pour une durée comprise entre 10 et 210 minutes.
- 15 45. Procédé selon la revendication 44, dans lequel la durée est comprise entre 15 et 60 minutes.
46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 45, dans lequel les particules du mélange obtenu ont une forme ellipsoïdale.
- 20
47. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, dans lequel la densité de compaction du mélange de particules obtenu est au moins 2 fois supérieure à celle des particules de taille X utilisées au démarrage dudit procédé.
- 25 48. Procédé selon la revendication 47, dans lequel la densité de compaction du produit final est $> 0,9\text{g/cc}$.
49. Procédé selon la revendication 48, dans lequel la densité de compaction est $\geq 1\text{g/cc}$.
- 30 50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 49, dans lequel la surface spécifique (BET) des particules de taille X varie entre 1 et $50\text{ m}^2/\text{g}$.

51. Procédé selon la revendication 50, dans lequel la surface spécifique (BET) des particules de taille X est comprise entre 2 et 10 m²/g.
- 5 52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 51, dans lequel, la surface spécifique (BET) du graphite Y varie entre 5 et 800 m²/g.
53. Procédé selon la revendication 52, dans lequel ladite surface spécifique (BET) du graphite Y varie entre 10 et 500 m²/g.
- 10 54. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 53, dans lequel les particules de taille moyenne Y sont des particules de céramique ci-après désignées particules de taille Y_c.
- 15 55. Procédé selon la revendication 54, dans lequel le rapport Y_c/X est inférieur à 1.
56. Procédé selon la revendication 55, dans lequel ledit rapport Y_c/X est compris entre 0,0008 et 0,007.
- 20 57. Procédé selon l'une quelconque des revendications 54 à 56, dans lequel la céramique est électriquement conductrice.
58. Procédé selon la revendication 57, dans lequel la céramique électriquement conductrice est choisie dans le groupe constitué par TiN et GaN.
- 25 59. Procédé selon l'une quelconque des revendications 52 à 54, dans lequel la céramique est électriquement non-conductrice.
60. Procédé selon la revendication 59, dans lequel la céramique électriquement non-conductrice est choisie dans le groupe constitué par Al₂O₃ et BaTiO₃.
- 30

61. Procédé selon l'une quelconque des revendications 52 à 54, dans lequel la céramique est électroniquement semi-conductrice.
62. Procédé selon la revendication 61, dans lequel la céramique électroniquement semi-conductrice est choisie dans le groupe constitué par SiC et BaTiO₃.
63. Procédé selon l'une quelconque des revendications 52 à 54, dans lequel les particules de la céramique ont une taille moyenne Y_c où $10\text{nm} < Y_c < 1\mu\text{m}$.
64. Procédé selon la revendication 63, dans lequel les particules de la céramique ont une taille moyenne Y_c où $50\text{nm} < Y_c < 150\text{nm}$.
65. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 51, dans lequel les particules de taille moyenne Y sont des particules d'un alliage, ci-après appelées particules de taille Y_a , constituées au moins en partie de Al, Sn, Ag, Si ou d'un mélange d'au moins deux de ces derniers.
66. Procédé selon la revendication 65, dans lequel le rapport Y_a/X est $0,005 > Y_a/X > 0,2$.
67. Procédé selon la revendication 66, dans lequel ledit rapport vérifie la relation $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.
68. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 67, dans lequel les particules enrobées préparées comportent un noyau conducteur à base de graphite et au moins trois enrobages partiels ou complets dudit noyau, les particules enrobées obtenues dans la deuxième étape de co-broyage étant soumises à un troisième co-broyage en présence d'un agent fonctionnel interréactif identique ou différent des agents fonctionnels interréactifs utilisés dans les deux premières étapes de co-broyage, la taille moyenne des particules du troisième agent fonctionnel interréactif étant inférieure à celle des particules enrobées obtenues dans la deuxième étape de co-broyage.

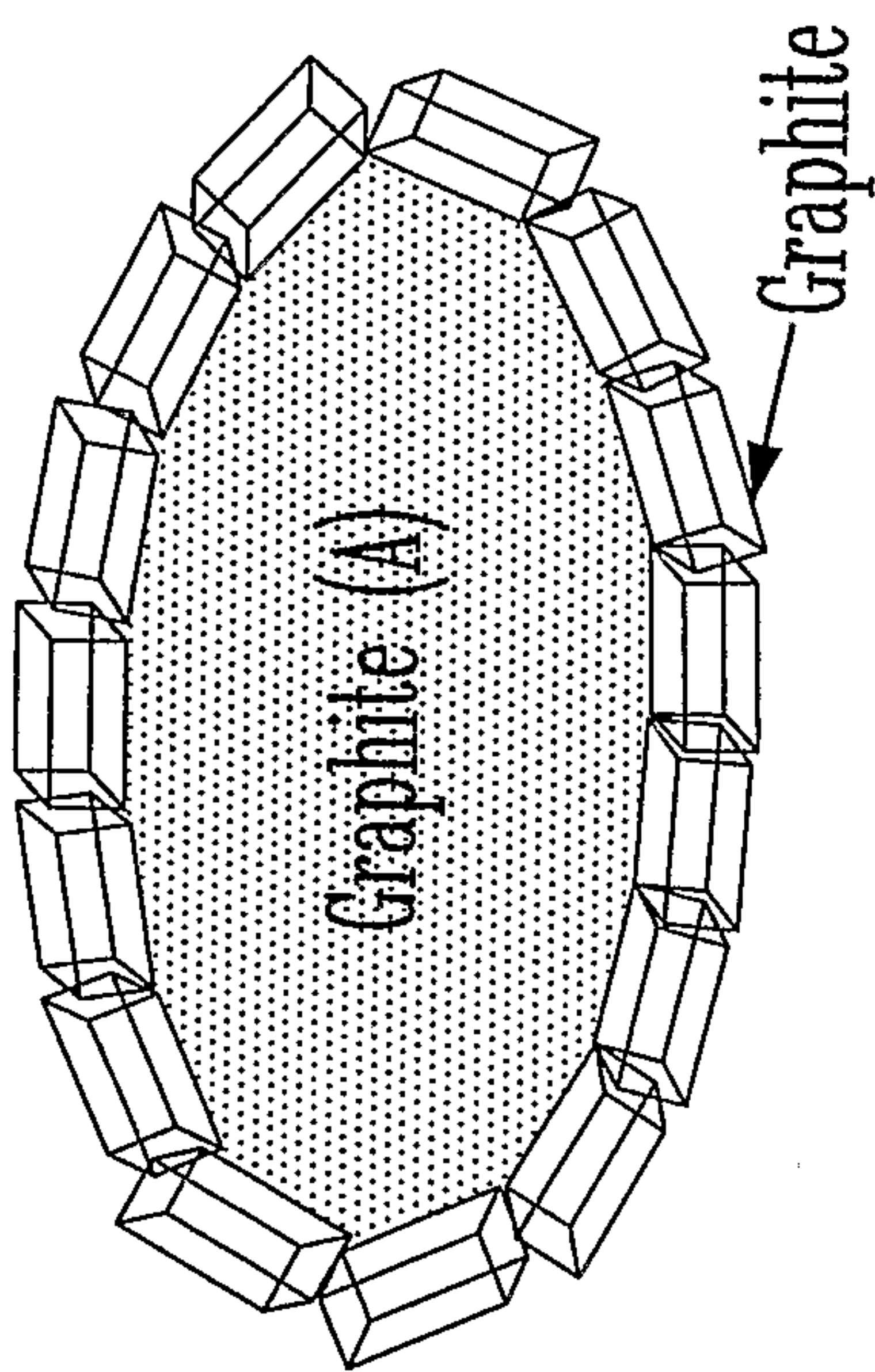
- 5 **69.** Particule enrobée obtenue selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 68, caractérisé en ce que ladite particule comporte un noyau au moins partiellement constitué de graphite et recouvert de deux couches successives continues ou discontinues d'un matériau obtenu à partir d'au moins deux agents fonctionnels interréactifs sélectionnés dans le groupe constitué par les graphites, les céramiques, les métaux et les alliages ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers, chacune des couches ayant des épaisseurs respectives E_1 et E_2 comprises entre 50 nanomètres et 5 micromètres.
- 10 **70.** Particule selon la revendication 69, constituée d'un noyau de graphite d'une pureté supérieure à 95 %.
- 71.** Particule selon la revendication 70, dans laquelle les impuretés présentes dans le noyau n'interfèrent pas avec les propriétés électroniques de ladite particule.
- 15 **72.** Particule selon la revendication 71, dans laquelle l'enrobage du noyau neutralise les interférences électroniques générées par les impuretés présentes dans le noyau de graphite.
- 20 **73.** Particule selon l'une quelconque des revendications 69 à 72, dans laquelle le noyau a une taille comprise entre 7 et 100 micromètres.
- 74.** Particules selon la revendication 73, dans laquelle la taille du noyau est comprise entre 10 et 30 micromètres.
- 25 **75.** Particule selon l'une quelconque des revendications 69 à 74, dans laquelle chacune des 2 couches est constituée d'un matériau différent.
- 30 **76.** Particule selon l'une quelconque des revendications 69 à 75, dans laquelle le noyau est recouvert de trois couches, chacune des 3 couches ayant respectivement une épaisseur

E_1 , E_2 , E_3 comprise de préférence entre 50 nanomètres et 5 micromètres et les épaisseurs des trois couches étant telles que leur somme est inférieure à 10 micromètres.

- 5 77. Particule selon la revendication 76, dans laquelle chacune des 3 couches est constituée d'un matériau différent.
78. Particule selon la revendication 69, constitué d'un cœur de graphite recouvert au niveau de sa surface externe pour au moins 80 % par ledit enrobage.
- 10 79. Mélange de particules obtenues par mise en œuvre d'un des procédés définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 68 ou telles que définies dans l'une des revendications 69 à 74 et ayant au moins une des propriétés suivantes :
- une conductivité électronique variant entre 10^{-22} et $10^3 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; et
 - une distribution granulométrique restreinte comprise entre [-50%,+50%].
- 15 80. Mélange de particules selon la revendication 79, dans lequel le noyau est constitué de graphite, l'enrobage est métallique et la conductivité électronique est supérieure à $300 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- 20 81. Mélange de particules selon la revendication 80, dans lequel l'enrobage est constitué d'aluminium et la conductivité électronique est supérieure à $350 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
82. Mélange de particules selon la revendication 81, dans lequel la conductivité électronique est supérieure à environ $377 \times 10^3 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- 25 83. Utilisation des particules selon la revendication 81 ou 82 comme matériau isolant ou conducteur pour électrode de générateur électrique.
84. Utilisation de particules selon la revendication 79, enrobées de CeO_2 , Li_3PO_4 , de graphite-Ag et/ou de MgO-graphite dans les piles à combustible.
- 30

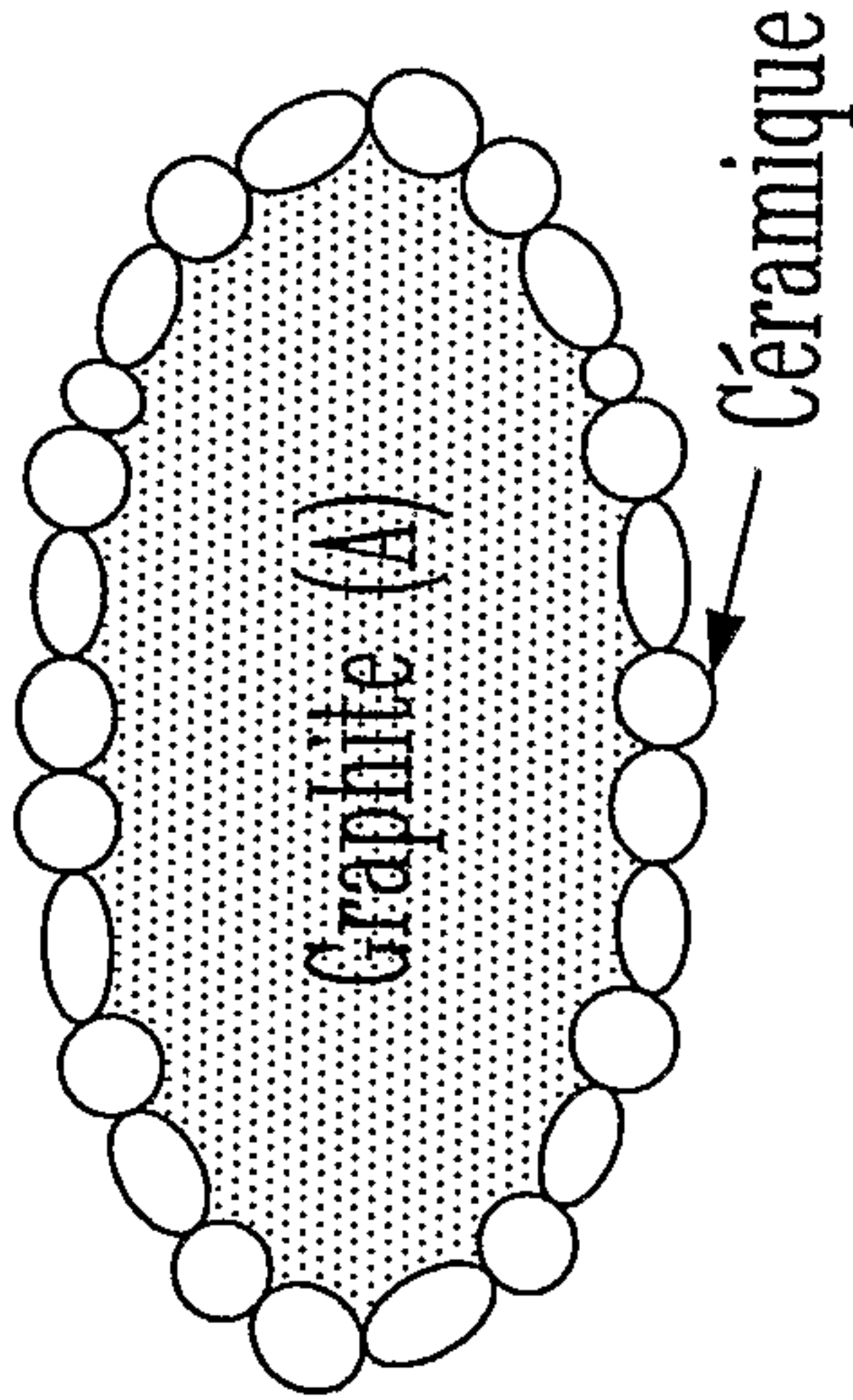
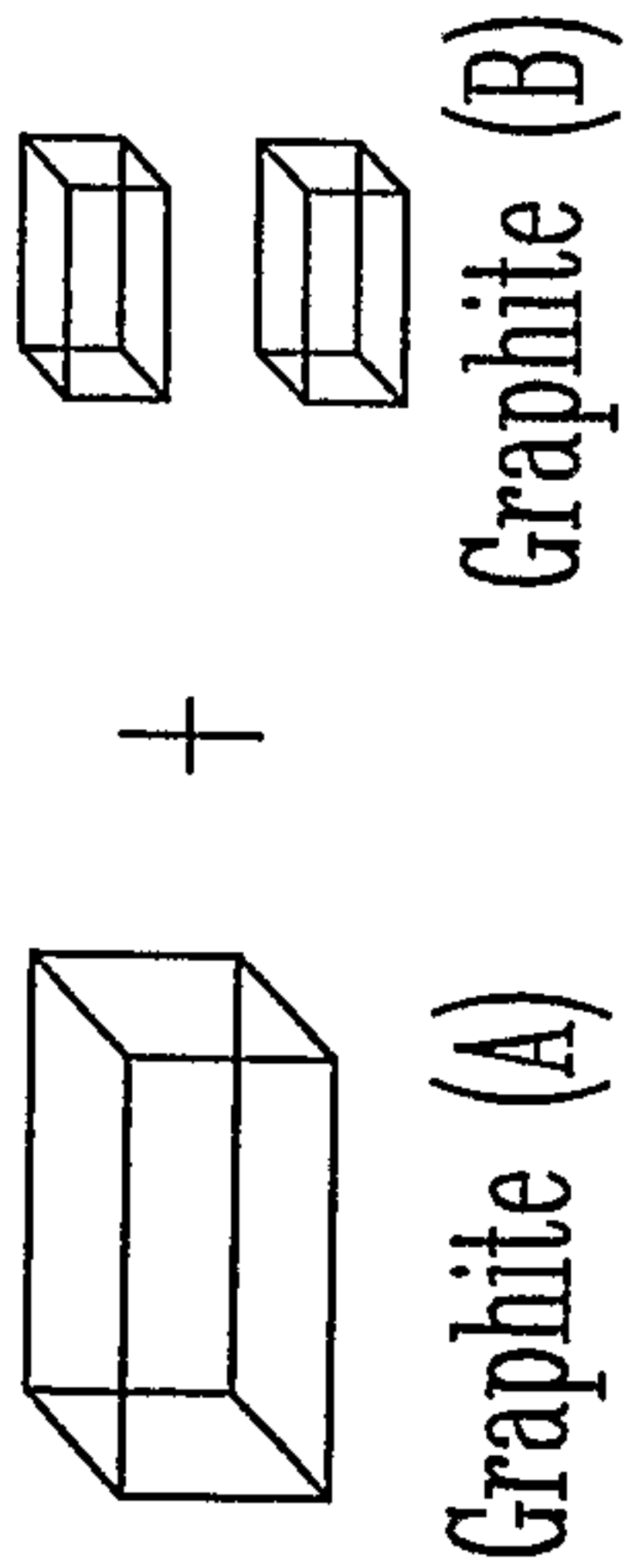
85. Utilisation de particules selon la revendication 83, enrobées de polymères-graphites dans des revêtements.

86. Utilisation de particules selon la revendication 85, caractérisée en ce que les
5 revêtements sont les peintures.



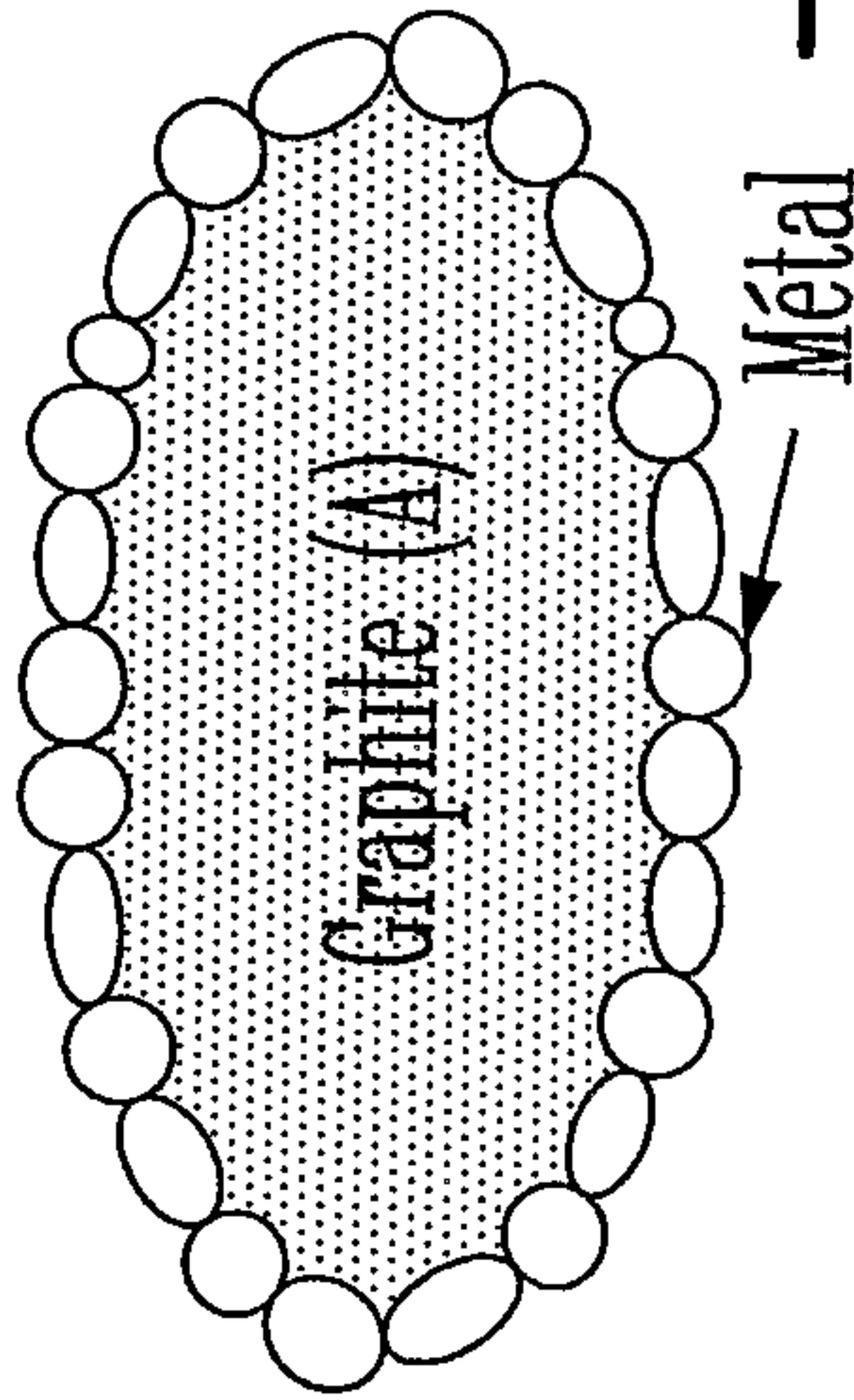
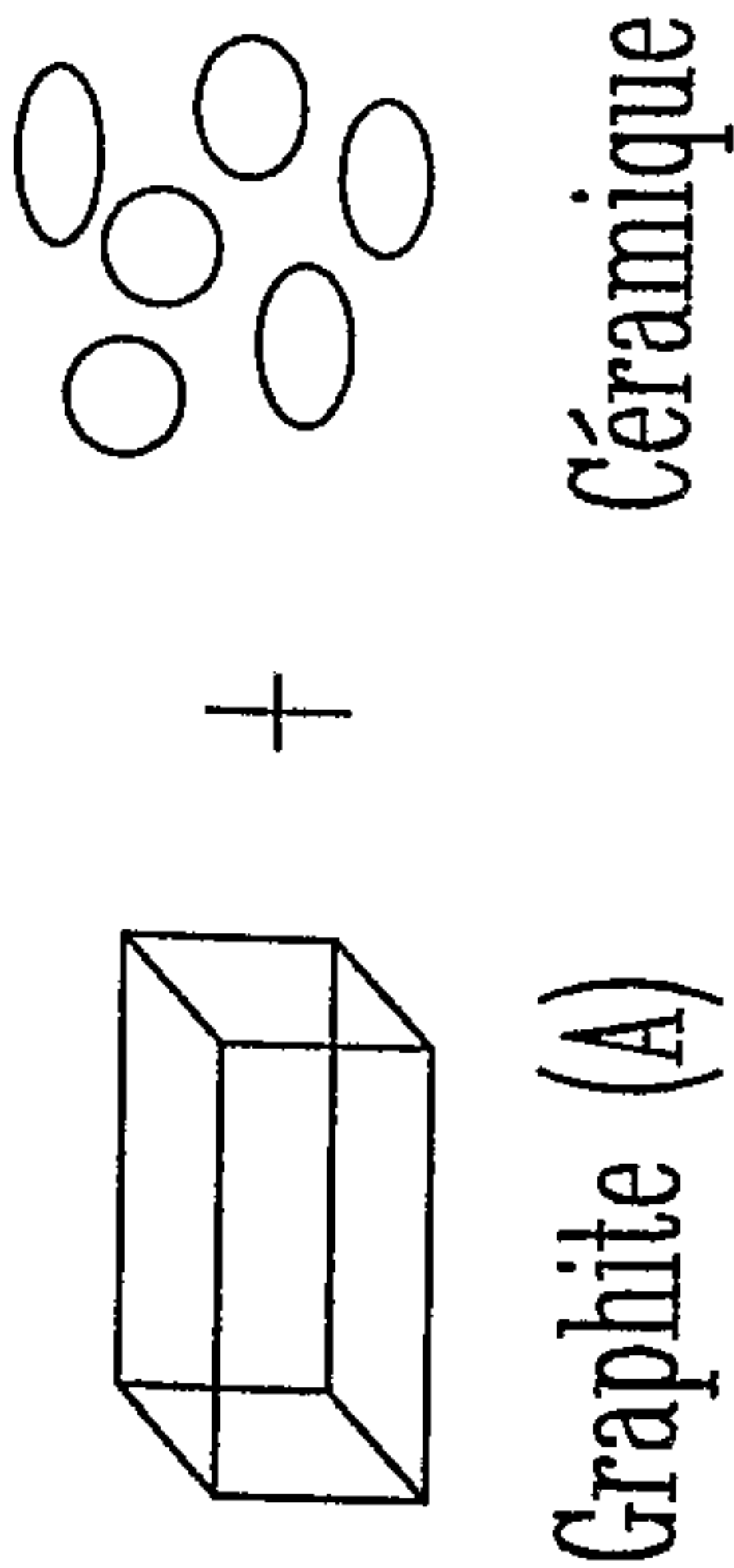
Mécanofusion

Méthode A



Mécanofusion

Méthode B



Mécanofusion

Méthode C

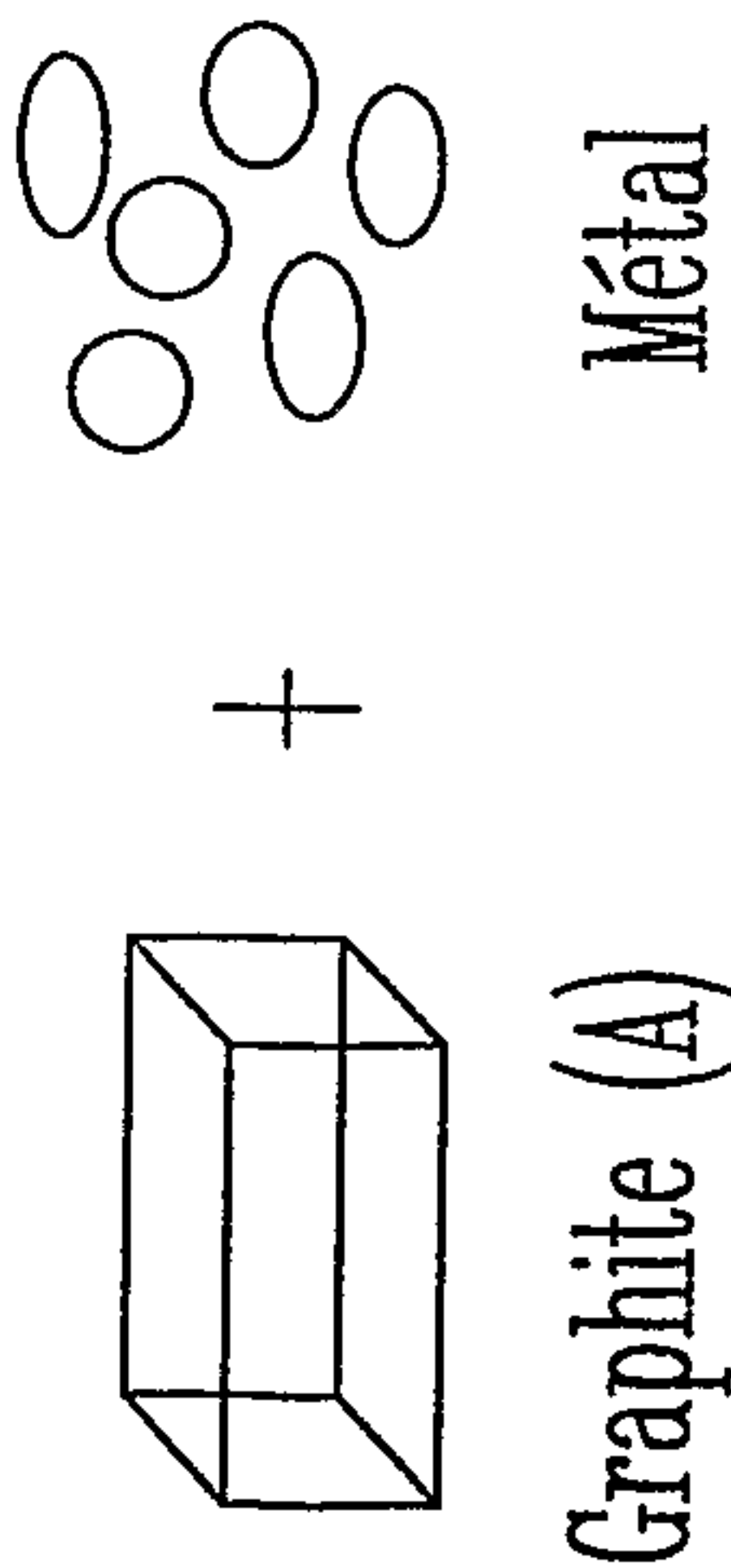
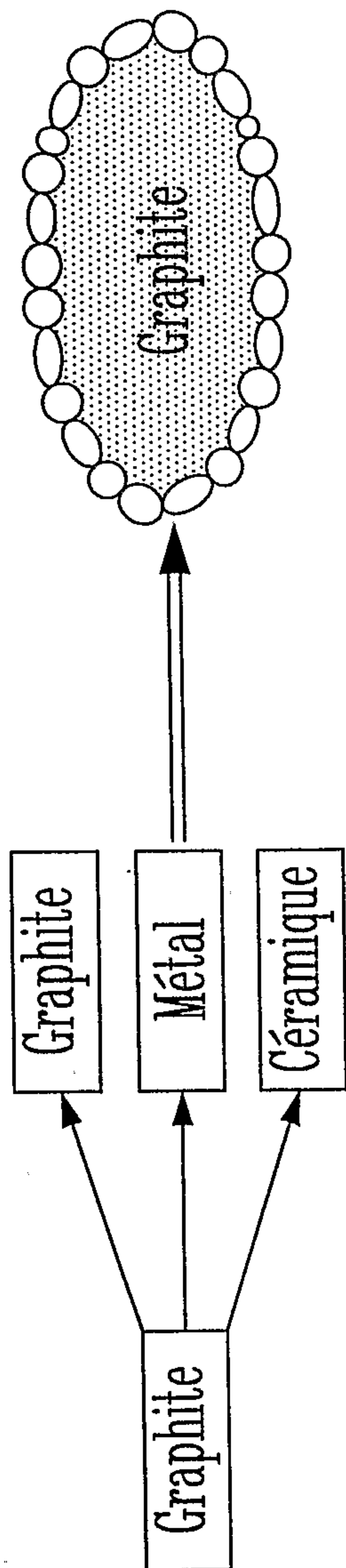
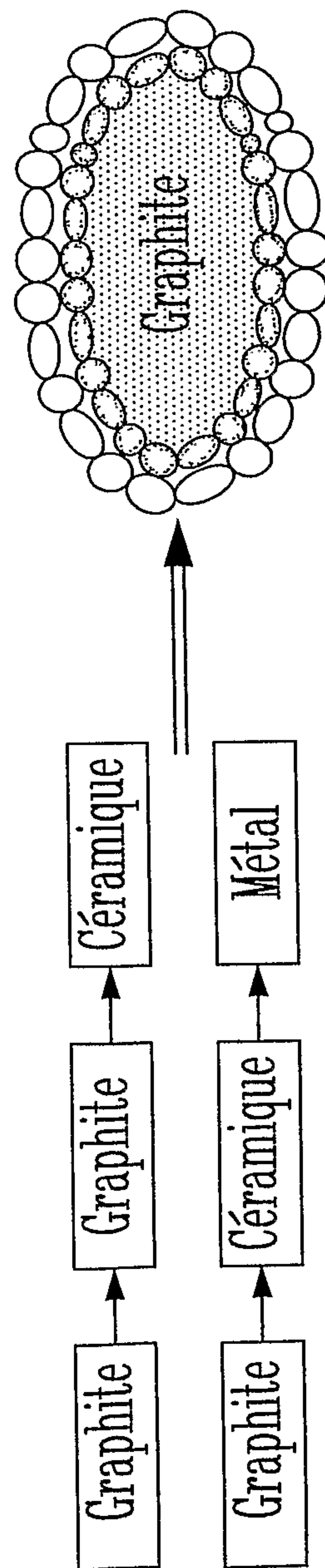
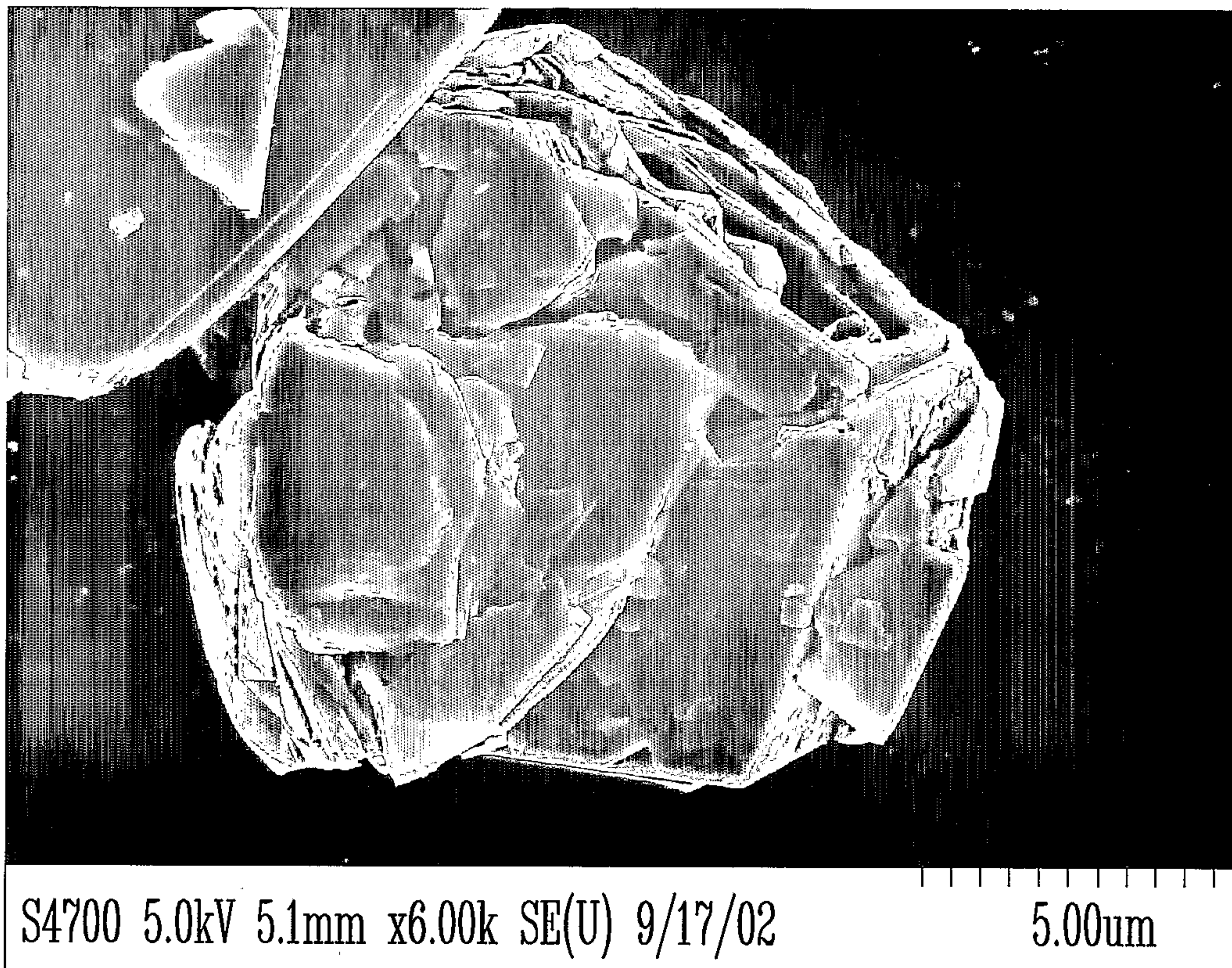
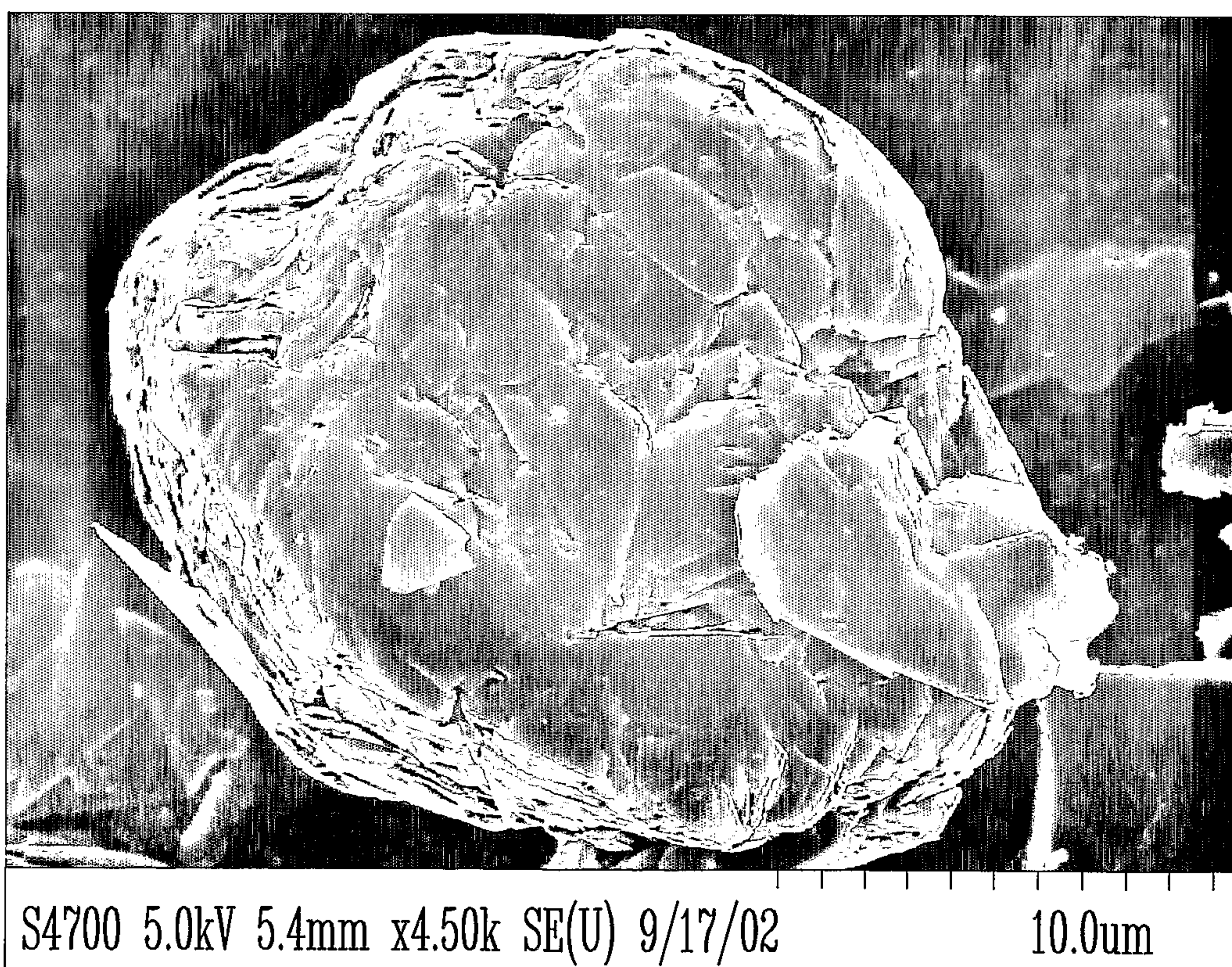


Figure 1

2 / 7

Figure 1Figure 2

3 / 7

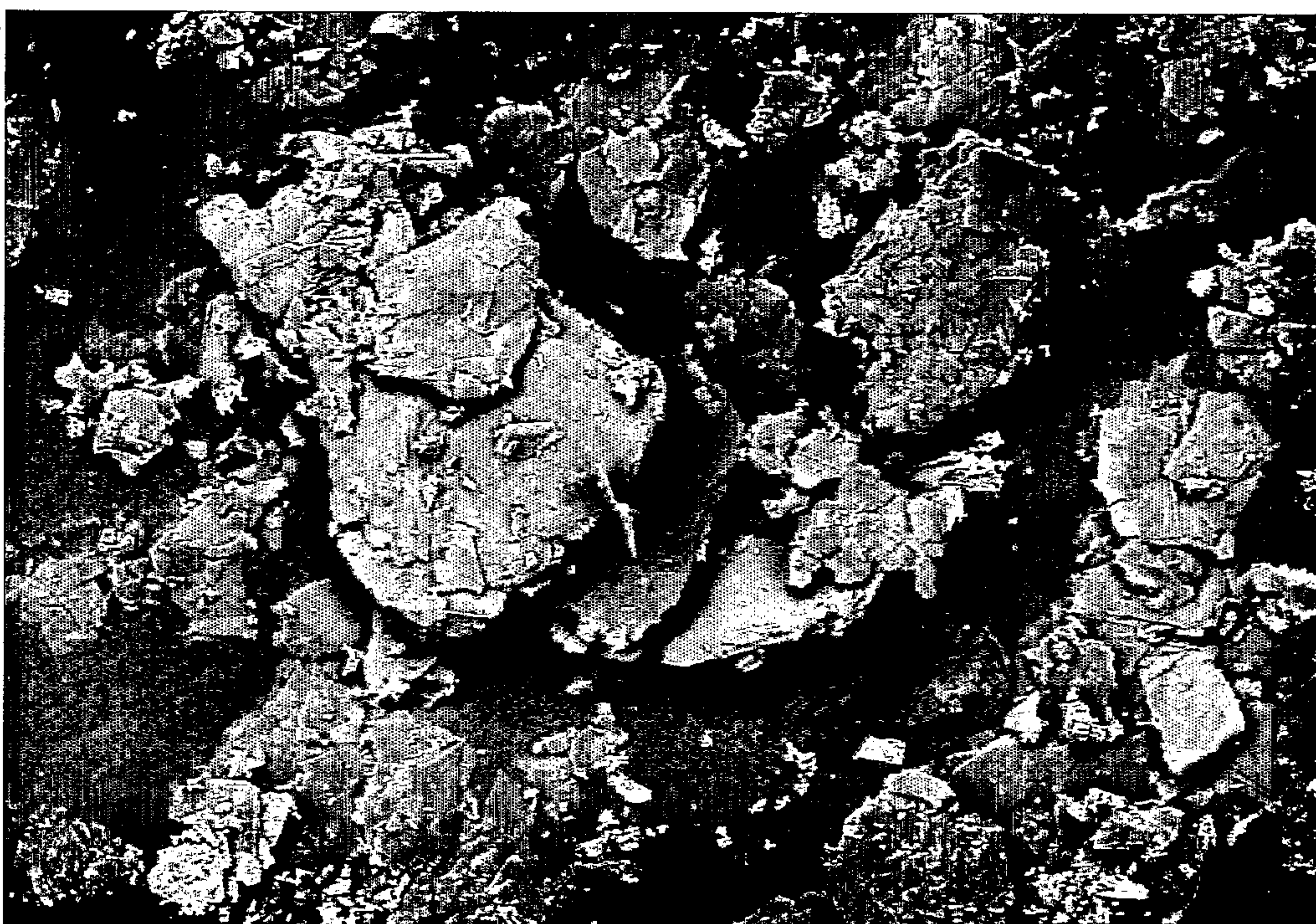
FIG. 4FIG. 5

4 / 7



S-4700HQ 5.0kV 11.5mm x3.50k YAGBSE

10.0um

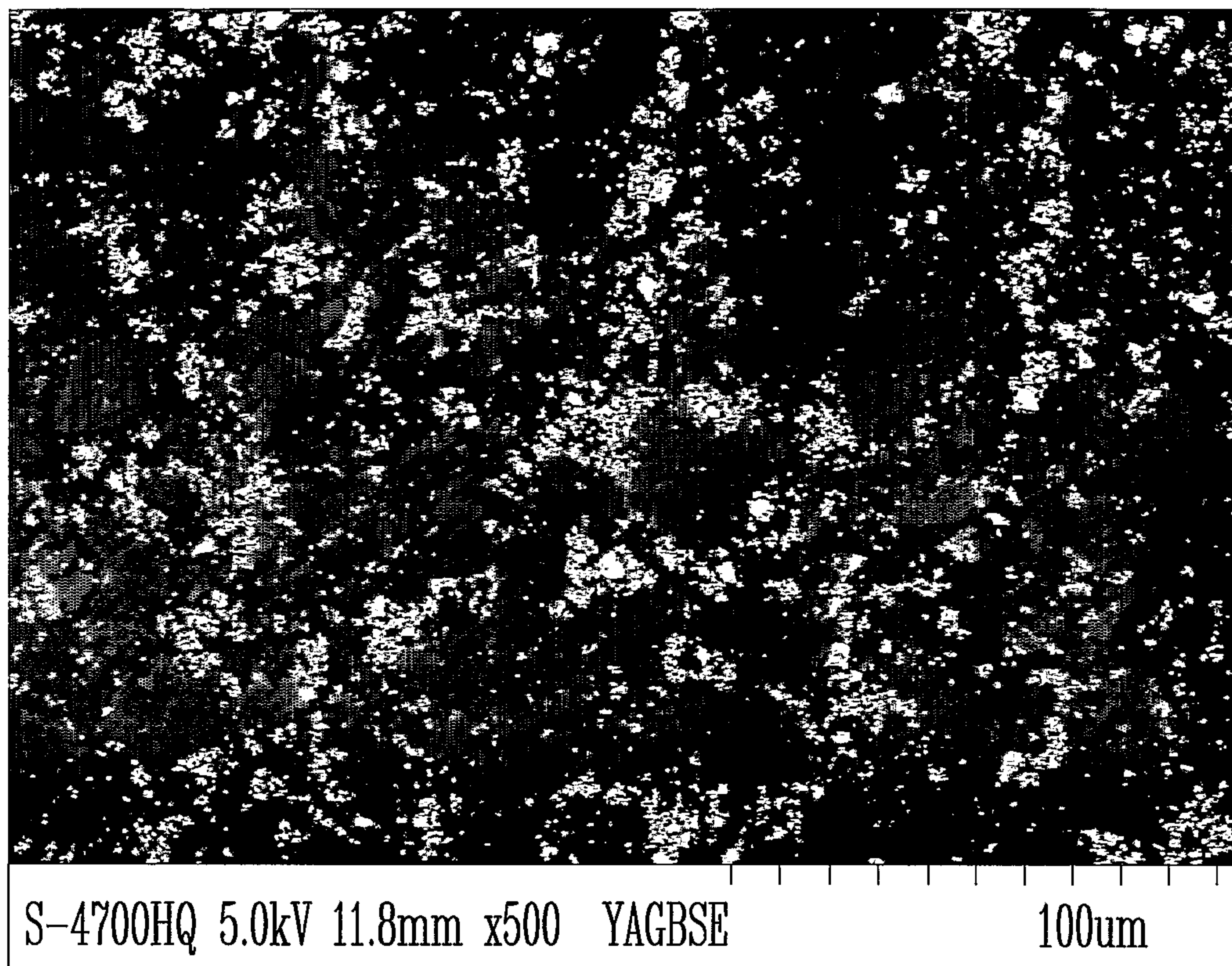
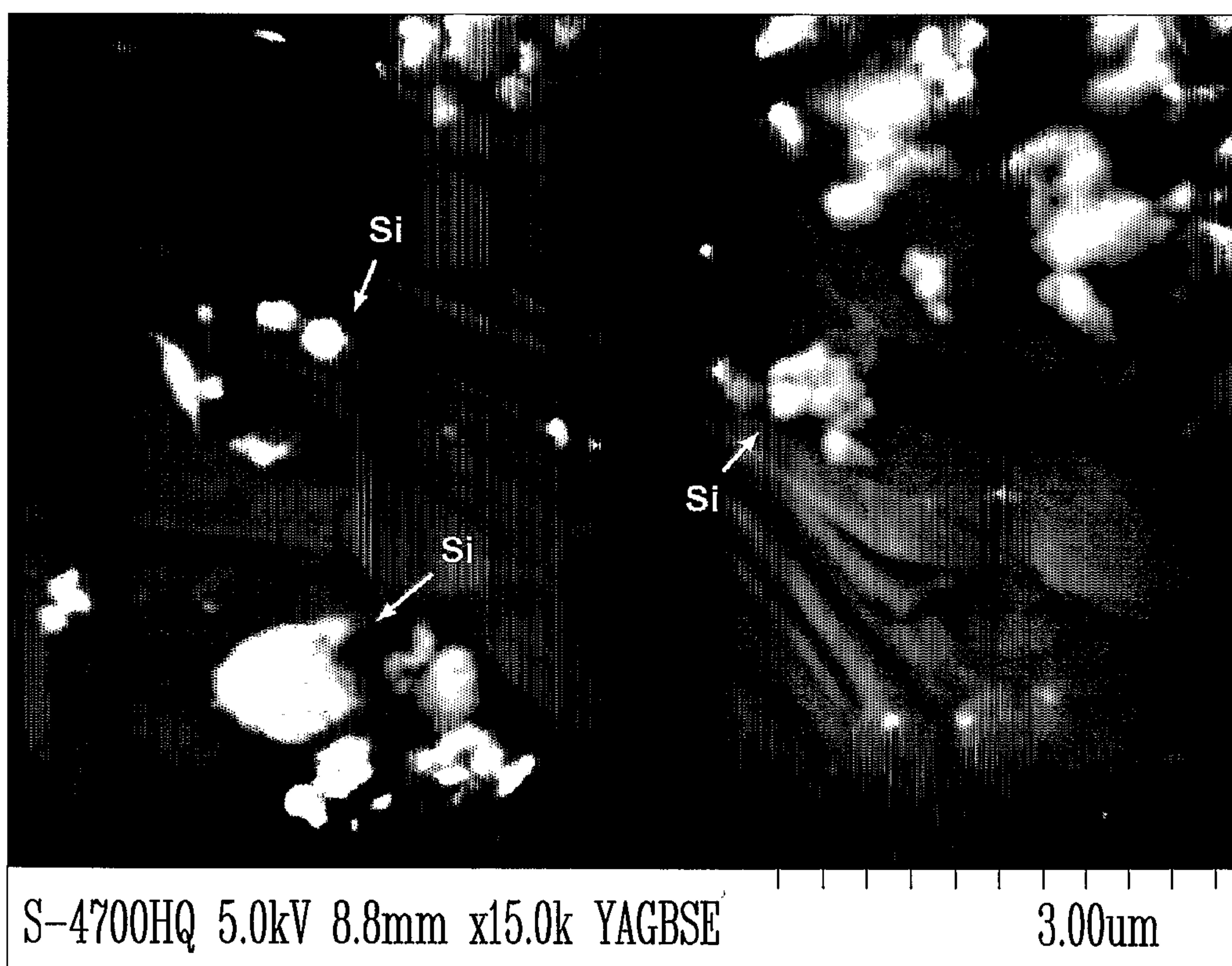
FEI - BA

S-4700HQ 5.0kV 11.5mm x900 YAGBSE

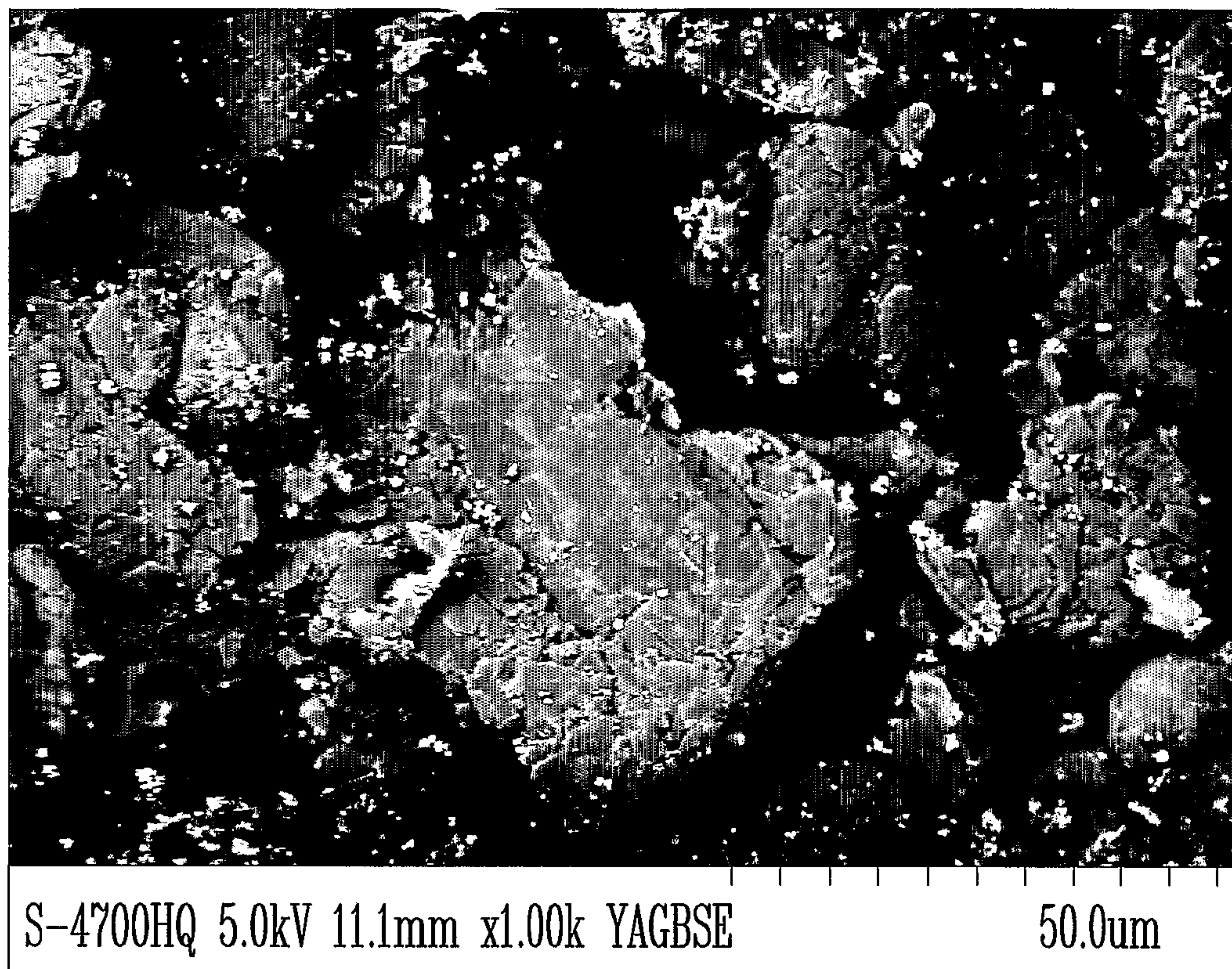
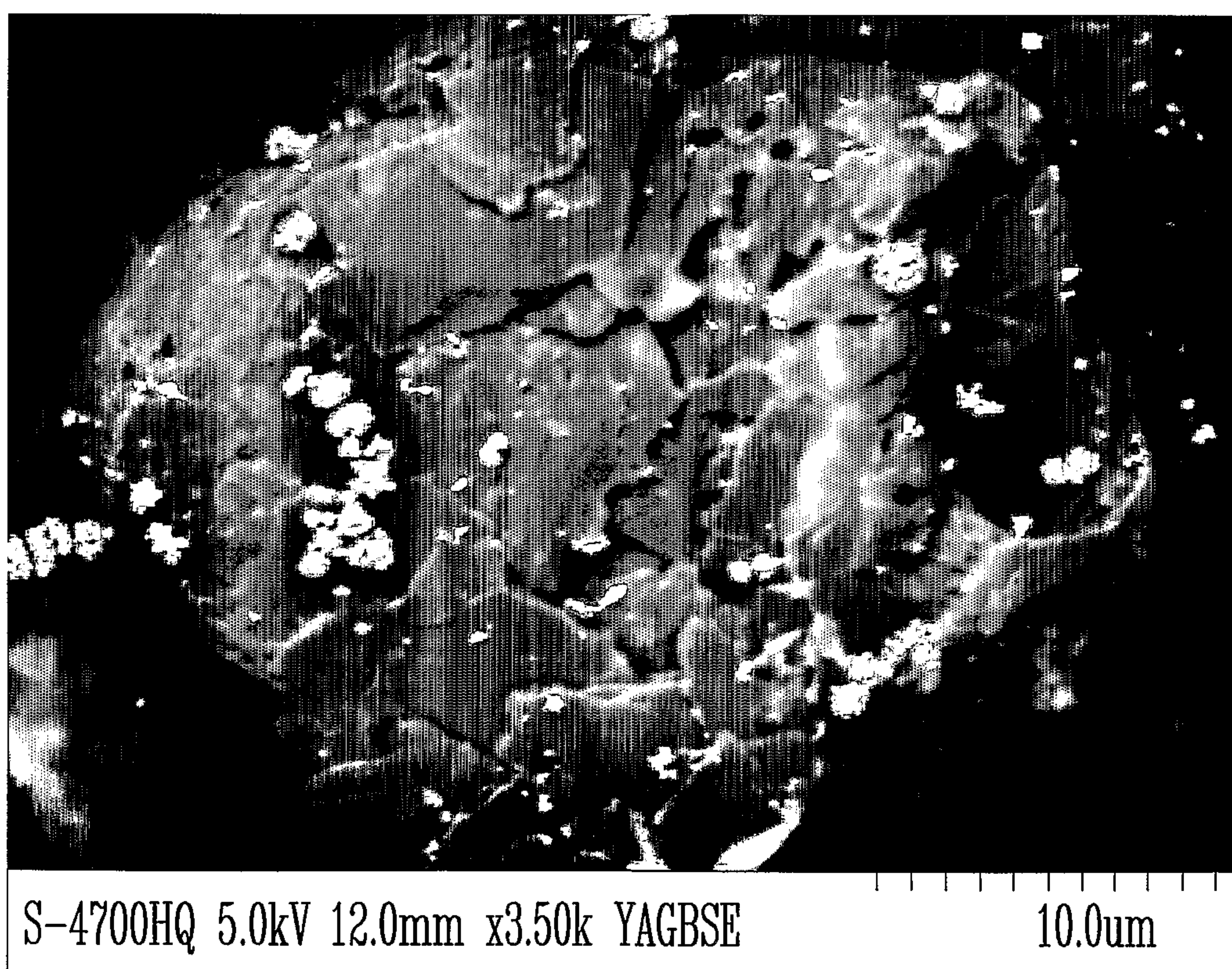
50.0um

FEI - BB

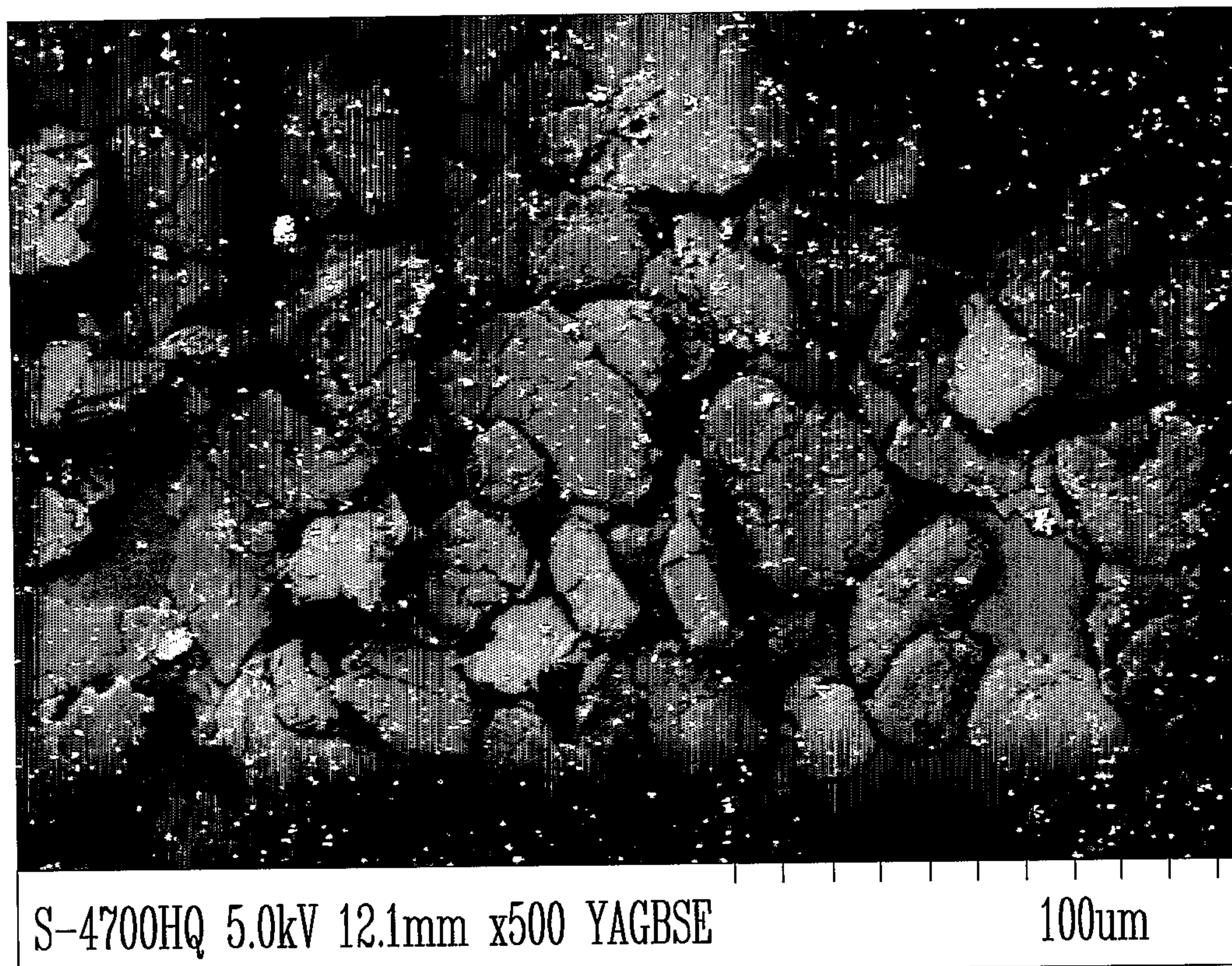
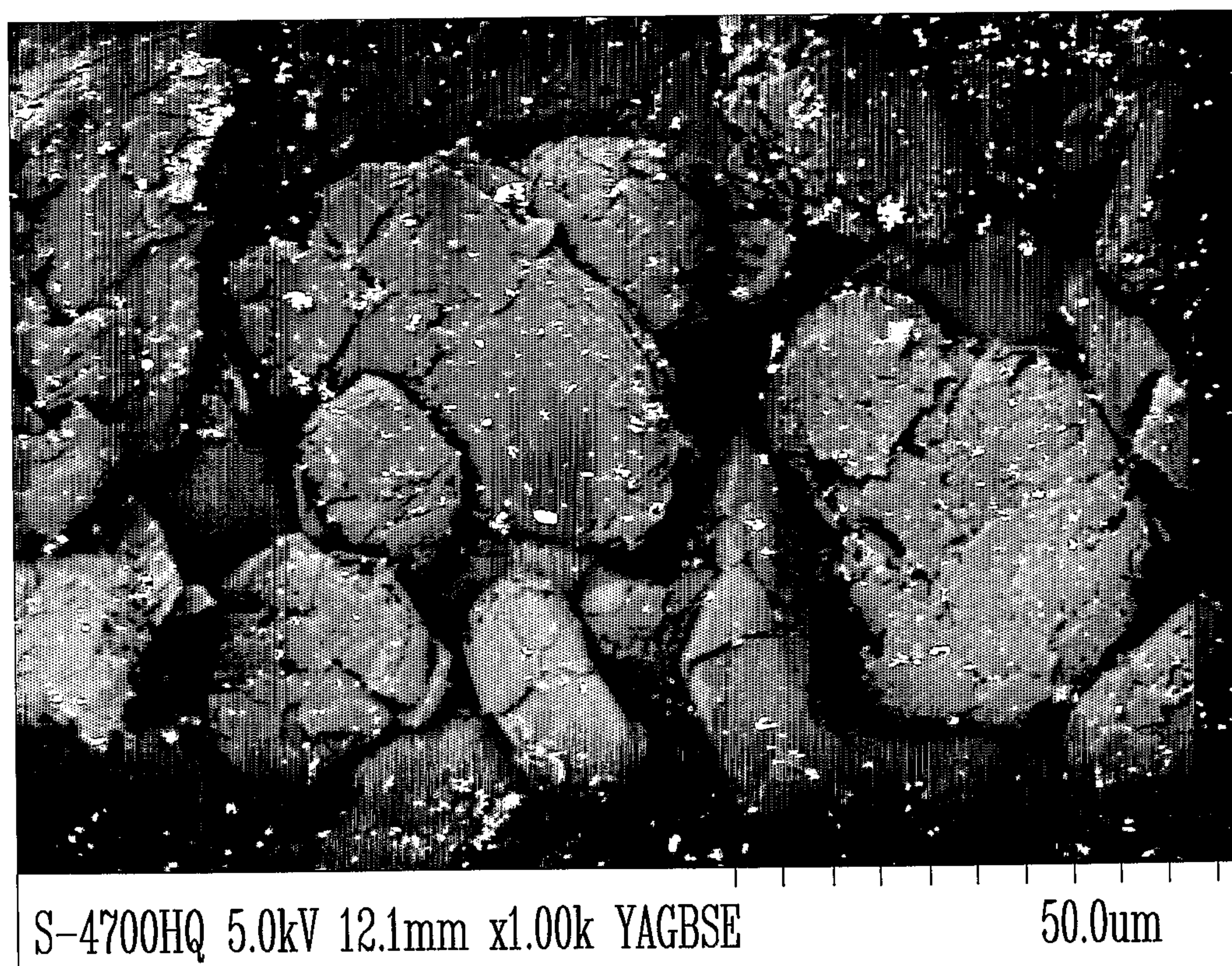
5 / 7

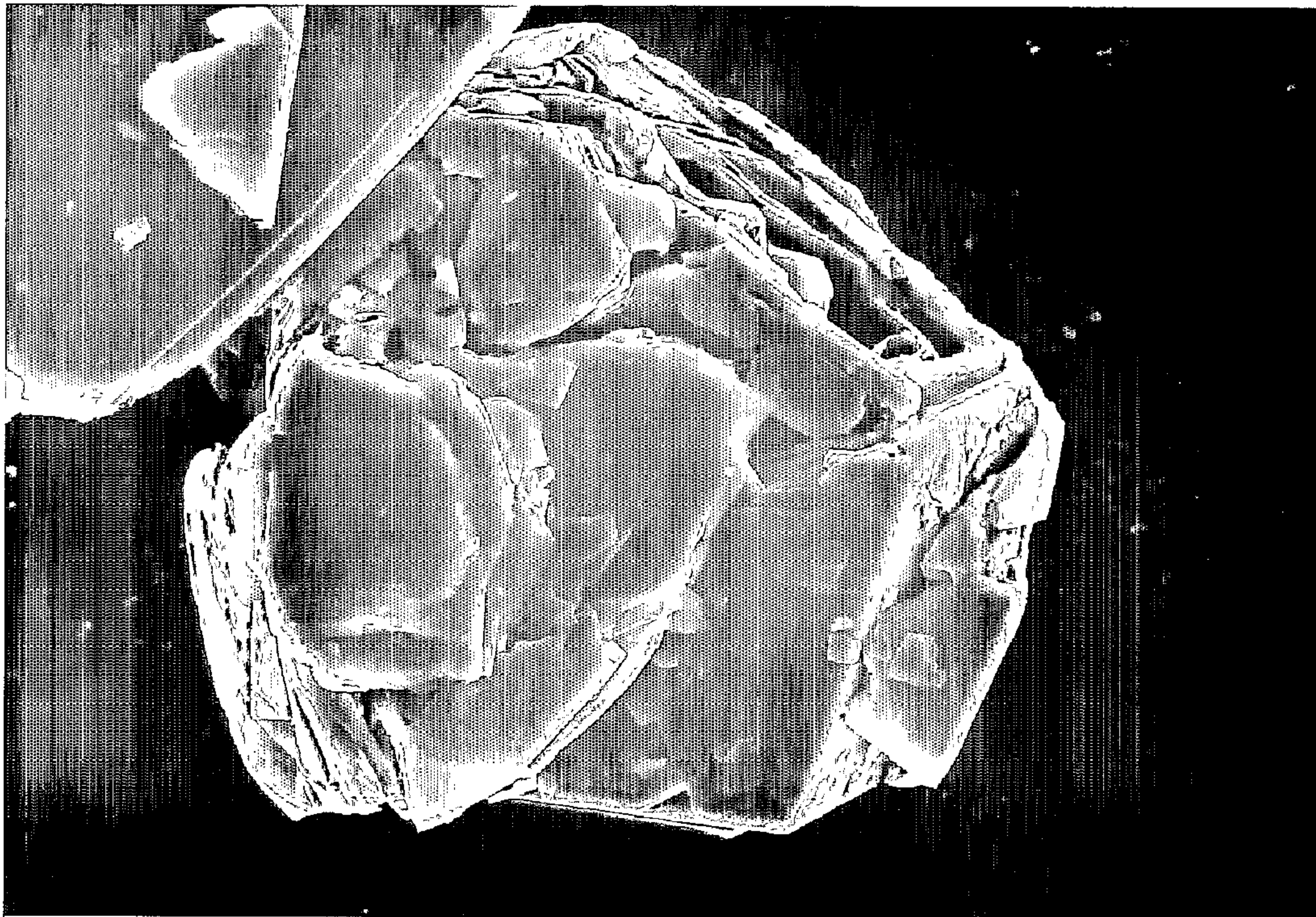
FIG - 7AFIG - 7B

6 / 7

FEI - BAFEI - BB

7 / 7

FEI - 9AFEI - 9B



S4700 5.0kV 5.1mm x6.00k SE(U) 9/17/02

5.00um