



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2017/05/16
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2017/11/23
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2018/11/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2017/061726
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2017/198665
(30) Priorité/Priority: 2016/05/18 (FR1654418)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 32/19* (2017.01),
C01B 32/225 (2017.01)
(71) Demandeur/Applicant:
UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
AYELA, FREDERIC, FR;
COLOMBET, DAMIEN, FR
(74) Agent: LESPERANCE & MARTINEAU S.E.N.C.

(54) Titre : PROCEDE D'EXFOLIATION DE PARTICULES
(54) Title: METHOD FOR EXFOLIATING PARTICLES

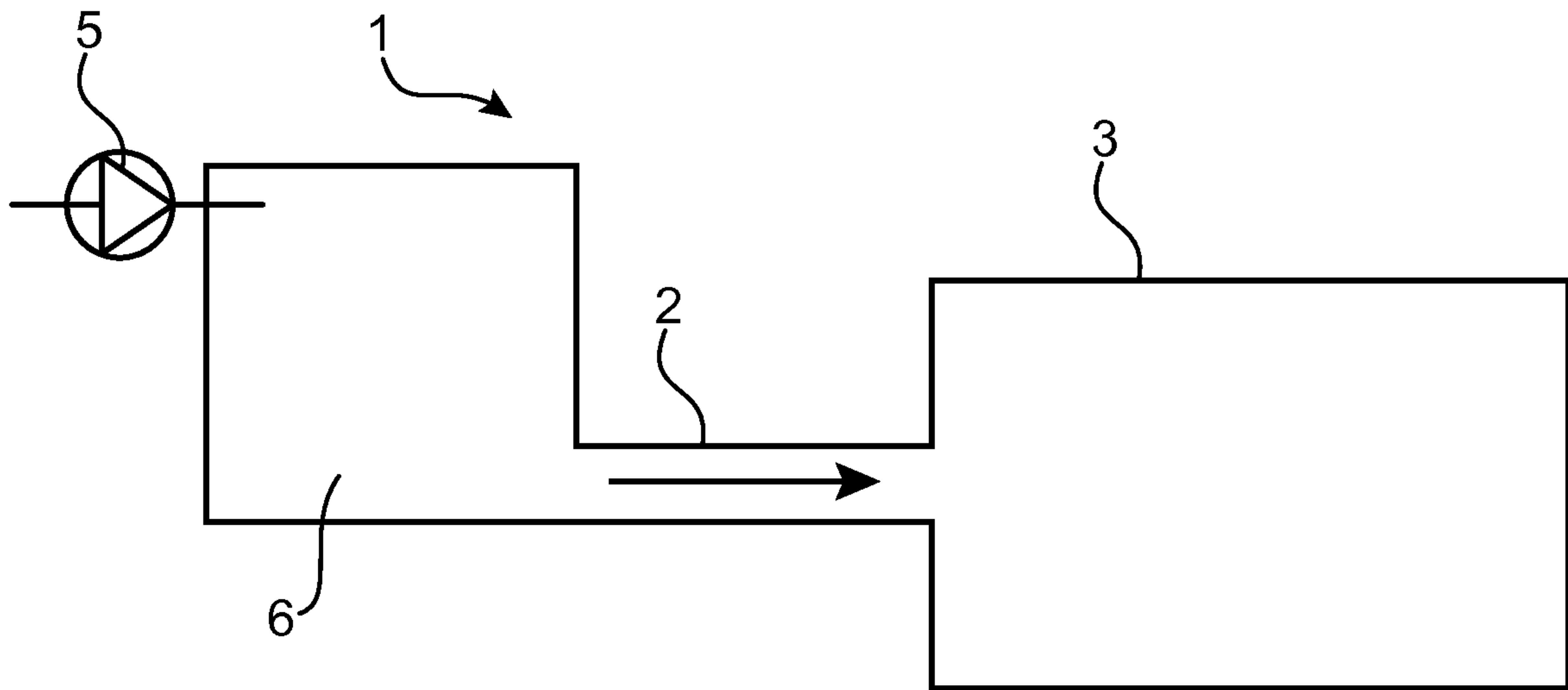


FIG.1

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé d'exfoliation, le procédé comprend l'écoulement, selon un premier débit, d'un fluide chargé en particules, dans une première (2), puis dans une deuxième section d'un conduit (1), le premier débit étant adapté pour générer des contraintes de cisaillement et des bulles de cavitation dans le fluide lors de son passage dans la première section (2) du conduit (1), la seconde section (3) présentant un diamètre hydraulique adapté pour provoquer une implosion des bulles de cavitation dès lors que le fluide débouche de la première section (2) et s'écoule dans la seconde section (3), de sorte qu'une exfoliation des particules soit provoquée sous l'action combinée des contraintes de cisaillements et d'une onde de choc générée par l'implosion des bulles de cavitation, la première section (2) présente un diamètre hydraulique inférieur à 300 µm.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(10) Numéro de publication internationale

WO 2017/198665 A1(43) Date de la publication internationale
23 novembre 2017 (23.11.2017)(51) Classification internationale des brevets :
C01B 32/19 (2017.01) C01B 32/225 (2017.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/061726(22) Date de dépôt international :
16 mai 2017 (16.05.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1654418 18 mai 2016 (18.05.2016) FR(71) Déposant : UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES
[FR/FR] ; 621, Avenue Centrale, 38400 SAINT-MARTIN-
D'HERES (FR).(72) Inventeurs : AVELA, Frédéric ; 13 Avenue Jean Jaurès,
73000 CHAMBERY (FR). COLOMBET, Damien ; 14 rue
Martin Luther King, 38400 SAINT-MARTIN-D'HERES
(FR).(74) Mandataire : BREVALEX ; 95, rue d'Amsterdam, 75378
PARIS CEDEX 8 (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR EXFOLIATING PARTICLES

(54) Titre : PROCEDE D'EXFOLIATION DE PARTICULES

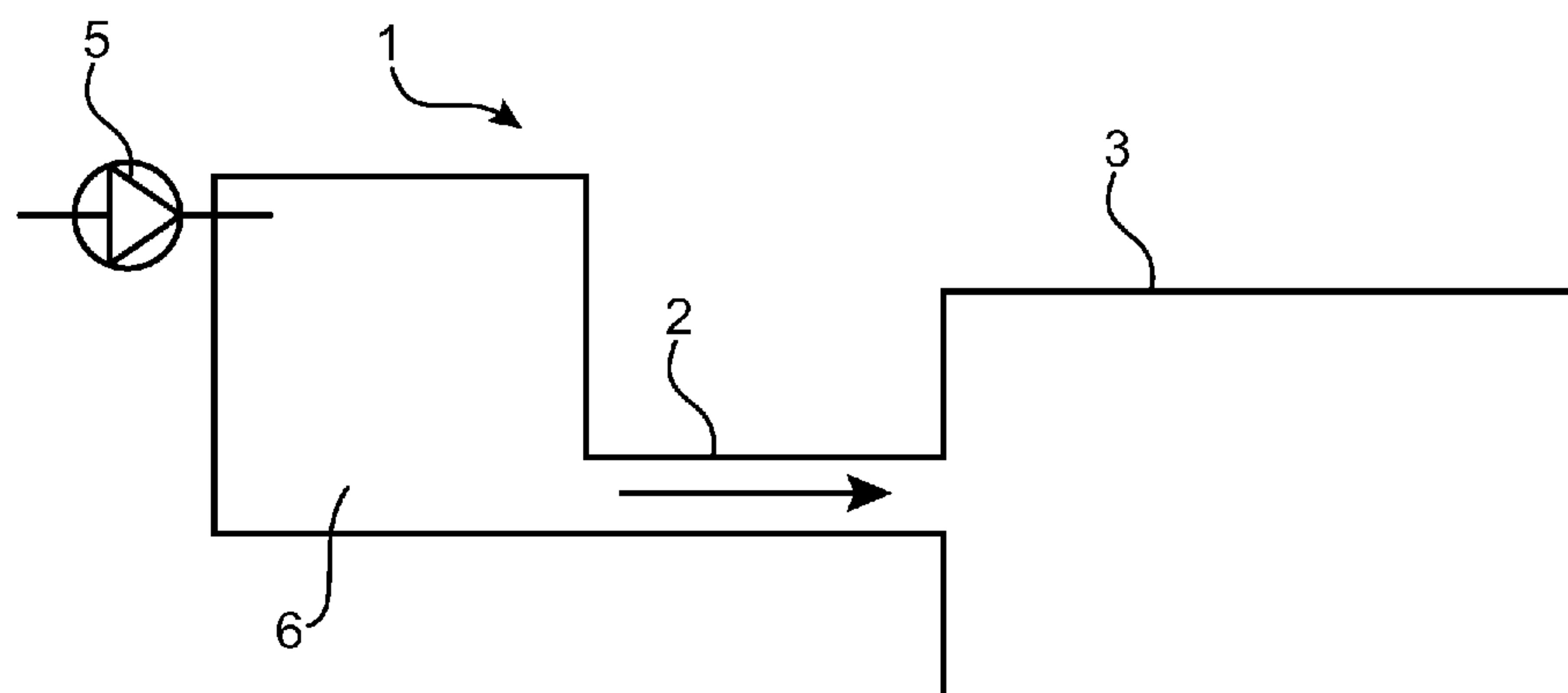


FIG.1

(57) **Abstract:** The invention relates to an exfoliation method according to which a fluid loaded with particles flows at a first flow rate into a first (2), and then into a second, section of a pipe (1), the first flow rate being suitable for generating shear stresses and cavitation bubbles in the fluid as it passes through the first section (2) of the pipe (1), the second section (3) having a hydraulic diameter suitable for bringing about an implosion of cavitation bubbles as soon as the fluid exits the first section (2) and flows into the second section (3), so that an exfoliation of the particles is brought about under the combined action of the shear stresses and a shock wave generated by the implosion of the cavitation bubbles, the first section (2) having a hydraulic diameter less than 300µm.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé d'exfoliation, le procédé comprend l'écoulement, selon un premier débit, d'un fluide chargé en particules, dans une première (2), puis dans une deuxième section d'un conduit (1), le premier débit étant adapté pour générer des contraintes de cisaillement et des bulles de cavitation dans le fluide lors de son passage dans la première section (2) du conduit (1), la seconde section (3) présentant un diamètre hydraulique adapté pour provoquer une implosion des bulles de cavitation dès lors que le fluide débouche de la première section (2) et s'écoule dans la seconde section (3), de sorte qu'une exfoliation des particules soit provoquée sous l'action combinée des contraintes de cisaillements et d'une onde de choc générée par l'implosion des bulles de cavitation, la première section (2) présente un diamètre hydraulique inférieur à 300 µm.

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/198665 A1



SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

PROCEDE D'EXFOLIATION DE PARTICULES

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé d'exfoliation de particules en suspension dans un fluide soumis à des contraintes de cisaillement et à de la cavitation.

5 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Un procédé d'exfoliation de particules, telles que des particules de graphite, connu de l'état de la technique et décrit dans le brevet US 2015/0239741 comprend l'introduction d'un fluide porteur chargé desdites particules dans un réacteur à cavitation. Le réacteur à cavitation est par exemple le dispositif décrit au paragraphe
10 §[0058] et aux figures 3a et 3b de la demande US 2015/0239741.

Selon ce procédé connu de l'état de la technique, dès lors que le fluide porteur chargé en particules est introduit dans le réacteur à cavitation en marche, des bulles de cavitation sont formées. L'exfoliation des particules est alors déclenchée par une onde de choc générée par l'implosion desdites bulles de cavitation.

15 Ainsi, ce procédé connu de l'état de la technique, appliqué au graphite, permet de former des particules de graphène présentant une épaisseur comprise par exemple entre 10 et 20 nm. Les particules de graphène se présentent sous forme de micro feuillets comprenant un nombre réduit de plans mono atomiques de carbone graphite.

L'épaisseur desdites particules de graphène est mesurée selon une
20 direction perpendiculaire aux plans monoatomiques de carbone graphite.

La demande de brevet CN 102249222 propose également un procédé d'exfoliation par génération de bulles de cavitation. Le procédé, ainsi proposé, comprend l'écoulement d'un fluide chargé en particules, ledit écoulement étant adapté pour générer des bulles de cavitation dans ledit fluide chargé en particules de sorte qu'une exfoliation
25 des particules soit provoquée sous l'action d'une onde de choc générée par l'implosion des particules.

Cependant, les deux procédés relatifs aux demandes US 2015/0239741 et CN 102249222 ne sont pas satisfaisants.

En effet, les contraintes apportées par la cavitation du fluide porteur ne permettent pas d'atteindre l'efficacité requise pour ce type de procédé.

5 Par ailleurs, la distribution en taille des particules formées, par le procédé d'exfoliation selon l'état de la technique, est trop importante.

En outre, les procédés connus de l'état de la technique ne permettent pas d'ajuster la taille des particules formées, et plus particulièrement ne permettent pas d'obtenir de grandes tailles (par exemple de taille supérieure à 1 μm)

10 Enfin, de tels procédés connus de l'art antérieur nécessitent souvent de grandes quantités de fluide porteur, excluant ainsi l'utilisation de fluides toxiques.

Un but de l'invention est de proposer un procédé d'exfoliation présentant une efficacité améliorée par rapport aux procédés connus de l'état de la technique.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

15 Le but de l'invention est résolu par un procédé d'exfoliation de particules, le procédé comprend l'écoulement, selon un premier débit, d'un fluide porteur chargé en particules, dans une première section, puis dans une deuxième section d'un conduit, la première section et la deuxième section étant contiguës, le premier débit étant adapté pour générer des contraintes de cisaillement et des bulles de cavitation dans le fluide

20 porteur chargé en particules lors de son passage dans la première section du conduit, la seconde section du conduit présentant un diamètre hydraulique adapté pour provoquer une implosion des bulles de cavitation dès lors que le fluide porteur chargé en particules débouche de la première section et s'écoule dans la seconde section, de sorte qu'une exfoliation des particules soit provoquée sous l'action combinée des contraintes de

25 cisaillements et d'une onde de choc générée par l'implosion des bulles de cavitation, la première section du conduit présentant un diamètre hydraulique inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 90 μm , et le premier débit est adapté pour que l'écoulement du fluide porteur chargé en particules dans la première section soit laminaire. Ainsi, le procédé selon l'invention permet de réaliser

l'exfoliation de particules en suspension dans un fluide porteur en écoulement dans le conduit en imposant une pression à l'écoulement beaucoup plus faible que ce qui est connu de l'état de la technique. En effet, pour un diamètre hydraulique inférieur à 300 μm , il peut être envisagé d'exercer une pression sur le fluide porteur en écoulement inférieure à 20 bars, de préférence inférieure à 10 bars. Plus particulièrement, pour un diamètre hydraulique inférieur à 150 μm , une pression exercée sur le fluide porteur comprise entre 6 et 8 bars est suffisante pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Par ailleurs, la première section, du fait de son faible diamètre hydraulique, représente un volume confiné, par rapport à ce qui est connu de l'état de la technique. Ce confinement impose alors un plus grand nombre de bulles de cavitation, et de taille plus petite par rapport à l'état de l'art. Ainsi, l'implosion des bulles de cavitation crée, du fait de la petite taille desdites bulles, une onde de choc de moindre intensité par rapport à l'état de la technique. Par conséquent, ladite onde de choc permet d'assister l'exfoliation due au cisaillement, sans pour autant briser les plans exfoliés (les plans de graphène par exemple). Il est ainsi possible d'obtenir des particules exfoliées de plus grande taille que celles obtenues par les procédés connus de l'état de la technique (par plus grande taille nous entendons plus grande étendue selon le plan d'exfoliation). La qualité des particules exfoliées s'en trouve améliorée. Par conséquent, une amélioration de l'efficacité du procédé peut être observée. Il peut également être avantageux pour la section transversale de la première section de présenter une forme allongée (par forme allongée nous entendons une forme longue, effilée). La forme allongée de la section transversale peut être définie par son rapport d'aspect. Ainsi, la section transversale peut présenter une forme allongée avec un rapport d'aspect supérieur à 3. Selon un tel rapport d'aspect, il est possible d'obtenir un confinement selon une seule dimension, et par conséquent de fabriquer un grand nombre de premières sections sur un même dispositif ou sur une même puce. Contrairement à ce que l'homme du métier aurait pu envisager, le traitement d'une plus grande quantité de particules à exfolier ne passe pas nécessairement par l'augmentation du volume du conduit (dimensionnement à la hausse).

Par forme allongé, on entend une forme s'étendant selon une direction. Autrement dit, une première dimension de la forme est supérieure une seconde dimension de ladite forme, la première dimension étant perpendiculaire à la seconde dimension.

En outre, la réduction du diamètre hydraulique permet également
5 d'augmenter les contraintes de cisaillement s'exerçant sur les particules à exfolier.

De surcroît, un écoulement laminaire permet également d'augmenter l'amplitude des contraintes de cisaillement (par opposition à un écoulement essentiellement turbulent).

Enfin, dans un écoulement laminaire confiné, les contraintes de
10 cisaillement ne sont pas uniquement localisées au niveau des parois de la première section, et s'exercent donc sur une plus grande fraction de fluide porteur que ce qui est observé pour un écoulement turbulent. L'écoulement laminaire permet ainsi d'améliorer le rendement par rapport aux procédés connus de l'état de la technique.

Selon un mode de réalisation, la première section de conduit présente
15 une section transversale de forme allongée de rapport d'aspect supérieur à 3.

Selon un mode de réalisation avantageux, la pression imposée au fluide porteur s'écoulant selon le premier débit dans la première section est inférieure à 30 bars, préférentiellement inférieure à 10 bars, par exemple comprise entre 5 et 9 bars, préférentiellement entre 6 et 8 bars.

20 Selon un mode de réalisation alternatif, le premier débit est adapté pour que l'écoulement du fluide porteur chargé en particules dans la première section soit turbulent.

Selon un mode de mise en œuvre, le premier débit est adapté pour que les bulles de cavitation formées dans le fluide porteur chargé en particules présentent une
25 taille inférieure à 50 μm .

Selon un mode de mise en œuvre, le fluide porteur a une viscosité supérieure ou égale à 1 mPa.s, par exemple, le fluide porteur comprend au moins un des éléments choisi parmi : eau, butanol, isopropanol, N – Méthyle – 2 pyrrolidone (NMP), acétone, toluène.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet l'emploi de fluides porteurs présentant une viscosité plus importante, sans nécessairement recourir à des systèmes de pompage plus puissants pour imposer un débit d'écoulement audit fluide porteur.

Par ailleurs, nombre de fluides porteurs dont la viscosité est supérieure
5 à 1 mPa.s peuvent présenter une toxicité avérée. Contrairement aux procédés connus de l'état de la technique, le procédé d'exfoliation selon la présente invention ne nécessite que de très faibles quantités de fluide porteur, ouvrant ainsi la voie à l'utilisation de fluides porteurs toxiques.

Selon un mode de mise en œuvre, les particules comprennent au moins
10 un des éléments choisi parmi : graphite, dichalcogénures de métaux de transition.

Selon un mode de mise en œuvre, le premier débit est supérieur à 1 litre par heure.

Selon un mode de mise en œuvre, la section transversale de la première section de conduit est circulaire, rectangulaire, triangulaire, ou trapézoïdale..

15 Selon un mode de mise en œuvre, la première section présente une longueur inférieure à 5 mm.

Selon un mode de réalisation, le fluide porteur, préalablement à son écoulement dans la première section, est engagé.

20 Ainsi, le nombre de bulles de cavitation augmente par rapport à une fluide non engagé.

L'invention concerne également un procédé d'exfoliation de particules, le procédé comprend l'écoulement, selon un premier débit, d'un fluide porteur chargé en particules, dans une première section, puis dans une deuxième section d'un conduit, la première section et la deuxième section étant contiguës, le premier débit étant adapté
25 pour générer des contraintes de cisaillement et des bulles de cavitation dans le fluide porteur chargé en particules lors de son passage dans la première section du conduit, la seconde section du conduit présentant un diamètre hydraulique adapté pour provoquer une implosion des bulles de cavitation dès lors que le fluide porteur chargé en particules débouche de la première section et s'écoule dans la seconde section, de sorte qu'une
30 exfoliation des particules soit provoquée sous l'action combinée des contraintes de

cisaillements et d'une onde de choc générée par l'implosion des bulles de cavitation, la première section du conduit présente un diamètre hydraulique inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 90 μm , et en ce que le premier débit est adapté pour que l'écoulement du fluide porteur chargé en particules dans la deuxième section soit laminaire.

L'invention concerne également un dispositif d'exfoliation de particules comportant un conduit, le conduit comprenant une première section, et une deuxième section reliées de manière étanche de sorte qu'un fluide puisse s'écouler de la première section vers la seconde section, la première section présentant un premier diamètre hydraulique, et la seconde section présentant un second diamètre hydraulique supérieur au premier diamètre hydraulique, le premier diamètre hydraulique étant inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 90 μm , et la première section de conduit présente une section transversale de forme allongée de rapport d'aspect supérieur à 3.

Selon un mode de réalisation, une pompe ou un système à air comprimé est connectée au dispositif, ladite pompe ou ledit système à air comprimé étant adapté pour générer un écoulement d'un fluide de la première section vers la seconde section.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront dans la description qui va suivre du procédé d'exfoliation selon l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un conduit 1 comprenant une première section 2 et une seconde section 3 pour le mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 2 est une représentation de l'agencement des plans carbonés (P1, P2 et P3) dans le graphite ;

- la figure 3 est une illustration des contraintes de cisaillement présentes lors d'un écoulement d'un fluide dans un conduit, le sens et la direction de

l'écoulement sont symbolisés par la flèche F, la distribution des vitesses d'écoulement du fluide dans le conduit est illustrée par les flèches V_i ;

- la figure 4 est un exemple de mise en œuvre du procédé d'exfoliation selon l'invention ;

5 - la figure 5a est une image de particules exfoliées, selon le procédé d'exfoliation de la présente invention (positions A, B, et C), l'image étant obtenue par microscopie à force atomique (AFM), tandis que le graphique 5b représente le profil des particules, en particulier l'axe vertical représente l'épaisseur en nm, et l'axe horizontal représente l'étendue des particules en μm ;

10 - les figures 6a à 6c sont des images de particules exfoliées selon le procédé d'exfoliation de la présente invention, les images étant obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM) ;

- la figure 7 est une représentation graphique du nombre de particules, exfoliées selon le procédé d'exfoliation, (selon l'axe vertical) en fonction de leur taille (selon l'axe horizontal en micromètre).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

En référence aux figures 1 et 2, nous allons donc décrire un procédé d'exfoliation de particules selon un premier mode de réalisation.

20 Un procédé d'exfoliation de particules selon la présente invention comprend la fourniture d'un fluide porteur chargé en particules.

Le fluide porteur peut présenter une fraction volumique solide inférieure à 5 %. Par fraction volumique solide, nous entendons le volume de la phase solide sur le volume total de la suspension.

25 La taille des particules peut être comprise entre 0,1 μm et 50 μm , par exemple 5 μm .

Les particules sont adaptées pour être exfoliées lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Par particules adaptées pour être exfoliées, nous entendons détacher par feuilles ou par lamelles la surface desdites particules.

L'exfoliation des particules peut être générée par application d'une énergie, supérieure à une énergie prédéterminée, au niveau desdites particules.

De manière générale, les particules susceptibles d'être exfoliées peuvent comprendre une structure cristallographique lamellaire, plus particulièrement, lesdites
5 particules peuvent comprendre l'empilement de feuillets constitués de plans monoatomiques. A cet égard, des particules comprenant une structure cristallographique lamellaire seront exfoliées selon une direction parallèle auxdits plans mono atomiques.

Dans le cas de particules comprenant une structure lamellaire, l'énergie prédéterminée correspond à l'énergie de liaison entre les feuillets. Plus particulièrement,
10 l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison entre deux plans de graphite est de 10 kJ/mol (cette énergie peut également être exprimée pour un atome : 120 meV/atome).

A cet égard, les particules peuvent comprendre au moins un élément choisi parmi : graphite, dichalcogénures de métaux de transition.

Le procédé selon l'invention ne se limite cependant pas aux particules
15 présentant une structure cristallographique lamellaire.

Le fluide porteur peut comprendre de l'eau. Cependant, nous verrons, dans la suite de l'exposé de l'invention, qu'il est possible d'utiliser d'autres types de fluides porteurs.

Le procédé d'exfoliation selon l'invention comprend l'écoulement du
20 fluide porteur chargé des particules à exfolier dans un conduit 1. Le fluide porteur s'écoule dans le conduit 1 dans le sens et la direction indiqués par la flèche représentée sur la figure 1.

Le conduit 1 comprend au moins une première section 2 et une seconde section 3.

25 La première section 2 peut présenter une section transversale de forme circulaire ou rectangulaire ou triangulaire, ou trapézoïdale, sans toutefois se limiter aux formes citées.

La première section 2 peut présenter une section transversale de forme allongée (par forme allongée nous entendons une forme longue, effilée). La forme allongée
30 de la section transversale peut être définie par son rapport d'aspect. Ainsi, la section

transversale peut présenter une forme allongée avec un rapport d'aspect supérieur à 3 (« aspect ratio » selon la terminologie Anglo-Saxonne). Selon un tel rapport d'aspect, il est possible d'obtenir un confinement selon une seule dimension, et par conséquent de fabriquer un grand nombre de premières sections sur un même dispositif ou sur une même puce.

La seconde section 3 peut présenter une section transversale de forme circulaire ou rectangulaire, ou triangulaire, ou trapézoïdale, sans toutefois se limiter aux formes citées.

La première section 2 et la seconde section 3 sont contiguës et reliées de manière étanche de sorte que le fluide porteur chargé des particules s'écoule de la première section 2 vers la seconde section 3.

Avant d'être injecté dans la première section 2 du conduit 1, le fluide porteur chargé en particules peut se trouver dans un réservoir 6 connecté à ladite première section 2.

L'écoulement du fluide porteur chargé en particules est exécuté selon un premier débit. Le premier débit peut, par exemple, être imposé par un système de pompage 5 (ou une pompe) ou un système à air comprimé. Le système de pompage ou ledit système à air comprimé peut être connecté au réservoir 6 de manière à pousser le fluide porteur chargé en particules dans la première section 2.

Aussi, selon l'invention, le premier débit et le diamètre hydraulique de la première section 2 sont adaptés pour que des contraintes de cisaillement et de la cavitation soient générées au niveau du fluide porteur lors de son passage dans ladite première section 2.

A cet égard, tel que représenté à la figure 3, nous décrivons l'apparition des contraintes de cisaillement dans le cadre d'un écoulement dit « écoulement laminaire ». Il est entendu que des contraintes de cisaillement apparaissent également dans un écoulement turbulent (par écoulement turbulent, nous entendons un écoulement qui n'est pas laminaire). En référence à la figure 3, dès lors qu'un fluide porteur s'écoule, selon le sens et la direction de la flèche F, dans un conduit 4 s'étendant selon un axe XX', une variation spatiale de la vitesse dudit fluide porteur peut être observée (la distribution

des vitesses d'écoulement du fluide porteur dans le conduit 4 est illustrée à la figure 3 par les flèches V_i). Ainsi, l'écoulement d'un fluide porteur dans un conduit 4, par exemple de forme tubulaire, présentera une vitesse d'écoulement plus importante au centre du conduit 4 (position A) qu'au niveau de la paroi dudit conduit 4 (position B). Nous disons qu'il se produit un cisaillement. Plus précisément, la vitesse du fluide porteur au centre du conduit 4 est maximale, tandis qu'elle est nulle au niveau des parois dudit conduit 4. Ainsi, dès lors que le fluide porteur est chargé en particules, les contraintes en cisaillement générées lors de l'écoulement du fluide porteur s'exercent sur les particules. L'amplitude des contraintes de cisaillement dépend de la viscosité du fluide porteur, de son débit, de la section de passage (la section de passage étant la section transversale du conduit 4) et de la hauteur caractéristique de l'écoulement (hauteur H représentée à la figure 3).

Par ailleurs, le diamètre hydraulique de la seconde section 3 du conduit 1 est adapté pour provoquer l'implosion des bulles de cavitation formées dans le fluide lors de son passage dans la première section 2 du conduit 1. Autrement dit, dès que les bulles de cavitation formées dans la première section 2 du conduit 1 pénètrent dans la seconde section 3 du conduit 1, une augmentation brusque de pression se produit (du fait du ralentissement de l'écoulement du fluide porteur au niveau de la seconde section 3), et provoque ainsi l'implosion desdites bulles de cavitation. Cette implosion s'accompagne d'une onde de choc qui se propage dans le conduit, et plus particulièrement dans la seconde section 3. Le diamètre hydraulique de la seconde section 3 peut être supérieur au diamètre hydraulique de la première section 2.

Par diamètre hydraulique, nous entendons quatre fois l'aire de la section transversale d'un conduit 1 divisé par le périmètre mouillé par le fluide de ladite section transversale. La section transversale d'un conduit 1 est définie par l'intersection d'un plan avec ledit conduit 1, le plan étant disposé selon une direction perpendiculaire à l'écoulement d'un fluide dans ledit conduit 1 (ou l'axe d'élongation du conduit). Ainsi, le diamètre hydraulique d'un tube de section circulaire correspond au diamètre de ladite section circulaire.

Lors de l'écoulement du fluide chargé en particules, les contraintes tangentielles (les contraintes tangentielles étant définies par le produit de la viscosité du

fluide porteur par le taux de cisaillement) générées dans la première section 2 du conduit 1 s'exercent sur lesdites particules, de sorte qu'une exfoliation des particules peut être observée (l'intensité des contraintes tangentielles peut atteindre 1000 N.m^{-2}). Nous notons que l'amplitude des contraintes de cisaillement s'exerçant sur les particules est fonction du
5 gradient de vitesse du fluide porteur en écoulement selon une direction perpendiculaire à son écoulement (autrement dit perpendiculairement à la flèche représentée à la figure 1).

Ainsi, pour un cisaillement supérieur à 10^{+5} s^{-1} , il est possible d'exfolier des particules de graphite, et ainsi de former des particules de graphène d'une épaisseur inférieure à 20 nm, avantageusement les particules de graphène obtenues par le procédé
10 selon l'invention sont des feuillets d'épaisseur mono atomique.

L'implosion des bulles de cavitation, dans la seconde section 3 du conduit 1, génère une contrainte supplémentaire qui s'exerce sur les particules. En effet, l'implosion des bulles de cavitation provoque une onde de choc, qui se propage dans le conduit 1, et qui accentue l'exfoliation des particules amorcée par les contraintes de
15 cisaillement dans la première section 2 du conduit 1. Ainsi, au moment de leur traversée du conduit 1, les particules sont alors soumises à la combinaison des contraintes dues au cisaillement et des contraintes générées par l'onde de choc.

Par ailleurs, la première section 2, du fait de son faible diamètre hydraulique, représente un volume confiné, par rapport à ce qui est connu de l'état de la
20 technique. Ce confinement impose alors un plus grand nombre de bulles de cavitation, et de taille plus petite par rapport à l'état de l'art. Ainsi, l'implosion de chaque bulle de cavitation crée, du fait de la petite taille de ladite bulle, une onde de choc de moindre intensité par rapport à l'état de la technique. Par conséquent, ladite onde de choc permet d'assister l'exfoliation due au cisaillement, sans pour autant briser les plans exfoliés (les
25 plans de graphène par exemple). Il est ainsi possible d'obtenir des particules exfoliées de plus grande taille que celles obtenues par les procédés connus de l'état de la technique (par plus grande taille nous entendons plus grande étendue selon le plan d'exfoliation). La qualité des particules exfoliées s'en trouve améliorée.

L'implosion des bulles de cavitation permet ainsi d'améliorer le
30 rendement du procédé d'exfoliation. Nous associons le rendement du procédé

d'exfoliation à la quantité de particules exfoliées (par exemple du graphène) en fonction de la quantité de particules (par exemple de graphite) sur laquelle le procédé est appliqué.

Par quantité de particules, nous entendons une masse.

Selon l'invention, le diamètre hydraulique de la première section 2 est
5 inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 90 μm .

Par exemple, la première section 2 du conduit 1 peut être un tube dont le diamètre est égal à 80 μm . Selon un autre exemple, la première section 2 peut présenter une section transversale rectangulaire de 100 μm de hauteur, et de 80 μm de largeur (le
10 diamètre hydraulique est dans ce cas égal à 89 μm). Selon un exemple supplémentaire, la première section 2 peut présenter une section trapézoïdale, de grande base de 1000 μm , de petite base de 790 μm , et de côtés de 64 μm (ce qui correspond à un diamètre hydraulique de 108 μm , et un rapport d'aspect de 19).

Pour un tel diamètre hydraulique de la première section 2 du conduit 1,
15 la pression à appliquer au fluide porteur, pour générer des contraintes de cisaillement et de la cavitation dans ladite première section 2, peut être inférieure à 30 bars, préférentiellement inférieure à 10 bars, par exemple comprise entre 5 et 9 bars, préférentiellement entre 6 et 8 bars. Ainsi, pour de telles pressions, il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre des systèmes de pompage compliqués, et dont l'entretien est coûteux.

20 Par exemple, une pompe d'une puissance inférieure à 5 kW, et permettant d'imposer une pression inférieure à 35 bars, peut permettre de mettre en œuvre le procédé d'exfoliation selon l'invention.

Par ailleurs, un diamètre hydraulique de la première section 2 inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm rend l'effet combiné des contraintes de
25 cisaillement et de l'onde de choc associée à l'implosion de bulles de cavitation plus efficace que les procédés connus de l'état de la technique.

En effet, la première section 2 du conduit 1 constitue un environnement plus confiné que celui décrit dans le document CN 102249222. Par ailleurs, contrairement à la présente invention, le dispositif décrit dans le document CN 102249222 ne permet pas
30 de réaliser un écoulement laminaire.

De manière particulièrement avantageuse, le fluide porteur présente une viscosité supérieure à 1 mPa.s, par exemple, le fluide porteur comprend au moins un des éléments choisi parmi : eau, un mélange d'eau et d'isopropanol.

Par ailleurs, étant donnée la faible quantité de fluide porteur pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, des fluides porteurs toxiques peuvent être utilisés, comme par exemple : toluène, acétone, N – Méthyle – 2 – pyrrolidone (NMP).

De manière particulièrement avantageuse, l'écoulement du fluide porteur dans la première section 2 peut être laminaire. Par écoulement laminaire, nous entendons un écoulement où des couches de fluide « glissent » les unes par rapport aux autres, la vitesse de chacune décroissant du centre de la canalisation vers les parois, sans qu'il y ait de mélange de matière entre les couches. Ainsi, la mise œuvre d'un écoulement laminaire conjugué à un très fort taux de cisaillement permet d'augmenter de façon significative les contraintes de cisaillement et par conséquent d'améliorer le rendement du procédé. Cet ensemble de conditions, dans une première section 2 présentant un diamètre hydraulique inférieur à 90 μm , peut être mis en œuvre en imposant, avec un système de pompage, une pression typiquement comprise entre 5 et 15 bars suivant la viscosité du fluide considéré.

L'invention concerne également un second mode de réalisation qui reprend pour l'essentiel les caractéristiques du premier mode de réalisation décrit ci avant. Dans ce second mode de réalisation, l'écoulement dans la seconde section est laminaire, mais ne l'est pas nécessairement dans la première section.

Le procédé selon l'invention permet d'envisager l'intégration de conduits 1 sur des puces (« Chip » selon la terminologie Anglo-Saxonne). Le dispositif pour la mise en œuvre du procédé d'exfoliation selon l'invention est peu encombrant. Ledit dispositif peut, par ailleurs, être fabriqué par des techniques de micro fabrication bien connues de l'homme du métier, et très répandues dans les salles blanches destinées à la fabrication de dispositifs microélectronique ou MEMS. Le pilotage sur puce de la température du conduit 1 permet d'augmenter facilement la valeur de la pression saturante du fluide porteur, c'est-à-dire l'intensité de la cavitation. Il en résulte une augmentation du rendement de la délamination, avec un dispositif peu encombrant, intégrable dans une chaîne de

production ou dans une salle blanche. Les techniques de micro fabrication permettent d'envisager une production de microréacteurs (une pluralité de conduits 1) disposés en parallèle, l'ensemble pouvant traiter une quantité de fluide porteur conséquente.

5 L'augmentation du rendement permettra aussi de traiter moins de fluide porteur, et par exemple de travailler avec des suspensions dispersées dans un liquide plus visqueux que l'eau pour augmenter la contrainte tangentielle subie par les particules.

Un exemple de mise en œuvre de l'invention est donné à la figure 4. Le conduit est formé sur un substrat de silicium par des techniques de gravure.

10 La première section 2 est d'une largeur de 50 μm et d'une profondeur de 150 μm (ce qui correspond à un diamètre hydraulique de 75 μm).

La seconde section 3 est d'une largeur de 500 μm et d'une hauteur de 150 μm .

Le fluide porteur comprend de l'eau.

15 Une pompe ou un système à air comprimé est employé pour générer un débit de fluide porteur de 1 litre par heure.

La mise en œuvre du procédé selon l'exemple de la figure 4 permet d'atteindre un rendement de quelques pourcents.

La présente invention a été mise en œuvre pour l'exfoliation de particules de graphite de dimension nominale de 20 μm en solution aqueuse.

20 La concentration des particules était de 10mg/ml.

La solution aqueuse comprenait également du sodium cholate comme surfactant à une concentration de 0,2 mg/ml.

La solution a par la suite été traitée par un dispositif conforme à ce qui a pu être décrit précédemment.

25 Dans cet exemple particulier, la première section 2 et la deuxième section 3 présentaient, respectivement, un diamètre hydraulique de 230 μm et de 540 μm .

La pression imposée au fluide porteur s'écoulant selon le premier débit dans la première section était de 4 bars.

Après 174 heures de traitement, considérant que 6 minutes de traitement correspondent à un cycle, la solution a été centrifugée de manière à séparer les particules exfoliées du fluide porteur.

La figure 5a est une image de particules exfoliées (positions A, B, et C) obtenue par microscopie à force atomique (AFM), tandis que le graphique 5b représente un profil desdites particules. Les particules exfoliées A, B et C ont une épaisseur inférieure à 10 nm, et une étendue comprise entre 500 nm et 1 μm .

Les figures 6a à 6c sont des images, obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM), de particules exfoliées. Les images obtenues par cette technique permettent de faire une analyse statistique des particules exfoliées, et en particulier d'établir une distribution selon la taille (leur étendue) desdites particules.

Ainsi, la figure 7 est une représentation graphique du nombre de particules (selon l'axe vertical) en fonction de leur taille (selon l'axe horizontal en μm).

On observe très clairement sur ce graphique que les particules présentant une taille comprise entre 0,5 μm et 1 μm sont majoritairement présentes.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus permettent de conclure sur l'efficacité du procédé d'exfoliation selon la présente invention, et en particulier sur la possibilité d'obtenir des particules exfoliées selon une distribution de taille homogène.

L'invention concerne également un dispositif d'exfoliation de particules comportant un conduit 1, le conduit 1 comprend une première section 2, et une deuxième section 3 reliées de manière étanche de sorte qu'un fluide puisse s'écouler de la première section 2 vers la seconde section 3, la première section 2 présentant un premier diamètre hydraulique, et la seconde section 3 présentant un second diamètre hydraulique supérieur au premier diamètre hydraulique, le premier diamètre hydraulique étant inférieur à 150 μm , de préférence inférieur à 90 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 80 μm .

Un tel conduit 1 peut être obtenu entre autres par des techniques de micro fabrication comprenant :

- la fourniture d'un substrat de silicium (par exemple un substrat de silicium nitruré i.e. : comprenant une couche de nitrure de silicium sur sa surface), ou un

substrat de silicium sur isolant(ledit substrat comprenant une couche de silicium de 150 μm (ou 300 μm) d'épaisseur),

- la définition d'un motif représentant le conduit 1 par des techniques de photolithographie,

5 - la gravure sèche (par plasma) ou liquide (avec du KOH ou du TMAH) du motif défini lors de l'étape de photolithographie, de manière à créer une cavité dans la couche de silicium, ladite cavité étant destinée à former le conduit 1,

- le collage par scellement anodique d'un substrat de borosilicate (par exemple un substrat en PYREX connu sous la référence Corning 7740 de la société Corning,
10 le substrat en PYREX peut être préalablement percé pour assurer l'écoulement du fluide porteur) sur la couche de silicium de manière à fermer la cavité, et former le conduit 1.

Une pompe 5 peut être connectée au conduit 1, ladite pompe 5 étant adaptée pour générer un écoulement d'un fluide de la première section 2 vers la seconde section 3.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé d'exfoliation de particules, le procédé comprend l'écoulement, selon un premier débit, d'un fluide porteur chargé en particules, dans une première section (2), puis dans une deuxième section d'un conduit (1), la première section (2) et la deuxième section étant contiguës, le premier débit étant adapté pour générer des contraintes de cisaillement et des bulles de cavitation dans le fluide porteur chargé en particules lors de son passage dans la première section (2) du conduit (1), la seconde section (3) du conduit (1) présentant un diamètre hydraulique adapté pour provoquer une implosion des bulles de cavitation dès lors que le fluide porteur chargé en particules débouche de la première section (2) et s'écoule dans la seconde section (3), de sorte qu'une exfoliation des particules soit provoquée sous l'action combinée des contraintes de cisaillements et d'une onde de choc générée par l'implosion des bulles de cavitation,

le procédé étant caractérisé en ce que la première section (2) du conduit (1) présente un diamètre hydraulique inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 90 μm , et en ce que le premier débit est adapté pour que l'écoulement du fluide porteur chargé en particules dans la première section (2) soit laminaire.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première section de conduit (2) présente une section transversale de forme allongée de rapport d'aspect supérieur à 3.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le premier débit est adapté pour que les bulles de cavitation formées dans le fluide porteur chargé en particules présentent une taille inférieure à 50 μm .

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le fluide porteur a une viscosité supérieure à 1 mPa.s, par exemple, le fluide porteur comprend au

moins un des éléments choisi parmi : eau, un mélange d'eau et d'isopropanol, NMP, acétone, toluène.

5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les particules comprennent au moins un des éléments choisi parmi : graphite, dichalcogénures de métaux de transition.

10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le premier débit est supérieur à 1 litre par heure.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la section transversale de la première section (2) de conduit (1) est circulaire ou rectangulaire, ou triangulaire, ou trapézoïdale.

15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la première section (2) présente une longueur inférieure à 5 mm.

20 9. Dispositif d'exfoliation de particules comportant un conduit (1), le conduit (1) comprenant une première section (2), et une deuxième section (3) reliées de manière étanche de sorte qu'un fluide puisse s'écouler de la première section (2) vers la seconde section (3), la première section (2) présentant un premier diamètre hydraulique, et la seconde section (3) présentant un second diamètre hydraulique supérieur au premier diamètre hydraulique, le premier diamètre hydraulique étant inférieur à 300 μm , de préférence inférieur à 150 μm , encore plus préférentiellement inférieur à 90 μm , et la
25 première section de conduit (2) présente une section transversale de forme allongé de rapport d'aspect supérieur à 3.

30 10. Dispositif selon la revendication 9, dans lequel une pompe (5) est connectée au dispositif, ladite pompe (5) étant adaptée pour générer un écoulement d'un fluide de la première section (2) vers la seconde section (3).

1/4

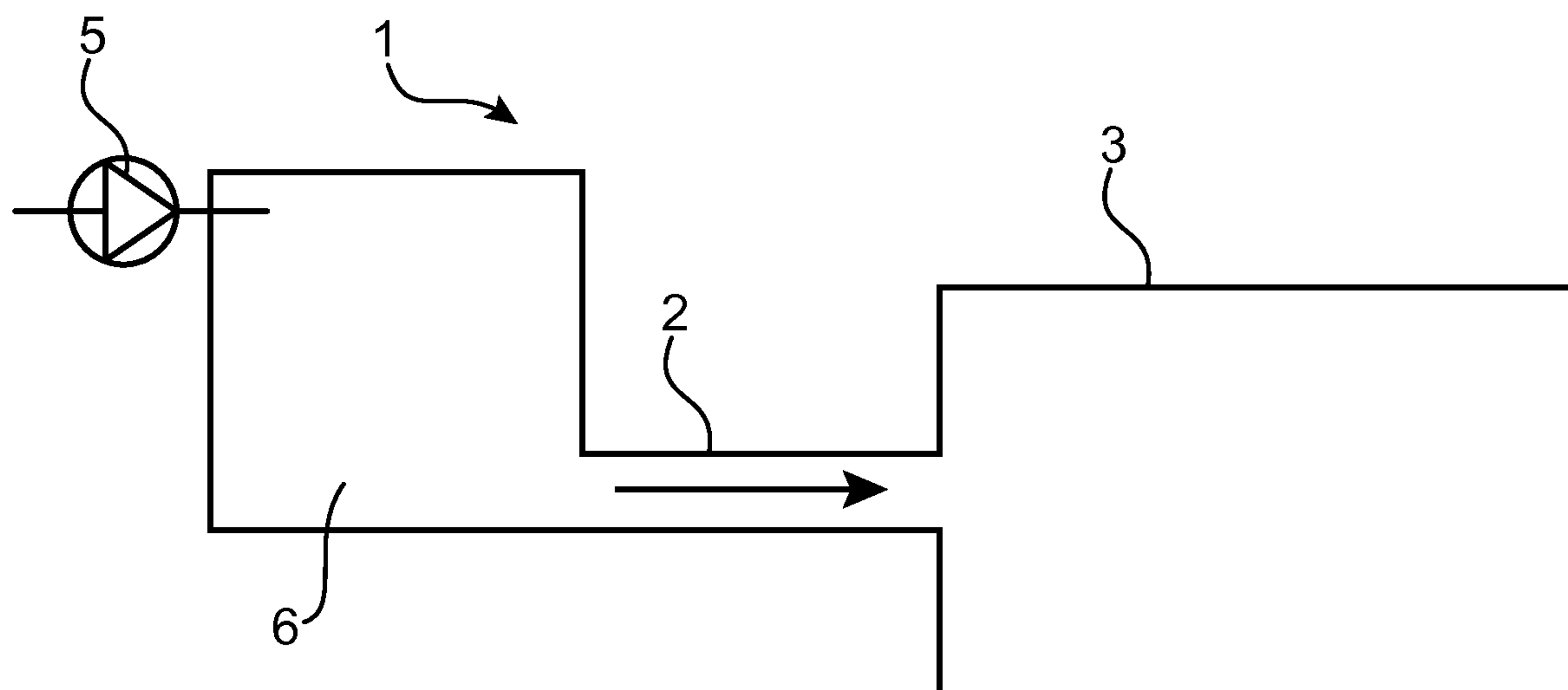


FIG.1

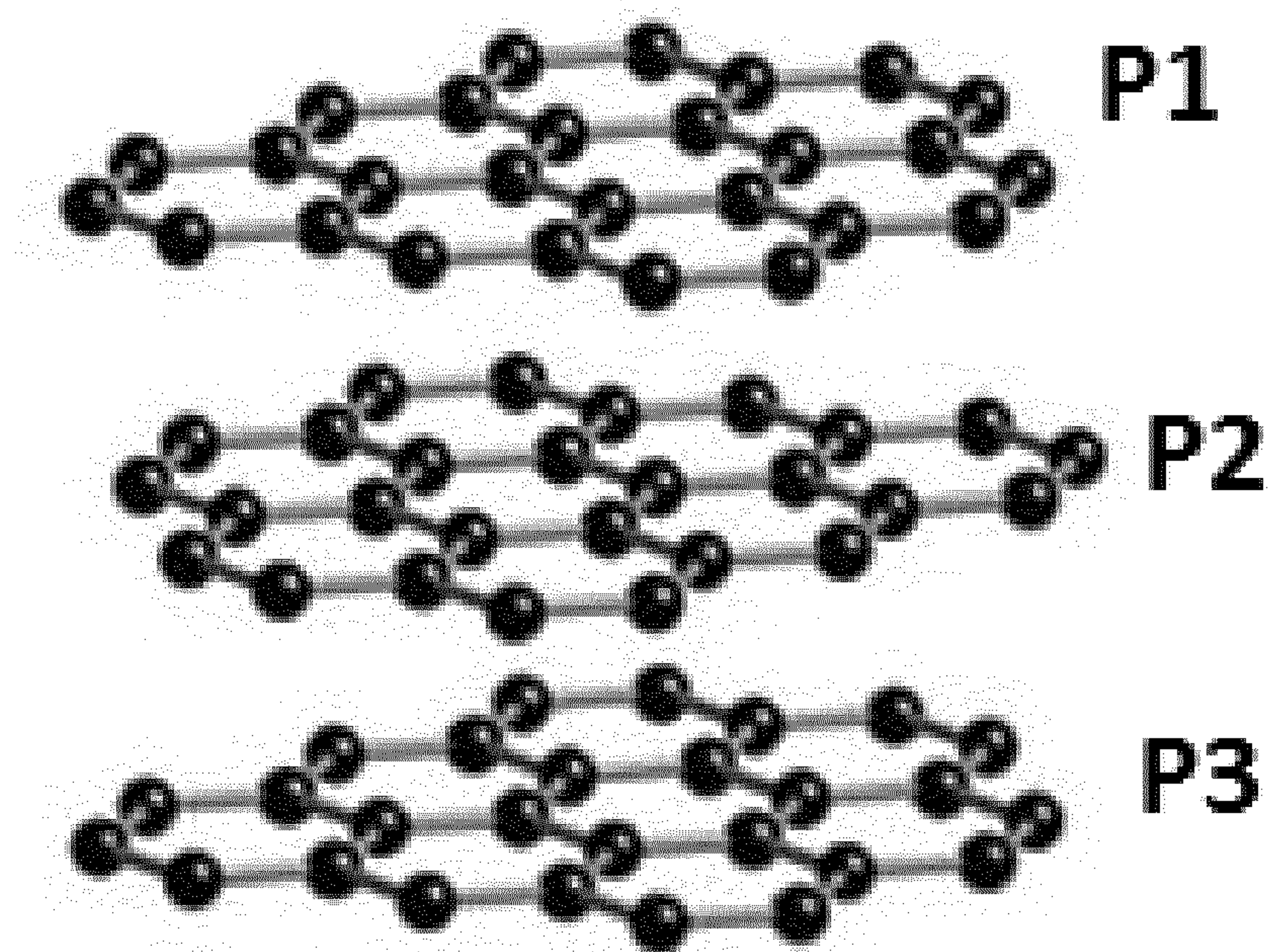


FIG.2

2/4

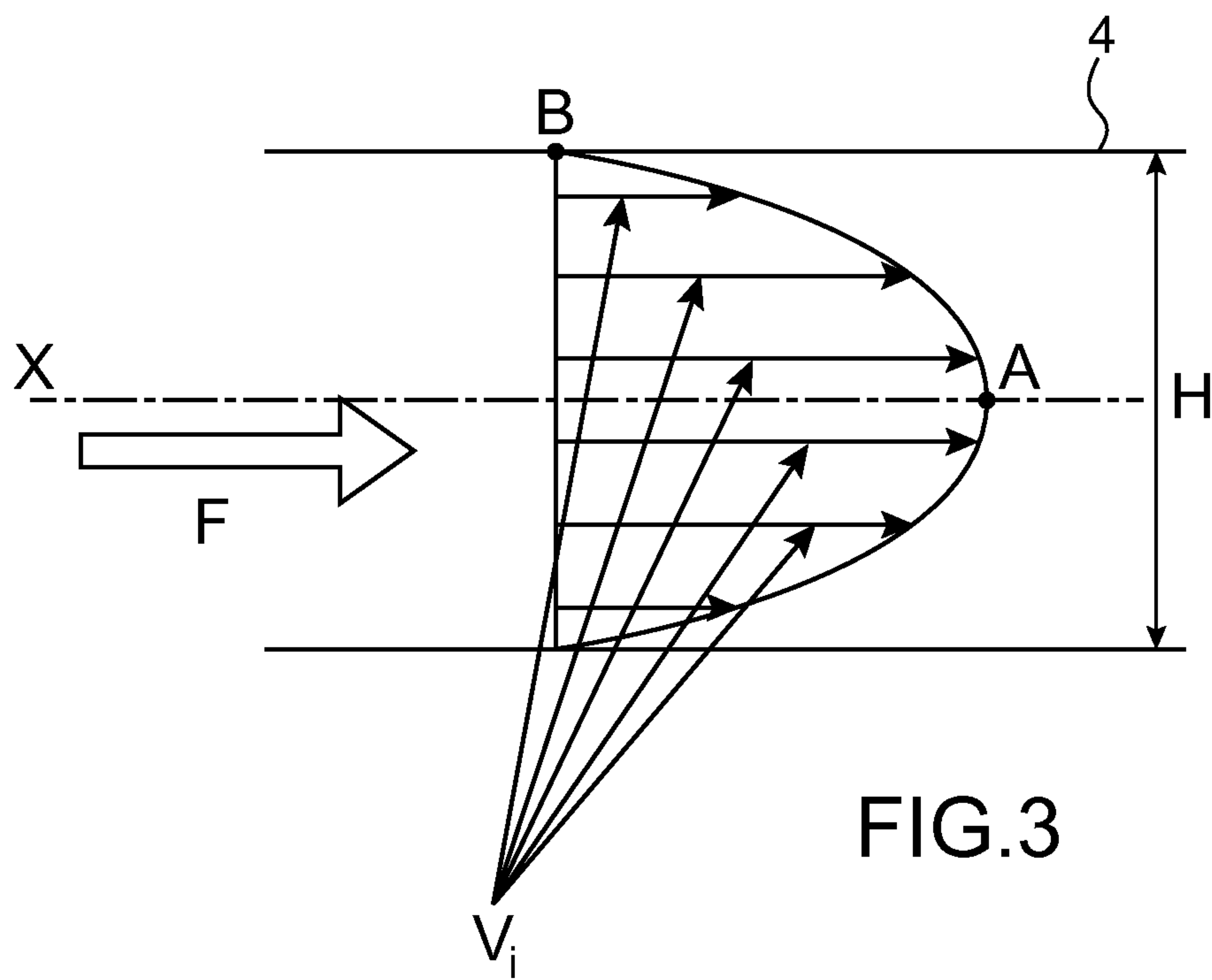


FIG.3

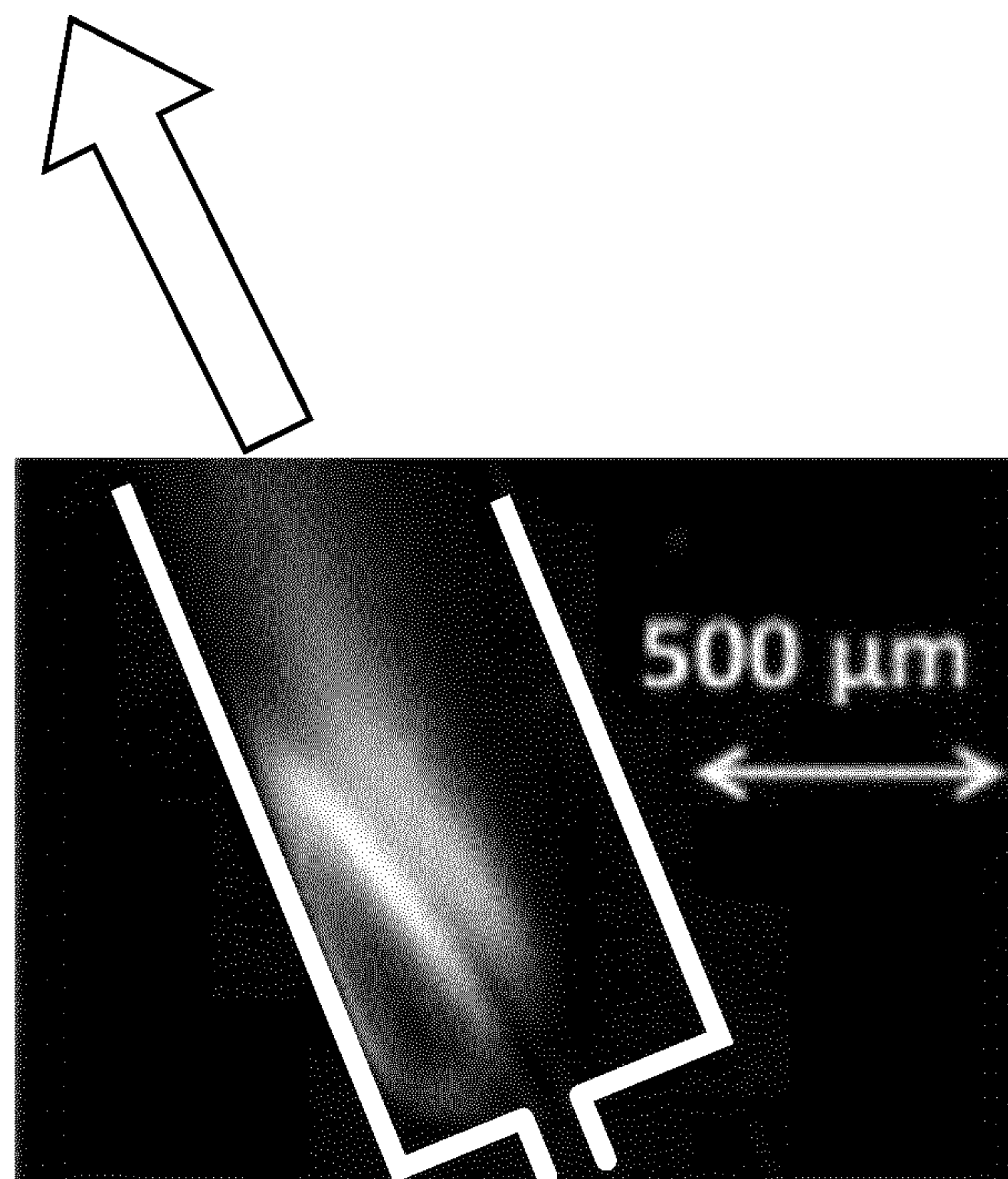


FIG.4

3/4

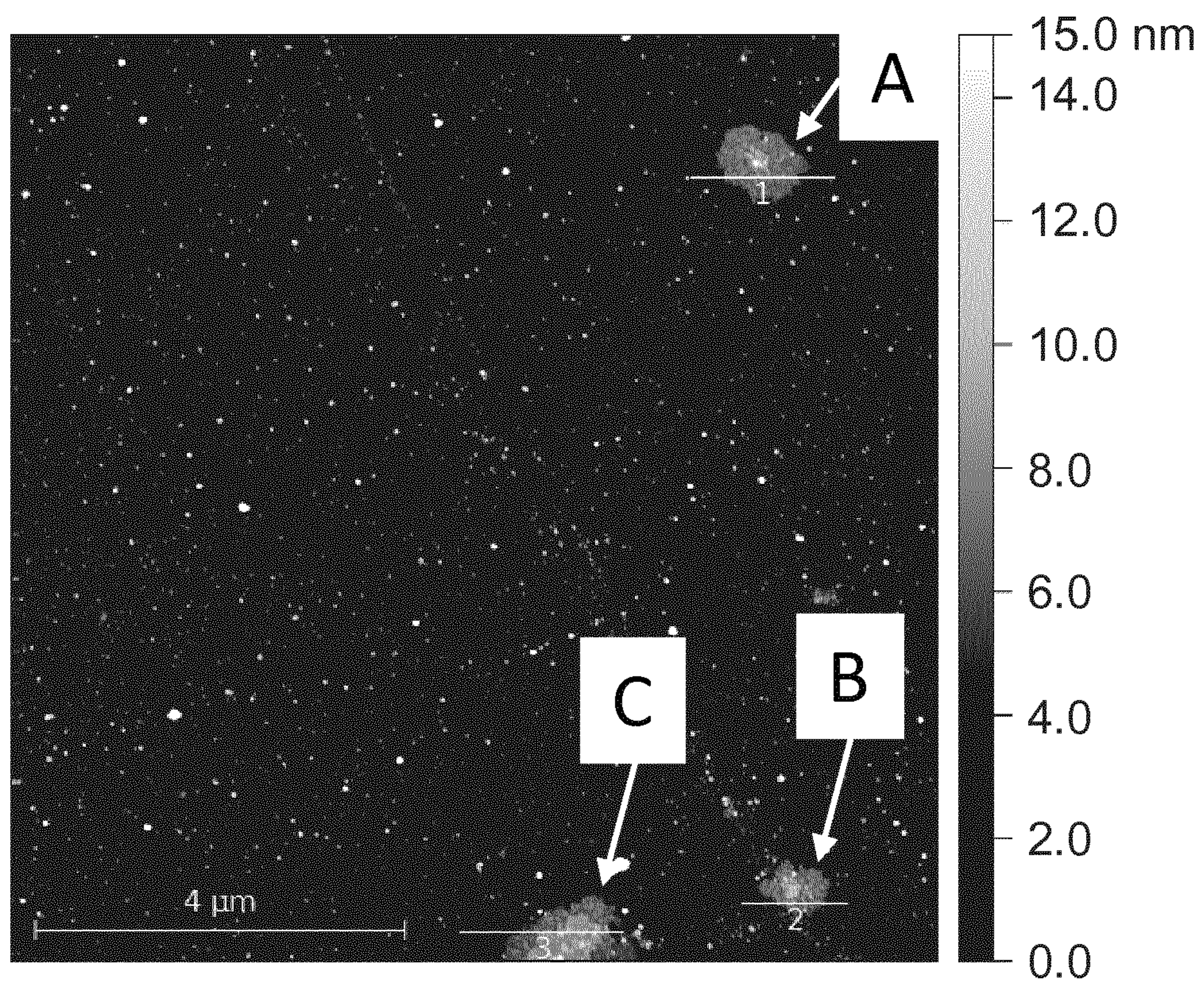


FIG.5a

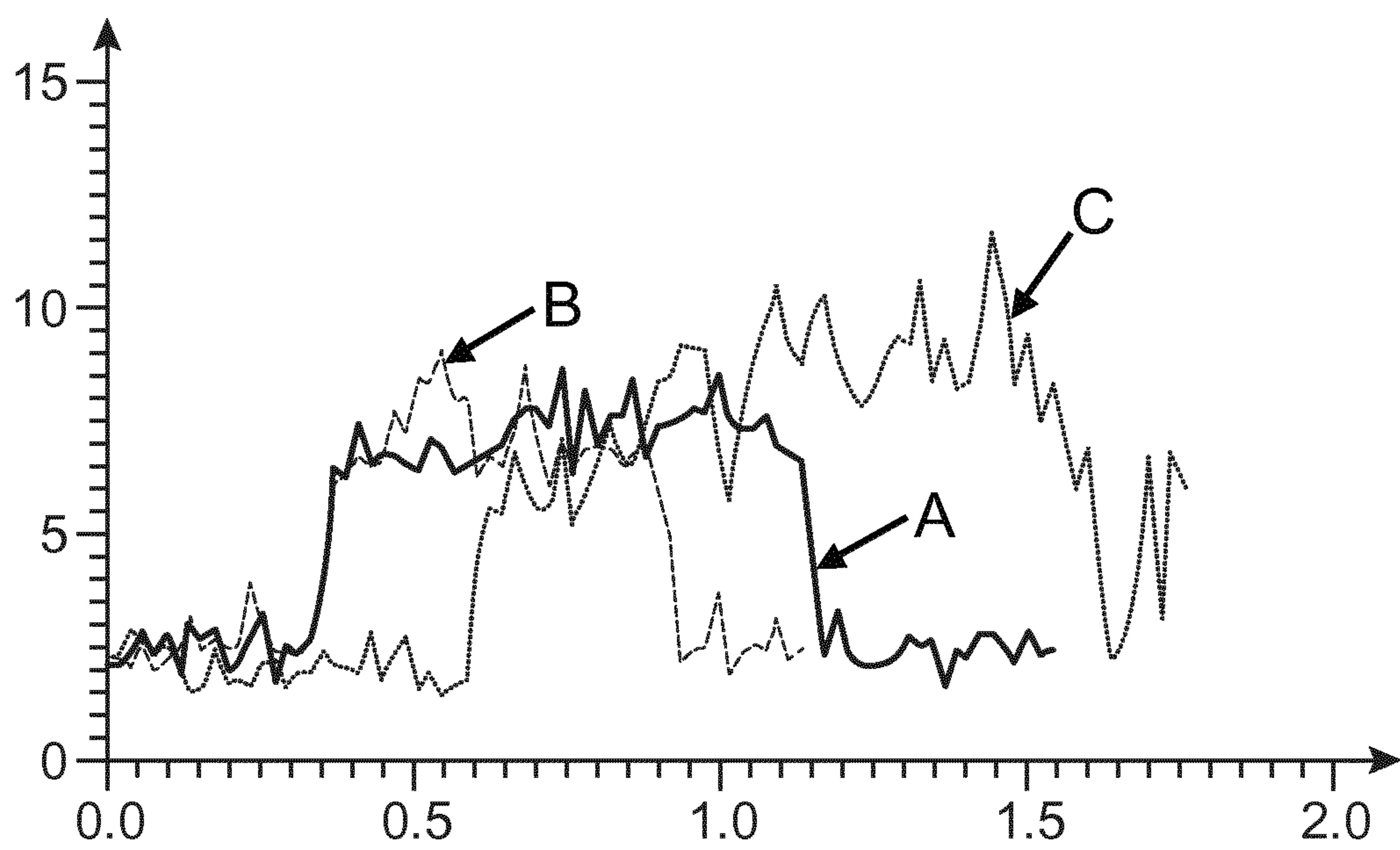


FIG.5b

4/4

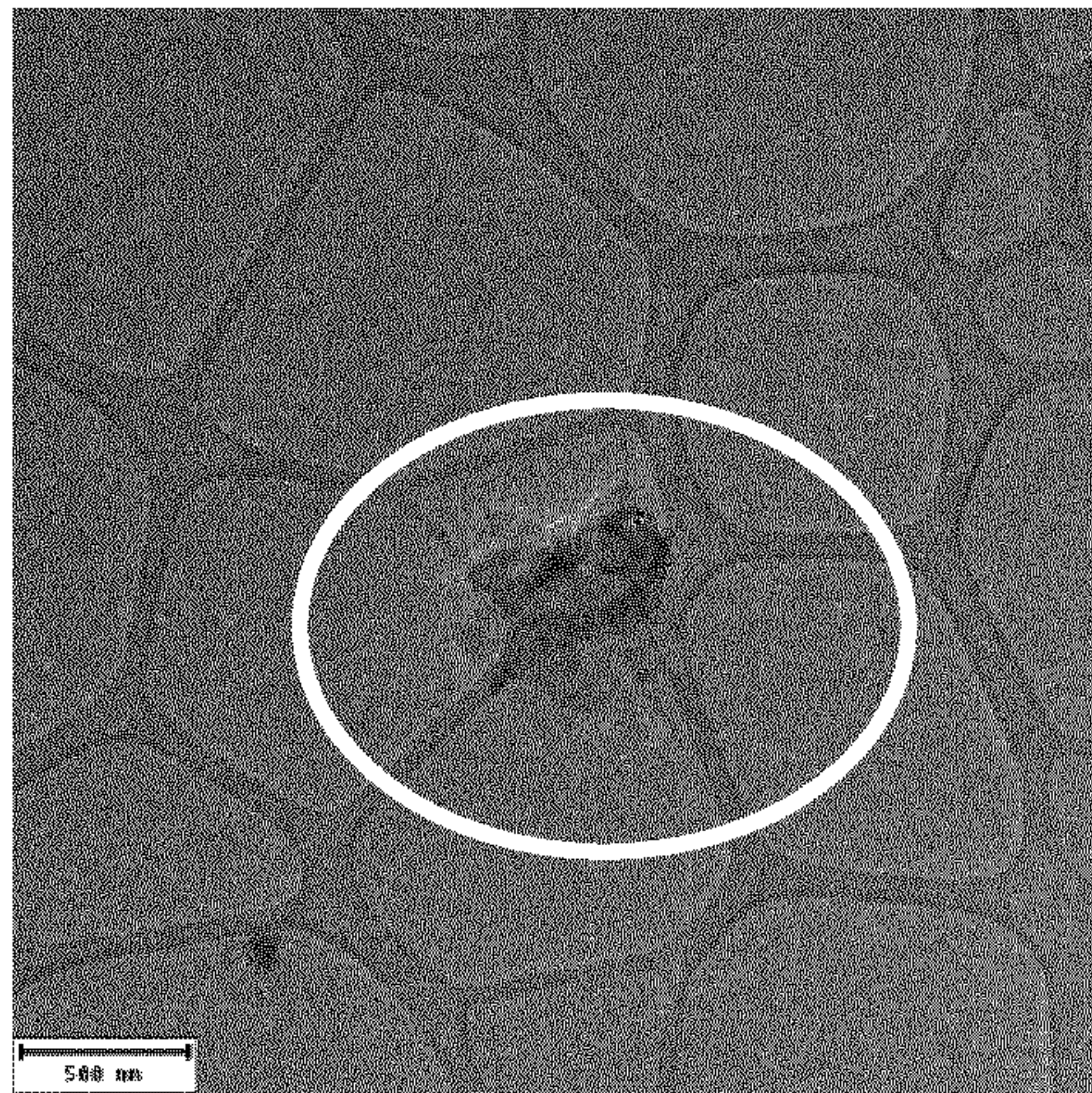


FIG.6a

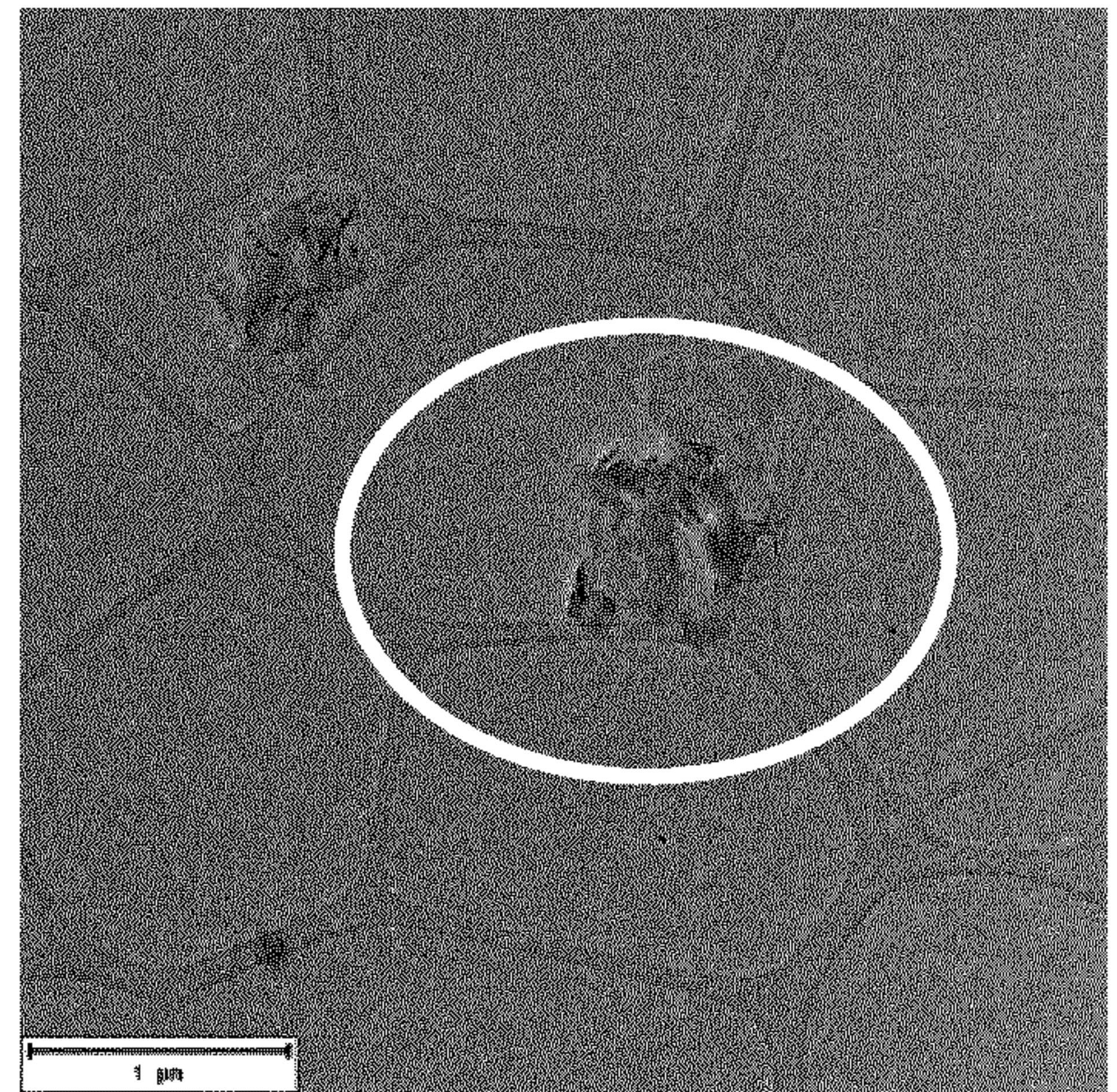


FIG.6b

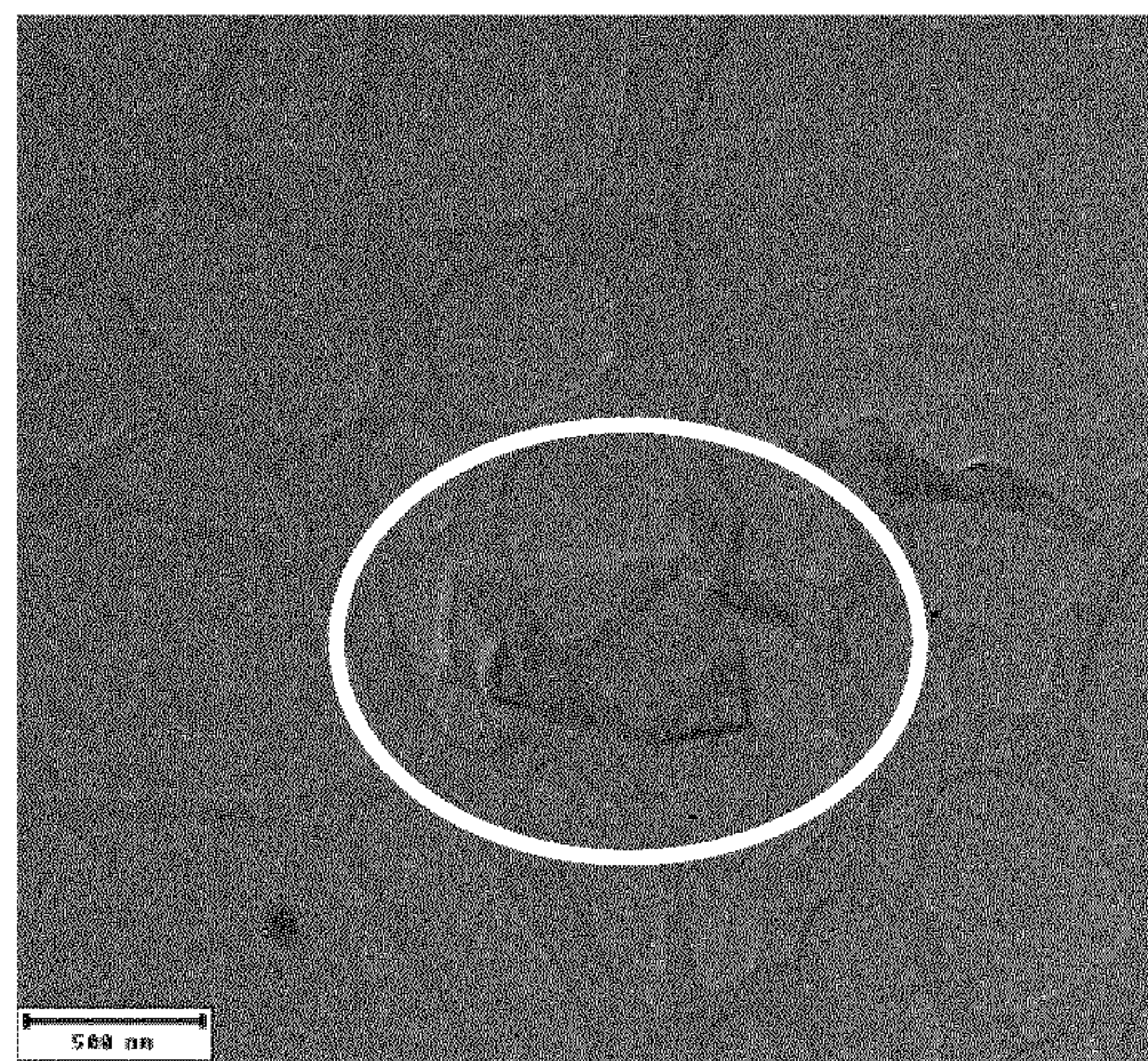


FIG.6c

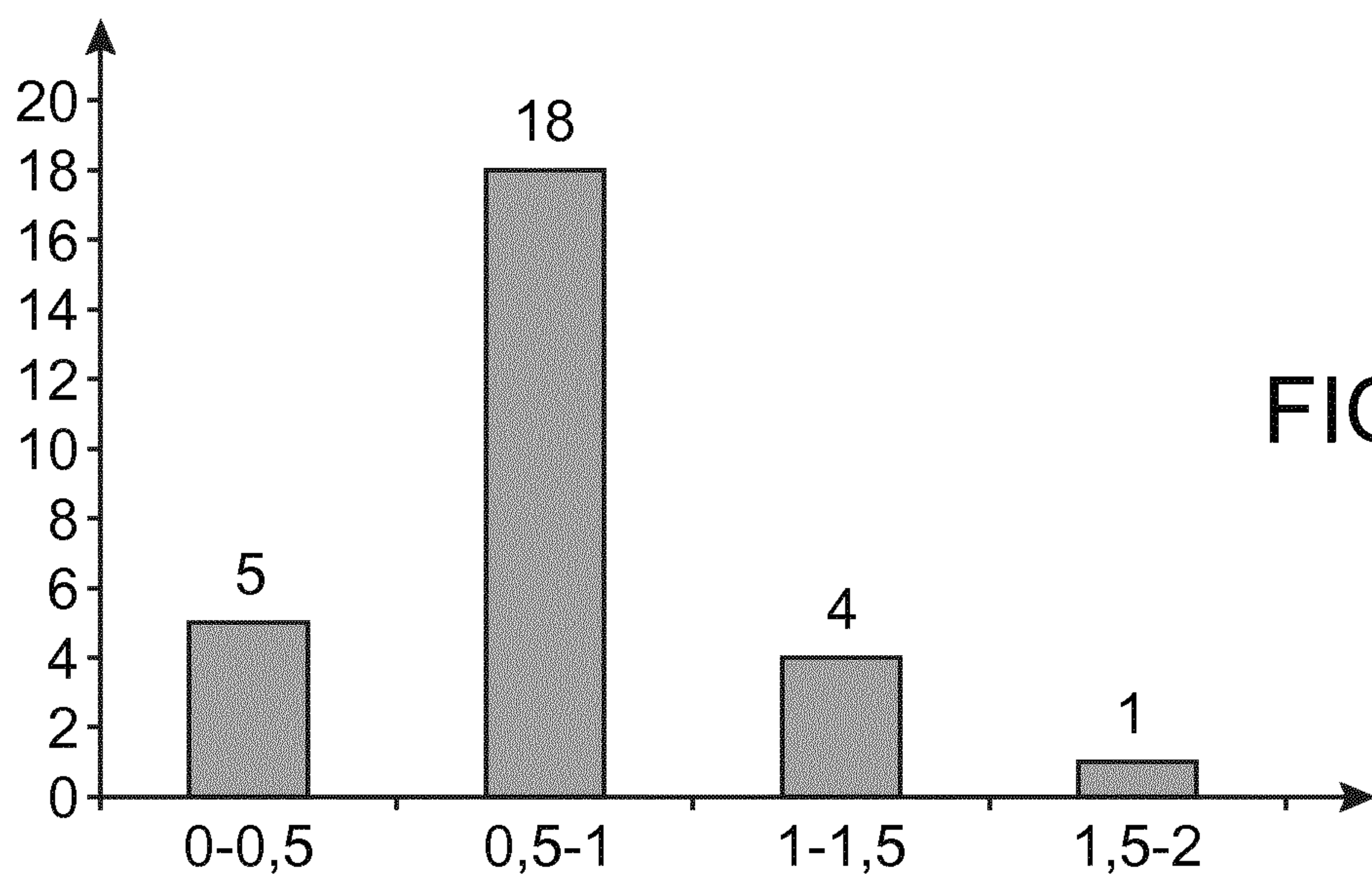


FIG.7

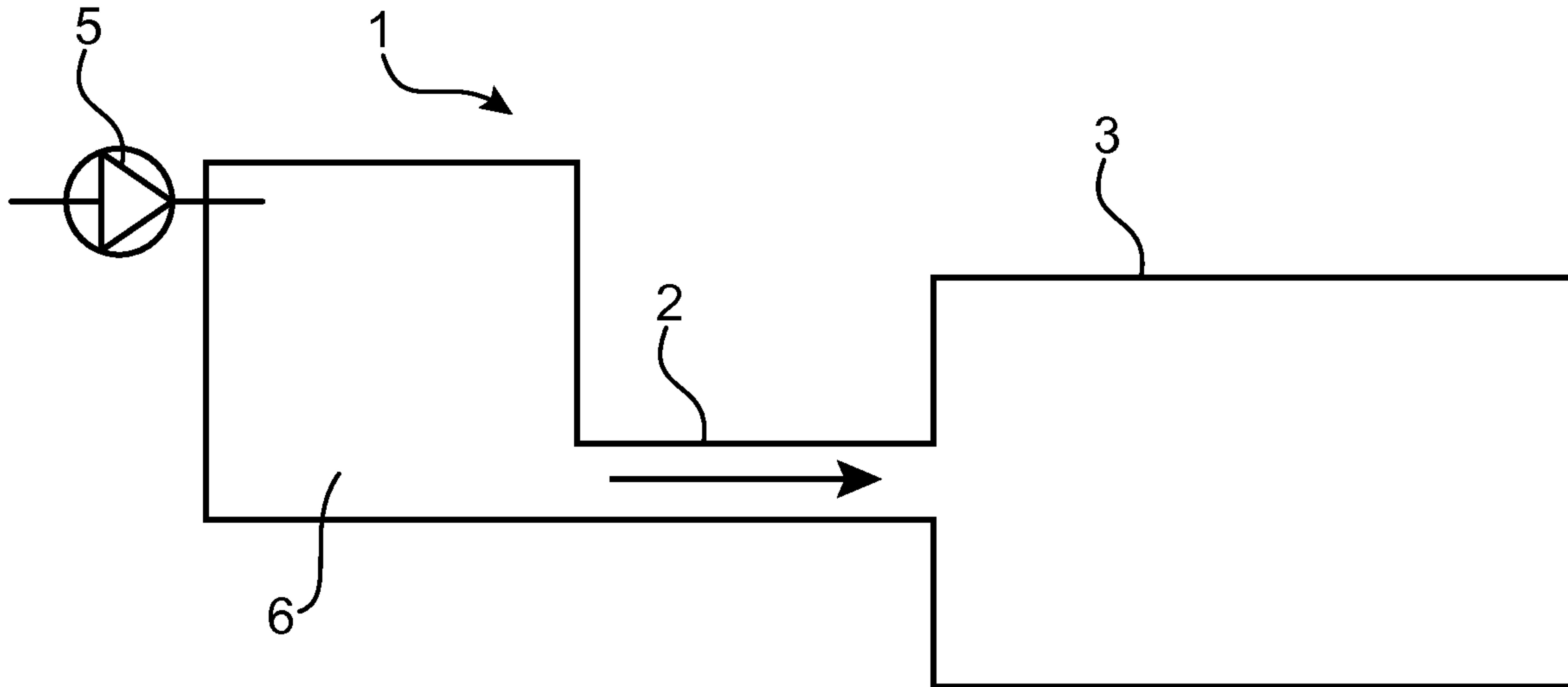


FIG.1