

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 10530

(54) Procédé de production d'un fluorure de graphite.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 B 31/00.

(22) Date de dépôt 16 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 22 juillet 1981, n° 56-114849.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 28-1-1983.

(71) Déposant : Société dite : CENTRAL GLASS CO., LTD. — JP.

(72) Invention de : Yasushi Kita, Hisaji Nakano, Shiro Moroi et Akira Sakanoue.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de production d'un fluorure de graphite. Plus particulièrement, elle concerne un procédé pour produire de façon stable, un fluorure de graphite à partir d'un matériau de carbone et du fluor, en toute sécurité et à un rendement élevé à une plus grande échelle de production, tout en empêchant la décomposition du produit souhaité ou l'explosion dans le système réactionnel, pouvant se produire pendant la réaction.

Conventionnellement, le fluorure de graphite connu est du poly (monofluorure de monocarbone) représenté par la formule $(CF)_n$, qui est très apprécié pour ses propriétés particulières, dans une grande variété de domaines d'applications industrielles. Par exemple, $(CF)_n$ est utile comme matériaux actifs dans des cellules électrochimiques, lubrifiants, matériaux anti-mouillants, résistant aux taches et repoussant l'eau et/ou les huiles et autres. En particulier, dans le domaine des cellules électrochimiques, on sait que $(CF)_n$ est un matériau actif pouvant former une cellule primaire d'une forte densité d'énergie et ayant une longue durée de conservation, où la chute de tension due à la décharge est à peine observée pendant une longue période de temps comme cela est révélé dans la description du brevet U.S. N° 3 536 532 . On peut produire $(CF)_n$ par réaction d'un matériau de carbone amorphe comme du coke de pétrole, avec du fluor, à une température de l'ordre de 200 à 450°C ou par réaction d'un matériau de carbone cristallin comme des graphites naturels et artificiels, avec du fluor à une température de l'ordre de 500 à environ 630°C. Cependant, $(CF)_n$ présente des inconvénients ou désavantages, lors de sa production, qui sont fatals, car la température de décomposition thermique de $(CF)_n$ est extrêmement proche de la température employée pour la formation de $(CF)_n$, donc pendant la formation de $(CF)_n$, le $(CF)_n$ formé peut se décomposer, avec pour résultat un rendement extrêmement faible de $(CF)_n$.

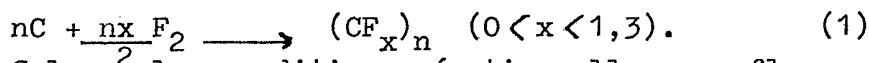
Watanabe et autres ont trouvé un nouveau fluorure

de graphite, c'est-à-dire un poly(monofluorure de dicarbone) représenté par la formule $(C_2F)_n$ ainsi que le procédé pour sa production. On peut produire $(C_2F)_n$ à un rendement relativement élevé, et par conséquent on peut l'obtenir à un prix relativement faible. Le nouveau fluorure de graphite $(C_2F)_n$ peut être obtenu, comme cela est décrit en détail dans la publication du brevet japonais avant examen N° 102893/1978, la description du brevet U.S. N° 4 243 615 et la description du brevet U.S. republié N° 30 667, en chauffant un matériau de graphite à une température de 300 à 500°C dans une atmosphère de fluor gazeux de 133,3 à $1\,013 \times 10^2 \text{ N/m}^2$. Comme matériau de graphite à utiliser pour la production de $(C_2F)_n$, on peut mentionner un graphite naturel, un graphite artificiel, un graphite de fourneau de fonderie, un graphite pyrolytique et leurs mélanges. Le $(C_2F)_n$ résultant a une structure cristalline où une structure de couches est employée avec un espace entre les couches de l'ordre de 9,0Å (tandis que la structure cristalline de $(CF)_n$ a un espace entre les couches de l'ordre de 6Å) pour former une structure tassée, et dans chaque couche, un atome sur deux de carbone est lié à un atome de fluor, ce qui diffère de $(CF)_n$ où chaque atome de carbone est lié à un fluor. Cependant chacun de $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, a des groupes CF_2 et CF_3 comme groupes périphériques aux extrémités de la couche en réseau hexagonal de carbone du produit. Par conséquent, quand une fluoration du graphite a été accomplie, les rapports F/C de $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ résultants dépassent respectivement 0,5 et 1,0. L'excès de fluor dû aux groupes périphériques CF_2 et CF_3 augmente tandis que la dimension des cristallites de l'axe a,b d'un cristal de fluorure de graphite diminue [voir J. Amer. Chem. Soc., 101, 3832, (1979)].

Comme on peut le voir à la lecture de ce qui précède, selon les conditions de réaction et la sorte de cristallinité du matériau de carbone employé, on obtient $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ ou leur mélange, occasionnellement avec un matériau de carbone qui reste sans avoir réagi et qui est présent dans

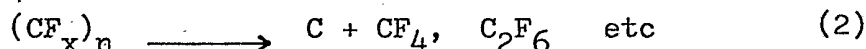
le produit quand la fluoration du matériau de carbone est arrêtée avant que l'on n'observe plus d'augmentation de poids du produit. Par conséquent, la fluoration d'un matériau de carbone peut avantageusement être exprimée par le schéma

5 (1) qui suit :



Selon ² les conditions réactionnelles, un fluorure de graphite formé se décompose pour provoquer des réactions secondaires selon le schéma qui suit (2) :

10



ce qui abaisse le rendement de $(CF_x)_n$. Par conséquent, la tâche principale lors de la production d'un fluorure de graphite à un haut rendement, consiste à supprimer les

15

réactions de décomposition.

On prépare souvent un fluorure de graphite en introduisant simplement du fluor gazeux dans un réacteur où un matériau de carbone est placé, et en chauffant le système. Cependant, ce procédé n'est pas adapté à la production d'un fluorure de graphite à grande échelle, parce que la dissipation de la chaleur produite pendant la réaction de fluoration est faible et que la composition du fluorure de graphite formé se trouve non uniforme. Par conséquent, on a proposé un procédé modifié où on fait

20 réagir un matériau de carbone avec du fluor tout en agitant ou en faisant vibrer le matériau de carbone au moyen d'un four rotatif ou d'un dispositif de transport à vibrations. Cependant, un tel procédé proposé est inévitablement accompagné d'une décomposition brusque avec explosion (comme

25 un coup de poussières), provoquée par les réactions secondaires qui se produisent pendant la réaction de fluoration.

30

Conventionnellement, dans la production d'un fluorure de graphite à une échelle industrielle, on emploie, comme matériau brut de carbone, un matériau amorphe ou de

35 graphite ayant une dimension de particule de moins de 100 μ du point de vue allure de la réaction. Cependant, quand on emploie

un matériau de carbone ayant une dimension de particule de moins de $100\text{ }\mu$, la réaction de fluoration d'un matériau de carbone pour la formation d'un fluorure de graphite, que ce soit $(\text{CF})_n$ ou $(\text{C}_2\text{F})_n$, est inévitablement accompagnée d'une décomposition de produit souhaité avec explosion, même si le matériau de carbone n'est pas agité. Si le matériau de carbone ayant une dimension de particule de moins de $100\text{ }\mu$ est déplacé dans le système réactionnel, par exemple en agitant ou en le faisant vibrer, la décomposition avec explosion (comme un coup de poussières) peut plus probablement se produire dans le système réactionnel. Par ailleurs, quand on fait réagir un matériau de carbone ayant une dimension de particule de moins de $100\text{ }\mu$ avec du fluor à un état stationnaire, l'épaisseur du matériau de carbone à placer dans le récipient réactionnel est extrêmement limitée par exemple, à seulement environ 1 cm parce que si l'épaisseur du matériau de carbone est supérieure à environ 1 cm, la réaction souhaitée n'a pas lieu sur la profondeur du lit du matériau du carbone, ce qui laisse le matériau de carbone à la partie inférieure du lit sans réagir. Afin que la réaction se passe totalement jusqu'à la partie inférieure du lit du matériau de carbone, on entreprend usuellement une agitation ou une vibration du système réactionnel. Cependant, cette agitation ou vibration conduit désavantageusement à une décomposition du produit avec explosion. Dans chaque cas, avec un matériau de carbone ayant une telle dimension de particule de moins de $100\text{ }\mu$, on ne peut atteindre une production avantageuse d'un fluorure de graphite.

Les présents inventeurs ont effectué des études extensives et intensives par rapport à la fluoration de matériaux de carbone afin de développer un procédé utile pour la production d'un fluorure de graphite à l'échelle commerciale, sans présenter les inconvénients accompagnant les procédés conventionnels. On a trouvé qu'en employant un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de $100\text{ }\mu$

à 10 mm, pour la production d'un fluorure de graphite, la réaction de fluoration pouvait se passer sur toute la profondeur du lit du matériau de carbone, totalement, même si le matériau de carbone à fluorer est placé à un état stationnaire à une épaisseur de plusieurs centimètres à environ plusieurs dizaines de centimètres, dans un récipient réactionnel. Il faut noter que même en utilisant un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de 100μ à 10 mm, la réaction de fluoration du matériau de carbone est occasionnellement accompagnée d'une décomposition du produit avec explosion quand le matériau de carbone est vigoureusement agité ou si on le fait vibrer vigoureusement. Pour éviter totalement cette décomposition du produit avec explosion, et pour développer un procédé de production d'un fluorure de graphite où la réaction de fluoration se passe de façon stable, sans décomposition du produit avec explosion et où l'on peut obtenir efficacement le fluorure de graphite souhaité, les présents inventeurs ont fait d'autres recherches. Par suite, on a trouvé que le but ci-dessus pouvait facilement être atteint en entreprenant la réaction de fluoration en utilisant un matériau de carbone de 100μ à 10 mm, en arrêtant la réaction de fluoration avant son accomplissement, et en soumettant le produit résultant à un tamisage avec un tamis pour retirer le matériau de carbone restant sans avoir réagi, du fluorure de graphite souhaité. En se basant sur cette nouvelle découverte, la présente invention a été accomplie.

La présente invention a par conséquent pour objet un nouveau procédé de production d'un fluorure de graphite à partir d'un matériau de carbone et de fluor, en toute sécurité et à un bon rendement, à une plus grande échelle de production.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence au dessin schématique annexé donné uniquement à titre d'exemple

illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lesquels

- la figure unique montre une vue en coupe transversale schématique d'une forme d'un récipient réactionnel à employer pour la mise en pratique du procédé selon l'invention, que l'on expliquera ci-après en se référant à l'exemple 1.

Selon l'invention, on prévoit un procédé de production d'un fluorure de graphite, qui consiste à faire réagir un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de 100μ à 10 mm, avec du fluor, pour former un produit de fluorure de graphite.

Conventionnellement, on supposait qu'un matériau de carbone à utiliser comme matière première pour la préparation d'un fluorure de graphite devait être pulvérulent et avoir une dimension aussi petite que moins de 100μ . Un matériau de carbone ayant une grande dimension moyenne tel qu'utilisé dans la présente invention est moins réactif et par conséquent on n'a pas considéré l'utilisation d'un tel matériau de carbone de grande dimension comme matière première pour la production d'un fluorure de graphite. L'utilisation d'un tel matériau de carbone de grande dimension est contraire à la connaissance commune. En fait, l'utilisation d'un matériau de carbone ayant une si grande dimension moyenne pour la production d'un fluorure de graphite à une échelle commerciale, n'a jamais été rapportée. Jusqu'à maintenant, la fluoration d'un matériau de carbone a habituellement été effectuée en utilisant un matériau de carbone ayant une dimension de particule de l'ordre de 10 à 50μ , en conditions extrêmement sévères, avec le plus grand soin. Si la fluoration d'un matériau de carbone à un état agité ou vibrant est effectuée en utilisant, comme matériau de carbone, un carbone particulaire et fin ayant une dimension de moins de 100μ , comme cela a été décrit avant, la décomposition de produit avec explosion peut souvent se produire pendant la réaction, rendant ainsi impossible la continuation de la réaction. La décomposition

se produit même à de plus basses températures que la température de décomposition thermique du fluorure de graphite. Une telle décomposition, sorte de "coup de poussières", se produit sans aucun présage, et par conséquent est extrêmement difficile à empêcher.

5

Selon l'invention, la décomposition peut être bien empêchée en utilisant un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de plus de 100 μ . De plus, l'utilisation d'un tel matériau de carbone de grande dimension permet avantageusement au fluorure gazeux de se diffuser facilement à travers les espaces entre les grains de carbone, donc le matériau de carbone peut être placé sur une épaisseur plus importante ou en une plus importante quantité dans un récipient réactionnel, en comparaison avec un matériau de carbone particulaire et fin. Un matériau de carbone ayant une dimension moyenne supérieure à 10 mm est cependant défavorable, parce que l'allure de la réaction baisse de façon marquée, ce qui conduit à une mauvaise productivité.

10

15

20

25

30

35

En général, plus la dimension du matériau de carbone est importante, d'autant plus importante est la diminution de sa réactivité. En effet, le temps requis pour une fluoration complète devient plus long avec l'augmentation de la dimension du matériau de carbone. Par ailleurs, comme on l'a indiqué précédemment, même si l'on utilise un matériau de carbone ayant une dimension moyenne importante, une brusque décomposition ou explosion (comme un coup de poussières) se produit occasionnellement avec la progression de la réaction de fluoration. Cela pose un dilemme technique pour la réaction par rapport à l'allure de la réaction, sa stabilité, le rendement et la sécurité. Dans les efforts faits par les présents inventeurs pour résoudre un tel dilemme technique, on a trouvé qu'un fluorure de graphite formé par fluoration d'un matériau de carbone était, de façon surprenante, très fragile et que le fluorure de graphite formé sur un matériau de carbone restant

sans avoir réagi pouvait par conséquent être efficacement
séparé du matériau de carbone n'ayant pas réagi, simple-
ment en utilisant un tamis. La maille du tamis à utiliser
dépend quelque peu de la dimension du matériau de carbone
5 employé, mais elle est habituellement comprise entre 150
et 400 et de préférence 200 et 300 en mailles Tyler. Le
matériau du tamis n'est pas critique, s'il est non corro-
sif au fluor. Comme matériau approprié du tamis, on peut
mentionner l'acier inoxydable, le laiton, le bronze et
10 le nickel. Une maille trop importante est défavorable du
fait de l'efficacité diminuée de la séparation, et une mail-
le trop petite est également défavorable du fait de la ré-
cupération diminuée du produit voulu. L'efficacité de
séparation et la récupération lors du tamisage avec un
15 tamis peuvent être améliorées en plaçant des billes ou blocs
mous en caoutchouc ou analogue. L'utilisation de billes
ou blocs durs en métal ou analogue n'est pas souhaitable
parce que non seulement cela abaisse l'efficacité de
séparation mais cela endommage également le tamis. Après
20 opération de tamisage, le matériau de carbone séparé et
n'ayant pas réagi peut être réutilisé sous forme de matière
première pour la réaction de fluoration afin de produire
un fluorure de graphite.

Dans le procédé selon l'invention, tout matériau
25 de carbone ayant une dimension de 100μ à 10mm, de préfé-
rence 100μ à 1mm, peut être utilisé quel que soit
l'état du matériau par rapport à sa cristallinité. En effet,
on peut utiliser aussi bien du matériau de carbone amorphe
que cristallin, dans le procédé selon l'invention. Comme
30 matériau approprié de carbone, on peut mentionner par exem-
ple, un graphite artificiel, un graphite naturel, du coke
de pétrole, du coke de brai, du charbon activé, du noir
de fumée et du carbone fibreux. Les matériaux ci-dessus de
carbone sont disponibles sur le marché. Par exemple, les
35 cokes de pétrole (carbone amorphe) ayant divers diamètres
de particules ou de grain, peuvent être produits en
expulsant les composants volatils d'une huile brute de

pétrole, en polymérisant l'huile résultante pour donner du coke brut, en chauffant le coke brut résultant dans un four rotatif ou four de calcination de Riedhammer à environ 1400°C pour obtenir du coke calciné et en broyant le coke calciné obtenu à une dimension prédéterminée. Par ailleurs, des graphites artificiels (carbone cristallin) peuvent être produits en graphitant le coke ci-dessus obtenu à environ 2400 - 3000°C.

Dans le procédé selon l'invention, le fluor gazeux produit par électrolyse d'un sel fondu de $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, peut être soit utilisé tel quel ou bien après enlèvement de HF contenu sous forme d'une impureté. Bien entendu, on peut également, avantageusement utiliser le fluor gazeux d'une bombe à fluor gazeux commercialisée. La réaction de fluoration dans le procédé selon l'invention peut être effectuée soit dans une atmosphère de fluor gazeux seul ou d'un mélange de fluor et d'un gaz diluant sous une pression de F_2 de 133 à $1013 \times 10^2 \text{ N/m}^2$. Habituellement, la réaction de fluoration est effectuée sous une pression de $1013 \times 10^2 \text{ N/m}^2$. Comme gaz diluant approprié, on peut mentionner de l'azote gazeux, de l'argon gazeux, du néon gazeux, de l'air, un perfluorohydrocarbure gazeux et du gaz carbonique.

Comme on l'a mentionné précédemment, la composition d'un fluorure de graphite à former par la fluoration d'un matériau de carbone varie selon la température de la réaction et la sorte ou la cristallinité du matériau brut de carbone. On peut produire $(\text{CF})_n$ ou des mélanges riches en $(\text{CF})_n$ de $(\text{CF})_n$ et $(\text{C}_2\text{F})_n$ par réaction d'un matériau de carbone amorphe comme du coke de pétrole, avec du fluor à une température de l'ordre de 200 à environ 450°C ou bien par réaction d'un matériau de carbone cristallin comme des graphites naturels et artificiels, avec du fluor à une température de l'ordre de 500 à environ 630°C. On entreprend la réaction de fluoration à une température inférieure à 630°C parce que la décomposition de $(\text{CF})_n$ est favorisée à une température supérieure à 630°C et parce que l'on ne dispose pas d'un matériau pour le récipient réactionnel,

pouvant résister à la corrosion du fluor à d'aussi hautes températures. Les composés de $(CF)_n$ sont produits à diverses cristallinités et ceux ayant de fortes cristallinités sont des solides blancs. Par ailleurs, on peut produire
5 $(C_2F)_n$ ou des mélanges riches en $(C_2F)_n$ de $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, par réaction d'un matériau de carbone cristallin comme des graphites naturels et artificiels, avec du fluor à une température de l'ordre de 300°C à environ 500°C. La couleur de $(C_2F)_n$ est noire dans les
10 conditions de sa formation et elle change du noir au gris au blanc avec son traitement thermique à une température élevée pouvant atteindre environ 600°C, avec l'augmentation de la cristallinité. Quand on utilise un graphite naturel comme matière première, le fluorure de graphite résultant
15 produit est riche en $(CF)_n$ dans le cas où la fluoration est entreprise à une température supérieure à environ 500°C tandis qu'il est riche en $(C_2F)_n$ dans le cas où la fluoration est entreprise à une température pouvant atteindre environ 500°C. Plus la température est élevée, plus
20 la teneur en $(CF)_n$ dans le produit est importante, tandis que plus la température est basse, plus la teneur en $(C_2F)_n$ dans le produit est forte. La même chose s'applique également pour un matériau de graphite artificiel à l'exception que la température limite n'est pas de l'ordre de 500°C
25 mais de 470°C.

La durée de la réaction n'est pas critique. Si l'on veut une fluoration complète d'un matériau de carbone, la réaction de fluoration peut être continuée jusqu'à ce
que l'on ne reconnaisse plus d'augmentation de poids du
30 fluorure de graphite produit. Cependant, dans ce cas, il se produit encore occasionnellement une décomposition brusque ou une explosion, en particulier si la réaction de fluoration est entreprise tout en agitant ou en faisant vibrer, comme on l'a mentionné ci-dessus. Par conséquent,
35 pour garantir une réaction de fluoration stable d'un matériau de carbone afin d'obtenir un fluorure de graphite

5 en toute sécurité et à un rendement élevé sans qu'il n'y ait de décomposition du produit avec explosion, il est préférable de terminer la réaction d'un matériau de carbone en un moment approprié avant son accomplissement et de soumettre le fluorure de graphite produit formé contenant du matériau de carbone n'ayant pas réagi à un **tamissage** avec un tamis, afin de récupérer ainsi le produit de graphite souhaité du carbone n'ayant pas réagi. Il est également essentiel d'utiliser, comme matière première de carbone, un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de 100μ à 10 mm afin de garantir un tamissage efficace avec un tamis. Si l'on utilise un matériau de carbone ayant de plus petites particules, on ne peut atteindre un tamissage efficace du fluorure de graphite produit formé.

10 Comme on l'a décrit selon l'invention, l'utilisation d'un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de 100μ à 10 mm est très efficace pour empêcher une décomposition brusque avec explosion, augmenter la quantité de matériau chargé et garantir un tamissage effectif avec un tamis. Par ailleurs, le tamissage peut être très utile parce que le fluorure de graphite formé est très fragile et par conséquent, le fluorure de graphite et le matériau de carbone restant sans avoir réagi peuvent facilement être séparés par tamissage. Ainsi, le procédé selon 15 l'invention présente un grand avantage parce qu'un fluorure de graphite peut être produit de façon stable et en toute sécurité, à un rendement élevé à une échelle commerciale.

20 La présente invention sera illustrée en plus de détail en se référant aux exemples qui suivent.

30 Exemple 1

Pour la préparation d'un fluorure de graphite selon le procédé de l'invention, on a utilisé un dispositif spécialement conçu afin de pouvoir résister à une atmosphère corrosive de fluor. Le dispositif est schématiquement représenté sur la figure. Sur la figure, le 35 repère 1 désigne un récipient réactionnel en nickel d'un

diamètre de 210 mm et d'une hauteur de 300 mm, le repère 2 un réchauffeur, le repère 3 un débitmètre, le repère 4 un agitateur à ruban en hélice ayant un diamètre de la lame de 200 mm, une largeur de 20 mm et un pas de 200 mm, le repère 5 désigne un moteur, le repère 6 une vanne d'introduction de gaz, le repère 7 une vanne d'évacuation de gaz, le repère 8 un thermocouple, le repère 9 une soupape de sécurité et le repère 10 un manomètre. L'agitation pendant la réaction de fluoration a été effectuée à une vitesse de rotation de 4t/mn. On a placé 500 g d'un graphite artificiel ayant une dimension moyenne de 400μ (distribution de dimension : 150μ à 990μ), dans le récipient réactionnel, et on a évacué jusqu'au vide. On a alors conduit de l'azote gazeux puis du fluor gazeux dans le récipient réactionnel jusqu'à ce que leurs pressions partielles atteignent respectivement 266,6 et 746,5 x 10^2 N/m^2 .

Le fluor gazeux a été produit par électrolyse d'un sel fondu de $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, on l'a fait passer à travers NaF pour retenir le fluorure d'hydrogène et on l'a introduit à travers un réservoir tampon, dans le récipient réactionnel.

Subséquentement, le système réactionnel a été chauffé à une allure d'élévation de la température de $2,5^\circ\text{C}/\text{mn}$ tout en agitant à 4t/mn. On a observé l'amorce d'une réaction de fluoration à 330°C . Après le début de la réaction de fluoration, on a recommencé l'alimentation en fluor gazeux à travers le réservoir tampon. On a observé que le taux d'absorption de fluor augmentait à 12g/heure à 340°C . Ensuite, on a contrôlé la température de la réaction pour maintenir ce taux d'absorption. Enfin, la température a atteint 400°C . Le système réactionnel a encore été chauffé à 400°C pendant 5 heures. Au total le chauffage a été entrepris pendant 50 heures.

On a produit 947 g de fluorure de graphite. Le calcul basé sur la différence de poids entre le produit et

le carbone brut a donné une formule empirique de $CF_{0,56}$, bien en accord avec les données analytiques obtenues comme suit.

5 On a fait fondre un échantillon de fluorure de graphite en utilisant une composition d'agent de fusion de carbonate de sodium et de carbonate de potassium à 700 - 750°C, et on a dissous le mélange fondu dans l'eau. On a extrait une partie de la solution de l'échantillon, on a ajusté à pH 3,4, et on a titré avec du nitrate de 10 thorium en utilisant comme indicateur du rouge Alizarine S. Quand le changement de couleur s'est produit, on a arrêté le titrage, et on a calculé la teneur en fluor dans l'échantillon. On a utilisé, pour le titrage, un appareil de titrage auto-photométrique..

15 L'accord ci-dessus mentionné entre les deux valeurs prouve qu'il n'y a pas eu de réaction de décomposition.

On a examiné un échantillon du fluorure de graphite produit obtenu par diffractométrie des rayons X en utilisant le 20 diffractomètre des rayons X Shimadzu XD-5 (fabriqué et vendu par Shimadzu Seisakusho, Japon) pour donner un cristallogramme de diffraction des rayons X où l'on a observé des lignes de diffraction de $10,5^\circ$ (2θ) indiquant la présence de $(C_2F)_n$ et $26,5^\circ$ (2θ) indiquant la présence 25 de graphite n'ayant pas réagi.

Par conséquent, le produit a été soumis à un tamisage. Le tamisage a été entrepris en utilisant l'Analysette 3 (dénomination commerciale de la machine à tamis vibratoire électromagnétique fabriquée et vendue par 30 Alfred Fritsch, Allemagne de l'Ouest) pendant une heure. On a mis, en succession, dans la machine, des tamis de maille 60, 150, 250 et 400 et on a placé dans la machine, pour améliorer l'efficacité de séparation, 20 billes en caoutchouc de 10 mm de diamètre. Après avoir terminé le 35 tamisage, chaque produit classifié a été soumis à une diffraction des rayons X comme on l'a mentionné ci-dessus

et les résultats sont indiqués sur le tableau 1. De ces résultats, on a pu trouver que les produits classifiés ayant une dimension moyenne supérieure à une maille 150 (104 μ) présentaient des pics forts d'une ligne de diffraction allouée au graphite n'ayant pas réagi, mais que ceux
5 ayant une dimension moyenne plus petite qu'une maille 150 présentaient des pics extrêmement faibles ou pas de pics de cette diffraction. Par conséquent, il était possible d'obtenir un fluorure de graphite contenant peu
10 de graphite n'ayant pas réagi en utilisant un tamis de maille 150.

T A B L E A U 1

Degré du tamis	Diamètre du produit classifié	Récupération du produit classifié	Hauteur des pics de la ligne de diffraction des rayons X allouée au graphite n'ayant pas réagi
(maille Tyler)	(μ)	(%)	(cm)
- 60	246 -	27,2	8,5
60 - 150	104 - 246	23,2	2,5
150 - 250	63 - 104	3,8	0,9
250 - 400	37 - 63	33,9	0,3
400 -	- 37	11,9	0

Conditions de diffractométrie des rayons X :
44 kV, 20 mA, 10 kcps

Exemple de comparaison N° 1

Dans le même récipient réactionnel que celui utilisé à l'exemple 1, on a introduit 500 g d'un graphite artificiel ayant une dimension moyenne de 10μ (distribution granulométrique : 1μ à 50μ), et l'on a évacué jusqu'au vide. Alors, on a introduit, dans le récipient réactionnel, de l'azote gazeux et du fluor gazeux jusqu'à une pression de 266,6 et 746,5 $\times 10^2$ N/m² respectivement. On a chauffé le système réactionnel à une allure d'élévation de température de 2,5°C/mn. On a observé le début de la réaction de fluoration à environ 320°C. A 330°C, quand le taux d'absorption de fluor a atteint 6 g/heure, il s'est produit brusquement une décomposition, provoquant une chute brusque de la pression du fluor. Par conséquent, les gaz dans le récipient réactionnel ont été remplacés pour donner une concentration de fluor de 60%, et on a de nouveau tenté la fluoration. La réaction de fluoration a été entreprise à 335°C à un taux d'absorption du fluor de 10 g/heure. Cependant, une heure plus tard il s'est de nouveau produit une décomposition et la soupape de sécurité a été automatiquement actionnée, empêchant ainsi toute autre réaction de se produire.

Par ailleurs, la fluoration a été tentée plusieurs fois, mais il s'est produit une décomposition brusque à chaque fois, empêchant ainsi toute autre réaction de se produire.

Exemple 2.

Dans le même récipient réactionnel que celui utilisé à l'exemple 1, on a introduit 500 g de coke de pétrole d'une dimension moyenne de 6 mm (distribution granulométrique : 0,99 mm à 10 mm). La réaction de fluoration a été effectuée sensiblement de la même façon qu'à l'exemple 1. La réaction de fluoration a débuté à 250°C et la température de la réaction a été contrôlée pour maintenir un taux d'absorption du fluor à 12 g/heure. La température de

la réaction a été élevée à 310°C. Au total, le chauffage a été effectué pendant 70 heures. On a produit 1,26 kg de fluorure de graphite, et le calcul basé sur la différence de poids entre le produit et la matière première de carbone a donné une formule empirique de $CF_{0,96}$, bien en accord avec les données d'analyse obtenues de la même façon qu'à l'exemple 1. Par conséquent, on a pu confirmer qu'aucune décomposition ne s'était produite.

Le produit était un mélange de poudres fines et blanches d'un fluorure de graphite et de grains noirs de coke de pétrole n'ayant pas réagi. Ainsi, le produit a été tamisé à travers un tamis standard de maille 400 par une machine à tamis vibratoire. Des poudres blanches atteignant 95% du poids total ont passé à travers le tamis de maille 400, tandis que le carbone noir n'ayant pas réagi n'a pas traversé le tamis et est resté sur celui-ci. De cette façon, on a pu obtenir une séparation complète du fluor de graphite produit par rapport au carbone n'ayant pas réagi.

Exemple de comparaison n° 2

Dans le même récipient réactionnel que celui utilisé à l'exemple 1, on a introduit 500 g d'un graphite artificiel ayant une dimension moyenne de 30 mm (distribution granulométrique : 10 mm à 50 mm) Le taux d'absorption du fluor n'était que de 1 g/h ou moins même à une température de 400°C. Le chauffage a été effectué pendant 150 heures, mais on n'a obtenu que 612 g d'un produit. En effet, l'augmentation de poids n'était que de 112 g en comparaison aux 447 g obtenus à l'exemple 1.

Exemple 3.

Dans le même récipient réactionnel que celui utilisé à l'exemple 1, on a introduit 500 g d'un graphite artificiel ayant une dimension moyenne de 5 mm (distribution granulométrique : 0,99 mm à 10 mm). La réaction de fluoration a été entreprise sensiblement de la même façon qu'à l'exemple 1 mais sans utiliser de gaz diluant et avec une pression de F_2 de $1013 \times 10^2 N/m^2$. La réaction de fluoration

a débuté à 340°C, et la température de la réaction a été contrôlée pour maintenir un taux d'absorption de fluor à 10 g/heure. La température a été élevée jusqu'à 450°C. Au total, on effectué le chauffage pendant 120 heures.

5 On a produit 905 g d'un produit de fluorure de graphite. Un calcul basé sur l'augmentation de poids entre le produit et le carbone brut a donné une formule empirique de $CF_{0,51}$, sensiblement en accord avec la valeur analytiquement trouvée de $CF_{0,52}$. Par conséquent,
10 on a pu confirmer qu'aucune décomposition ne s'était produite.

Dans le spectre de diffraction des rayons X, on a observé une ligne de diffraction à 26,5° (2 θ), allouée au graphite n'ayant pas réagi en plus d'une ligne de
15 diffraction à 12,0° (2 θ) allouée au fluorure de graphite. La hauteur du pic de la ligne de diffraction allouée au graphite n'ayant pas réagi atteignait 25,2 cm.

Le produit a été tamisé à travers un tamis standard de maille 150 au moyen d'une machine à tamis vibra-
20 toire. Les particules fines atteignant 45% du poids total, traversaient le tamis de maille 150. Le fluorure de graphite obtenu par tamisage a de nouveau été soumis à une diffraction des rayons X. Le spectre de diffraction des rayons X du produit a présenté une hauteur de pic de 0,8 cm uniquement à la
25 ligne de diffraction allouée au graphite n'ayant pas réagi. Ainsi, on a obtenu un fluorure de graphite moins contaminé de graphite n'ayant pas réagi. La formule empirique du fluorure de graphite a été prouvée analytiquement comme étant $CF_{0,70}$.

30 Exemple 4.

Dans le même récipient réactionnel que celui utilisé à l'exemple 1, on a introduit 500g d'un coke de pétrole ayant une dimension moyenne de 450 μ (distribution granulométrique : 104 à 990 μ). La réaction de fluoration
35 a été entreprise sensiblement de la même façon qu'à l'exemple 1. La réaction de fluoration a débuté à 220°C et la

température de la réaction a été contrôlée pour maintenir le taux d'absorption du fluor à 12g/heure. La température a été élevée à 300°C . Au total, on a effectué le chauffage pendant 60 heures.

5 On a produit 1,18 kg de fluorure de graphite. Un calcul basé sur l'augmentation de poids entre le produit et le carbone brut a donné une formule empirique de $CF_{0,86}$, sensiblement en accord avec la valeur analytique de $CF_{0,87}$. Par conséquent, on a pu confirmer qu'aucune
10 décomposition ne s'était produite.

Le produit a été tamisé à travers un tamis standard de maille 400 au moyen d'une machine à tamis vibratoire. Des particules fines et blanches de fluorure de graphite, atteignant 91% du poids total, traversaient
15 le tamis de maille 400. Le fluorure de graphite blanc du type $(CF)_n$ passant par le tamis s'est révélé analytiquement comme ayant pour formule empirique $CF_{1,12}$.

Exemple 5.

On a employé un récipient réactionnel ayant sensiblement la même structure que celle représentée à l'exemple 1 mais sans aucun agitateur. Dans le récipient réactionnel, on a introduit 1000 g d'un graphite artificiel ayant une dimension moyenne de 400 μ (distribution granulométrique : 150 à 990 μ). L'épaisseur du graphite artificiel chargé était de 30 mm. La réaction de fluoration a
25 été entreprise sans agitation.

Le récipient réactionnel a été évacué jusqu'au vide. On a introduit, dans le récipient réactionnel, de l'azote gazeux puis du fluor gazeux, jusqu'à ce que les pressions partielles atteignent respectivement 266,6 et
30 $746,5 \times 10^2 N/m^2$.

Le système réactionnel a été chauffé à un taux d'élévation de la température de 2,5°C/mn. On a observé l'amorce d'une réaction de fluoration à 330°C. Après le
35 début de la réaction de fluoration, on a recommencé l'alimentation en fluor gazeux à travers le réservoir

5 tampon. On a observé que le taux d'absorption du fluor augmentait à 6 g/ heure à 340°C. Ensuite, la température de la réaction a été contrôlée pour maintenir ce taux d'absorption. Enfin, la température a atteint 400°C. Le système réactionnel a encore été chauffé à 400°C pendant 10 heures. Au total, le chauffage a été entrepris pendant 200 heures.

10 On a produit 2100 g d'un fluorure de graphite . Un calcul basé sur l'augmentation de poids a donné une formule empirique de $CF_{0,69}$, en accord avec la valeur analytiquement trouvée. Par conséquent, on a pu confirmer qu'il n'y avait pas de décomposition.

15 Deux échantillons ont été respectivement prélevés à la partie supérieure et à la partie inférieure de la couche du produit, et ont été soumis à une diffraction des rayons X. Les deux échantillons ont présenté une ligne de diffraction allouée au fluorure de graphite à $10,4^\circ$ (2θ), mais aucun d'entre eux n'a présenté une ligne de diffraction allouée au graphite n'ayant pas réagi. Cela révèle
20 que la réaction de fluoration a été effectuée jusqu'au fond de la couche de matière.

Exemple de comparaison N° 3.

25 Dans le même récipient réactionnel que celui utilisé à l'exemple 5, on a introduit 420g d'un graphite artificiel ayant une dimension moyenne de 10μ (granulométrie : 1μ à 50μ). L'épaisseur du graphite artificiel introduit était de 30 mm comme à l'exemple 5 . La réaction de fluoration a été entreprise sans agitation.

30 Le récipient réactionnel a été évacué jusqu'au vide. De l'azote gazeux et ensuite du fluor gazeux ont été introduits dans le récipient réactionnel jusqu'à ce que les pressions partielles atteignent respectivement 266,6 et $746,5 \times 10^2 N/m^2$.

35 On a chauffé le système réactionnel à une allure d'élévation de la température de $2,5^\circ C/mn$. On a observé l'amorce d'une réaction de fluoration à $320^\circ C$. Après le

début de la réaction de fluoration, on a recommencé l'alimentation en fluor gazeux à travers le réservoir tampon. On a observé que le taux d'absorption du fluor augmentait à 4g/heure à 340°C. Ensuite, on a contrôlé la température de la réaction pour maintenir ce taux d'absorption . Enfin, la température a atteint 400°C. Le système réactionnel a encore été chauffé à 400°C pendant 150 heures. Au total, le chauffage a été entrepris pendant 200heures.

On a obtenu 750g de fluorure de graphite.

10 Deux échantillons ont été respectivement pris à la partie supérieure et à la partie inférieure de la couche du produit, et ont été soumis à une diffraction des rayons X. L'échantillon à la partie inférieure a présenté une ligne de diffraction allouée au graphite n'ayant pas réagi à 26,5° (2θ), en plus de celle allouée au fluorure de graphite. Cela met en évidence qu' il reste toujours du graphite n'ayant pas réagi à la partie inférieure de la couche de produit.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de production d'un fluorure de graphite caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un matériau de carbone ayant une dimension moyenne de 100 μ à 10 mm avec du fluor pour former un fluorure de graphite.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure de graphite contient un matériau de carbone qui reste sans réagir, et en ce qu'il consiste de plus à soumettre ledit fluorure de graphite produit à un tamisage avec un tamis pour récupérer le
10 fluorure de graphite dudit matériau de carbone qui reste sans avoir réagi.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fait réagir le matériau de carbone précité avec du fluor dans une atmosphère de fluor gazeux ou un mélange de fluor gazeux et
15 d'un gaz diluant sous une pression de F_2 de 133,3 à 1013 $\times 10^2 N/m^2$.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gaz diluant précité est un élément
20 choisi dans le groupe consistant en azote gazeux, argon gazeux, néon gazeux, air, perfluorohydrocarbure gazeux et gaz carbonique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir le
25 matériau de carbone précité avec du fluor à une température de 200 à 600°C.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir le matériau de carbone précité avec du fluor tout en agitant et
30 en faisant osciller.

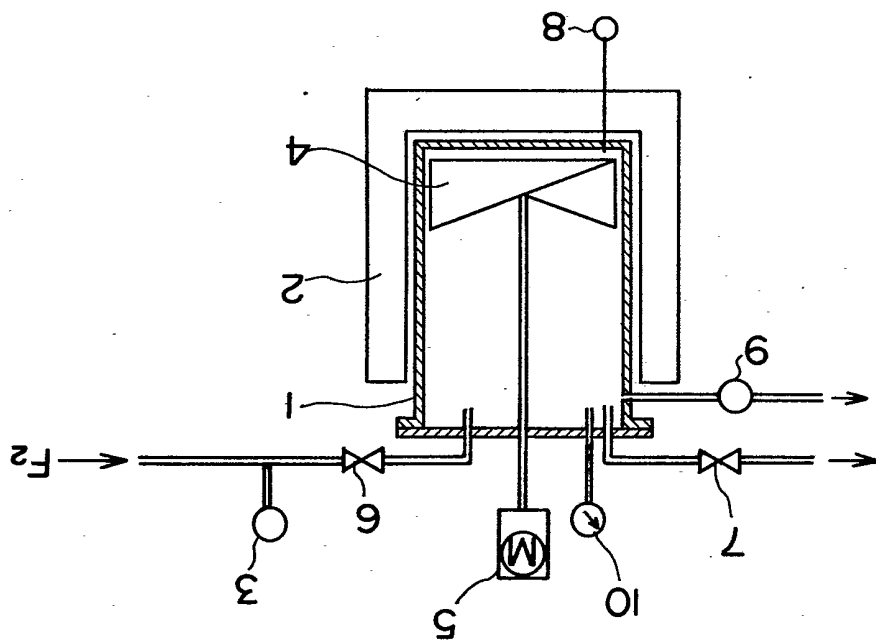
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau de carbone précité est un élément choisi dans le groupe consistant en graphite artificiel, graphite naturel, coke de pétrole,

coke de brai, charbon activé, noir de carbone et carbone fibreux.

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le tamisage précité est accompli avec un tamis de maille Tyler 150 à 400.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 8, caractérisé en ce que le tamisage précité est accompli avec un tamis où se trouvent des billes ou blocs mous.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les billes ou blocs mous sont des billes ou blocs en caoutchouc.



PI unique

2510092