



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/02/12

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/09/12

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/08/31

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2003/000209

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/074419

(30) Priorité/Priority: 2002/03/01 (2,374,132) CA

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C01B 31/04, H01M 4/58

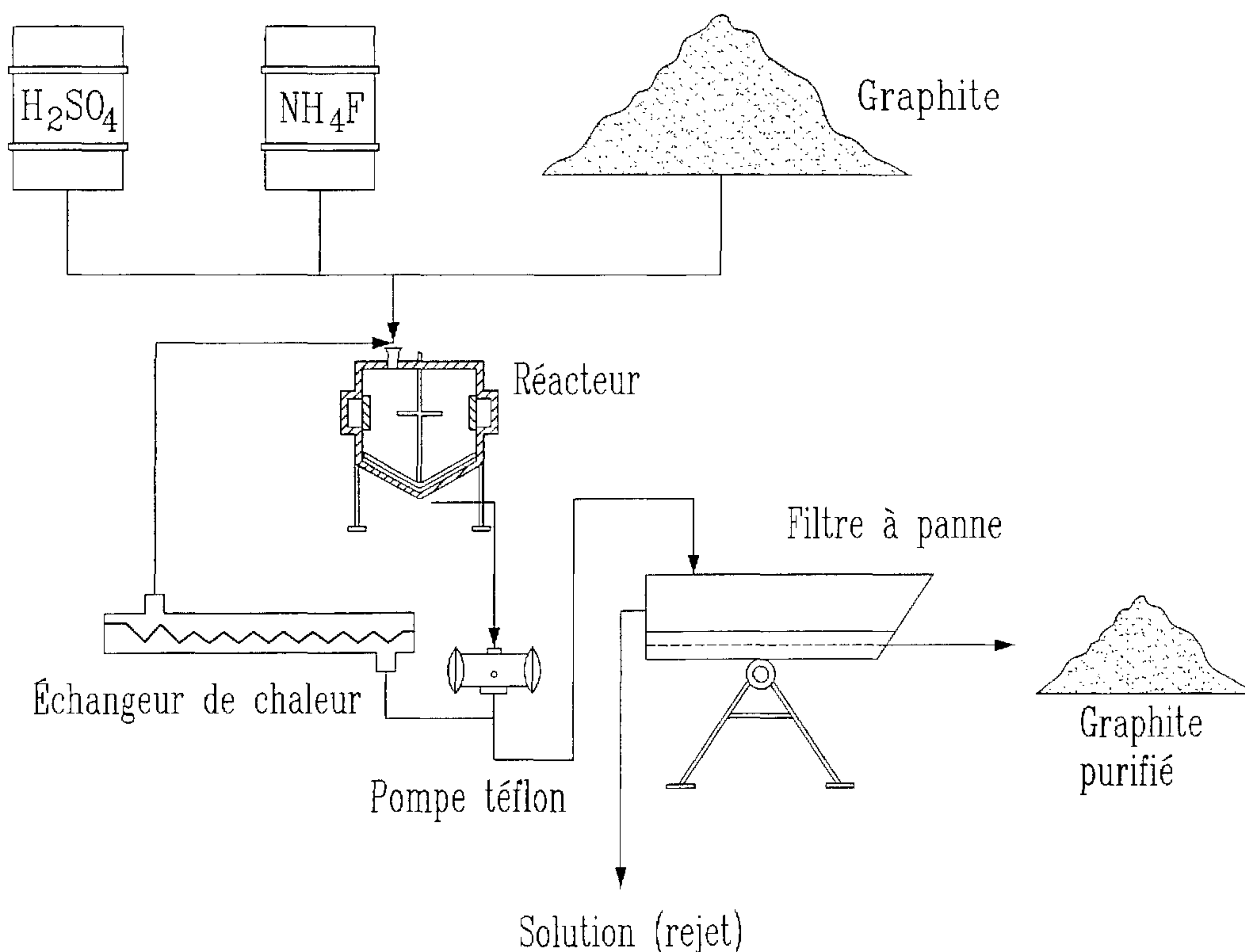
(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
KINOSHITA, KIMIO, US;
ARMAND, MICHEL, CA;
GAGNON, CLAUDE, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCÉDE DE PURIFICATION EN SURFACE D'UN GRAPHITE CONTENANT DES IMPURETES A L'AIDE
D'UNE SOLUTION AQUEUSE DILUEE DE NH₄F ET DE H₂SO₄

(54) Title: METHOD FOR THE SURFACE PURIFICATION OF A GRAPHITE CONTAINING IMPURITIES USING A
DILUTE AQUEOUS SOLUTION OF NH₄F AND H₂SO₄



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules d'un graphite impur, ce procédé comporte au moins une étape de traitement des particules de graphite à l'aide d'une solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F), H_2SO_4 et NH_4F étant chacun présent dans la solution aqueuse diluée à une teneur en poids représentant de 5 à 30% de la masse totale de la solution aqueuse, la quantité de la solution aqueuse diluée représentant de 70 à 95 % du poids des particules de graphite soumises à purification.

(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
12 septembre 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/074419 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01B 31/04, H01M 4/58(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA03/00209(22) Date de dépôt international :
12 février 2003 (12.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

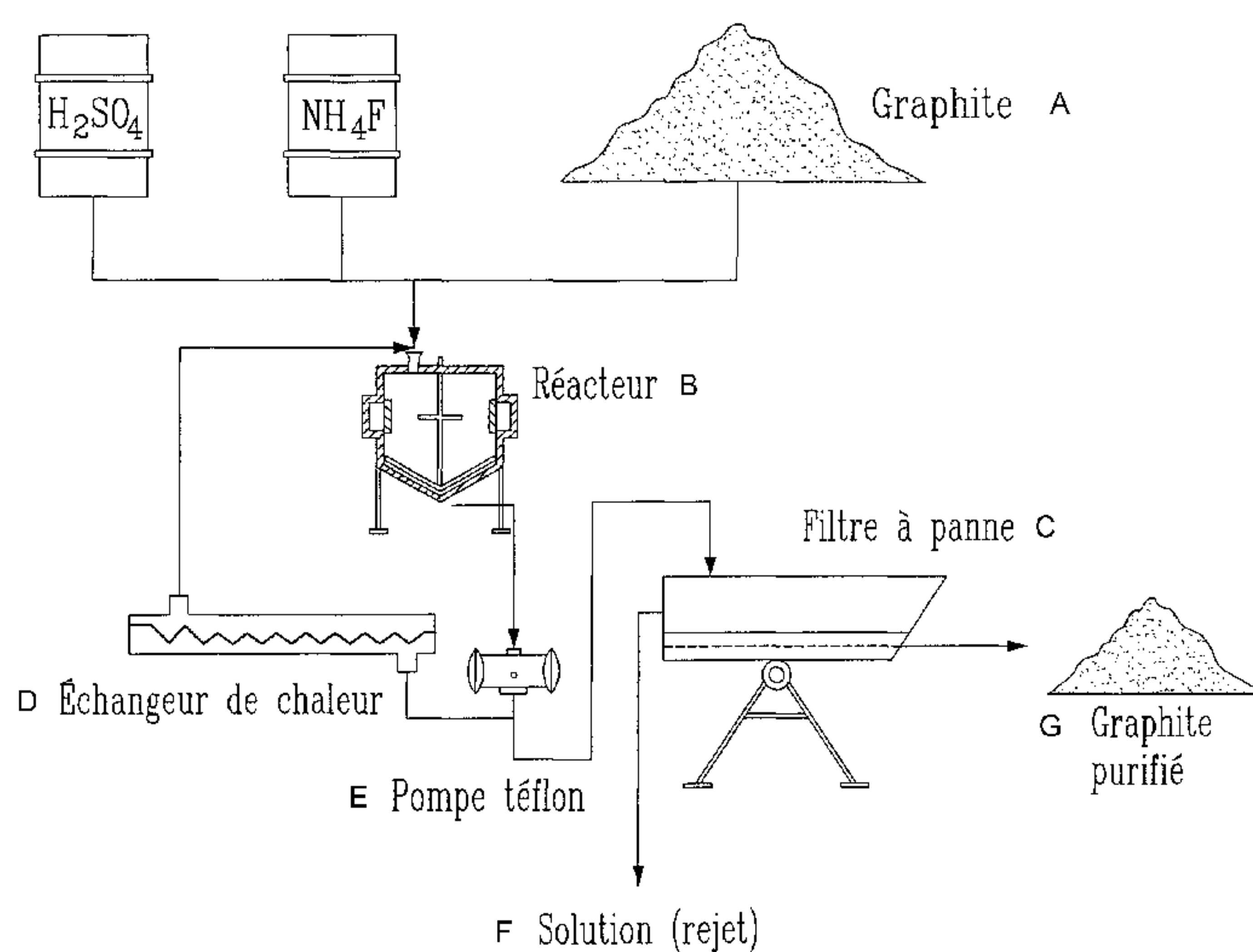
(30) Données relatives à la priorité :
2,374,132 1 mars 2002 (01.03.2002) CA

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ZAGHIB, Karim** [CA/CA]; 3672, Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA). **GUERFI, Abdelbast** [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). **ARMAND, Michel** [CA/CA]; 2965, Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). **GAGNON, Claude** [CA/CA]; 1301 du Candélabre, Val-Bélair, Québec G3K 2H9 (CA). **KINOSHITA, Kimio** [US/US]; 20644 Nancy Court, Cupertino, CA 95014 (US).(74) Mandataire : **OGILVY RENAULT**; Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HY-DRO-QUÉBEC** [CA/CA]; 85, rue Ste-Catherine Ouest, 10e étage, Montréal, Québec H2X 3P4 (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, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE SURFACE PURIFICATION OF A GRAPHITE CONTAINING IMPURITIES USING A DILUTE AQUEOUS SOLUTION OF NH₄F AND H₂SO₄(54) Titre : PROCÉDÉ DE PURIFICATION EN SURFACE D'UN GRAPHITE CONTENANT DES IMPURETÉS À L'AIDE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DILUÉE DE NH₄F ET DE H₂SO₄A GRAPHITE
B REACTOR
C FILTER
D HEAT EXCHANGERE TEFLON PUMP
F SOLUTION (REJECT)
G PURIFIED GRAPHITE(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing surface-purified graphite particles from particles of an impure graphite. The inventive method comprises at least one step whereby the graphite particles are treated with a dilute aqueous solution of (H₂SO₄ and NH₄F). According to the invention, the H₂SO₄ and the NH₄F each have a weight content in the dilute aqueous solution of between 5 and 30 % of the total weight of said solution, while the quantity of the dilute aqueous solution represents between 70 and 95 % of the weight of the graphite particles to be purified.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/074419 A1

WO 03/074419 A1



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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(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, SE, SI, SK, TR),

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) Abrégé : Procédé de préparation de particules de graphite purifiées en surface ô partir de particules d'un graphite impur, ce procédé comporte au moins une étape de traitement des particules de graphite ô l'aide d'une solution aqueuse diluée de (H2SO4 et NH4F), H2SO4 et NH4F étant chacun présent dans la solution aqueuse diluée ô une teneur en poids représentant de 5 ô 30% de la masse totale de la solution aqueuse, la quantité de la solution aqueuse diluée représentant de 70 ô 95 % du poids des particules de graphite soumises ô purification.

PROCÉDÉ DE PURIFICATION EN SURFACE D'UN GRAPHITE
CONTENANT DES IMPURETÉS À L'AIDE D'UNE SOLUTION AQUEUSE
DILUÉE DE NH_4F ET DE H_2SO_4

• 5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

- La présente invention a pour objet un procédé particulièrement efficace de purification de la surface de particules de graphite et plus particulièrement de la surface de particules de graphite naturel. Ce procédé, qui permet l'élimination des
- 10 impuretés telles que Si, Ca, S, Fe présentes dans le graphite naturel, à des concentrations variant suivant la source d'approvisionnement, comprend une étape de traitement des particules de graphite à l'aide d'une solution diluée de (H_2SO_4 et NH_4F), dans des conditions réactionnelles économiques. Ce traitement peut être précédé par une étape de traitement mécanique. L'étape de traitement mécanique
- 15 consiste en une étape de broyage des particules de graphite naturel jusqu'à obtenir des particules ayant une répartition granulométrique prédéterminée. Les particules de graphite ainsi purifiées en surface sont utilisables notamment dans la préparation d'électrode à base de carbone-lithium.

• 20 **ART ANTÉRIEUR**

L'électrode négative à base de carbone-lithium a récemment suscité un grand intérêt tant dans la communauté scientifique qu'industrielle. En effet, l'utilisation

d'une telle électrode dans une batterie rechargeable permet de résoudre le problème crucial posé par l'électrode au lithium métallique qui se recharge mal dans les électrolytes liquides à cause de la croissance de dendrites lorsque la densité de charge (C/cm^2) et/ou la densité de courant (mA/cm^2) dépassent les valeurs limites qui conditionnent le bon fonctionnement de la batterie. Ce problème majeur a retardé l'apparition des batteries au lithium de formats classiques (AA, C, D, etc.) destinées au grand public. La première pile de ce type a été commercialisée au début des années 90 par Sony Energytech. Cette pile est dite lithium-ion et comprend une électrode négative constituée de carbone-lithium.

10

Le principe de fonctionnement de cette électrode repose sur la réversibilité de l'insertion du lithium entre les couches de carbone. Ces couches sont caractérisées par une très forte anisotropie des forces de liaison carbone-carbone à l'intérieur des couches (covalentes très fortes) et entre les couches (très faibles de type Van der Waals). De ce fait, puisque le lithium est un cation de très faible taille, il peut diffuser rapidement entre les couches 2D en formant avec elles des liaisons de type ioniques n'entraînant pas de modifications irréversibles des liaisons à l'intérieur des couches. Seul un léger écartement entre les couches est observé, permettant ainsi d'accommoder le lithium inséré.

20

Il est bien connu que la réversibilité de l'insertion électrochimique du lithium dans le carbone est d'autant plus favorable que le cation Li^+ est dépourvu de sa sphère de solvation lors de son transfert depuis la solution électrolytique vers l'intérieur du

carbone solide. Ainsi, la co-insertion du DMSO et du DME entraîne un écartement plus important des plans ($> 300\%$) contribuant ainsi à une plus grande désorganisation de la structure hôte. Le lithium ainsi inséré possède, en outre, une masse et un volume apparents plus importants, ce qui réduit sa mobilité ainsi que sa concentration maximale à l'intérieur des plans. Par ailleurs, en milieu carbonate de propylène, le composé ternaire est très instable, le solvant se réduisant en propène gazeux pouvant entraîner une dégradation violente de la batterie.

Plus récemment, il a été montré que des carbones à cristallinité imparfaite (turbostratiques) pouvaient insérer le lithium en milieu PC ou PC-DME sans co-intercalation du solvant. La différence de comportement électrochimique d'un graphite de haute cristallinité et d'un carbone mal cristallisé tel le coke traité à une température inférieure à 1800°C , pourrait provenir d'une surtension de dégagement du propène plus importante pour le coke. Cependant, une première étape de décharge résulte en la formation d'un film protecteur à la surface des grains de carbone, produit de la décomposition du solvant. Une fois formé, ce film a une impédance suffisante pour empêcher le transfert d'électron nécessaire à la progression de la réduction du solvant. Mais, il est cependant conducteur par les ions Li^+ et se comporte de ce fait comme un électrolyte solide. Il est aussi fort probable que ce film intervient dans la dé-solvatation de l'ion Li^+ au cours de son transfert et/ou sa réduction à la surface du carbone.

L'électricité consommée lors de cette étape ne peut être restituée lorsque le courant est inversé. Le rendement faradique du 1^{er} cycle est par conséquent faible. La capacité réversible mesurée lors des cycles suivants est directement liée à la nature du carbone et du traitement qu'il a subi ainsi qu'à la nature de l'électrolyte.

5

Le brevet US-A-5.082.818 se penche sur les graphites de 1-40 μm . Cette étude se base sur la relation entre la structure et l'électrochimie. Cependant, on ne retrouve aucune information ayant trait à la pureté de la poudre de graphite, ou encore son procédé d'obtention.

10

Le brevet US-A-5.756.062 discute de la modification de la surface d'un graphite hautement purifié. Le graphite utilisé n'est toutefois pas un graphite brut obtenu directement du minéral. La modification chimique du graphite est élaborée par des traitements à base de fluor, chlore ou phosphore.

15

Le graphite utilisé conventionnellement comme matériau d'électrode dans une pile lithium-ion est généralement obtenu de 2 sources distinctes, à savoir du graphite synthétique, ou encore du graphite naturel hautement purifié thermiquement, préférablement à des températures supérieures à 2.500°C. Un tel graphite, bien que
20 d'excellente qualité, est cependant extrêmement coûteux, ce qui a une incidence directe sur le produit final éventuellement vendu sur le marché. De plus, le graphite n'est réduit à l'état de poudre qu'après avoir été purifié ou synthétisé, ce qui cause certains problèmes lors du procédé de broyage. En effet, l'homogénéité de la

distribution de grosseur des particules dans la poudre est grandement altérée, puisque le graphite à l'état pur est très fragile. En fait, on peut parler de distribution relativement non-homogène. Si une pile est fabriquée directement avec un graphite ayant une telle distribution non-homogène, il est clair que sa durée de vie sera grandement réduite. L'alternative est alors de filtré le graphite afin de ne retenir que les particules ayant la grosseur souhaitée, ce qui entraîne des étapes additionnelles au procédé, et ultimement, une augmentation du coût du matériau qui en résulte.

Dans la demande internationale de brevet PCT/CA 01/00233, il a récemment été proposé un procédé permettant la purification notamment en surface de particules de graphite par mise en œuvre d'un procédé comportant au moins une étape de broyage du graphite jusqu'à obtenir une granulométrie comprise entre 1 et 50 μm , suivie d'une étape de purification des particules obtenues par voie chimique de préférence par mise en œuvre d'un traitement acide avec de préférence HF ou un dérivé fluoré permettant la génération de HF dans le milieu et/ou thermique à des températures typiquement comprises entre 1.000 et 3.100 °C. Ce procédé bien que présentant des avantages importants par rapport aux procédés antérieurs recommande, comme illustré par les modes de réalisations rapportés dans la demande de brevet PCT/CA 01/00233, la mise en œuvre de quantités importantes d'un réactif acide. Ces quantités, exprimées en poids, sont au moins 3 fois supérieures à celle des particules de graphite à traiter. Ce procédé est associé avec des coûts d'exploitation relativement élevés et des risques de dégradation de la structure interne des particules de graphite, comme il s'en produit lors d'une exfoliation.

Il existait donc un besoin pour la mise à disposition d'un procédé permettant la purification en surface de particules de graphites dans des conditions économiques d'exploitation et sans dommager la structure initiale du graphite. Dans une mise en

- 5 œuvre préférentielle, le procédé devrait permettre l'obtention d'une poudre de graphite d'une distribution granulométrique relativement homogène.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

- 10 La présente invention est relative à un procédé pour la préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de graphite. Ce procédé comportant au moins une étape de traitement des particules de graphite à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C, pendant une durée de 5 minutes à 6 heures, à l'aide d'un mélange aqueux de H_2SO_4 et de NH_4F , H_2SO_4 et
- 15 NH_4F étant chacun présent dans le mélange aqueux à une teneur en poids représentant de 5 à 30% de la masse totale du mélange aqueux de H_2SO_4 et de NH_4F , la quantité du mélange aqueux représentant de 70 à 95 % en poids de la masse totale des particules de graphite soumises à purification.

- 20 **BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES**

La Figure 1/5 représente le montage expérimentale utilisé pour réaliser le traitement de purification conformément à un mode de réalisation de la présente demande.

- 25

La Figure 2/5 représente la distribution granulométrique réalisée sur le graphite impur dont le traitement est décrit dans l'exemple A ci-après.

La Figure 3/5 représente la distribution granulométrique réalisée sur le graphite purifié obtenu à la fin du traitement décrit dans l'exemple A ci-après.

La Figure 4/5 représente la distribution granulométrique réalisée sur le graphite impur dont le traitement est décrit dans l'exemple B ci-après.

La Figure 5/5 représente la distribution granulométrique réalisée sur le graphite purifié obtenu à la fin du traitement décrit dans l'exemple B ci-après.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de graphite (de préférence de graphite naturel) comportant des impuretés, d'une taille se situant de préférence entre environ 1 et 375 μm , plus préférentiellement encore entre 1 et 50 μm , ledit procédé comportant au moins une étape de traitement des dites particules de graphite à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C, de préférence à une température comprise entre 40 et 90 °C, plus préférentiellement encore à une température d'environ 60 °C, pendant une durée de 5 minutes à 6 heures, de préférence pendant une durée de 10 minutes à 4 heures, à l'aide d'une solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F), H_2SO_4 et NH_4F étant chacun présent dans la solution aqueuse diluée à une teneur en poids représentant de 5 à 30% de la masse totale de la solution aqueuse diluée, la quantité de solution aqueuse diluée représentant de 70 à 95 % en poids, de préférence de 80 à 90 % du poids des particules de graphite soumises à purification, ledit traitement étant de préférence réalisé dans un réacteur, avantageusement en présence d'une agitation mécanique de préférence de type planetary mixer, et la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F)

étant de préférence introduite dans le milieu réactionnel en même temps que les particules de graphite soumises à purification.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé de
5 préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de graphite (de préférence de graphite naturel) d'une taille se situant de préférence entre environ 1 et 375 μm , plus préférentiellement encore entre 1 et 50 μm , ledit procédé comportant:

- 10 - a) une étape de préparation, de préférence à température ambiante et sous agitation de préférence mécanique, d'un mélange réactionnel contenant lesdites particules de graphite (de préférence de graphite naturel), du NH_4F , du H_2SO_4 (de préférence à 96 %) et de l'eau, H_2SO_4 et NH_4F étant chacun présent dans la solution aqueuse diluée
15 de (H_2SO_4 et NH_4F) formée à une teneur en poids de 5 à 30%, la quantité de solution aqueuse diluée représentant de 70 à 95 % en poids, de préférence de 80 à 90 % du poids desdites particules de graphite;
- 20 - b) au moins une étape de traitement du mélange préparé dans l'étape a) à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C, de préférence à une température comprise entre 40 et 90 °C, pendant une durée de 5 minutes à 6 heures, de préférence pendant une durée de 10 minutes à 4 heures, à l'aide de la solution aqueuse
25 diluée de (H_2SO_4 et NH_4F), ledit traitement étant de préférence réalisé en présence d'une agitation mécanique qui est de préférence de type planetary mixer;

- c) une étape de séparation, de préférence par filtration, de la phase liquide et de la phase solide contenues dans le mélange traité obtenu dans l'étape b);
- 5 - d) une étape de lavage de la phase solide récupérée dans l'étape c) à l'aide d'un solvant, de préférence à l'aide d'un solvant aqueux qui est préférentiellement l'eau;
- 10 - e) une étape d'élimination des impuretés extraites de la surface du graphite présentes dans la phase liquide récupérée dans l'étape c) et/ou dans la solution de lavage récupérée dans l'étape d); et
- 15 - f) une étape optionnelle de recyclage de la phase liquide purifiée récupérée dans l'étape e), préférentiellement après enrichissement en H_2SO_4 et en NH_4F , dans l'étape a) et/ou dans l'étape b) dudit procédé.

- Selon un mode avantageux de réalisation des procédés de l'invention, les particules de graphite soumises à purification sont obtenues par broyage d'un graphite jusqu'à
- 20 l'obtention de particules d'une taille se situant entre environ 1 et $50\mu\text{m}$.

- De préférence, la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) utilisée comprend de 5 à 30 % de H_2SO_4 et de 5 à 30 % de NH_4F , en ce qu'elle est ajoutée de préférence au début du traitement de purification, sous agitation mécanique, en ce que le mélange
- 25 résiduaire acide est neutralisé de préférence in situ, de préférence par NaOH ou par dilution complète à l'aide de H_2O , et en ce que la température est de préférence maintenue constante durant la mise en œuvre du procédé.

- Selon un mode avantageux, la structure cristallographique du graphite et inchangé
- 30 avant et après lixiviation comme l'atteste notamment un contrôle des paramètres

cristallographiques L_c et L_a du graphite réalisé respectivement par diffraction X et par spectroscopie Raman.

Les graphites qui sont avantageusement utilisés, seuls ou en mélange, dans le cadre
5 des procédés de l'invention sont:

- le graphite de type StratminGraphite (Canada), riche en calcium;
- le graphite de type chinois, riche en silicium;
- le graphite de type Lac Knife (Canada), riche en soufre; et
- le graphite de type brésilien, riche en impuretés de type fer et toute source
10 mondiale.

Selon un autre mode avantageux de réalisation, les étapes (a) et (b) sont effectuées dans des conditions propres à donner des particules de graphite ayant une ou plusieurs des propriétés additionnelles suivantes:

- une distance interplanaire d_{002} mesurée par rayons-X, variant entre 3,35Å et 3,38Å;
- une surface spécifique variant entre 0,4 et 55 m²/g; et
15
- un taux de pureté mesuré par rétrodiffusion avec les électrons secondaires variant entre 98,5% et 99,99%.
20

La purification est préférentiellement effectuée dans un bain de préférence dans un
25 bain aqueux.

Selon une variante avantageuse, les particules de graphite purifiées obtenues au cours dudit procédé sont, dans une étape supplémentaire, conditionnées sous forme d'une anode de carbone pour générateur électrochimique rechargeable comprenant un métal
30 alcalin ou alcalino-terreux. De préférence, le métal est le lithium.

L'anode peut avantageusement être préparée en mélangeant les particules de graphite avec un liant et avec un solvant, puis en épandant le mélange obtenu sur un collecteur métallique.

• 5

La purification, quant à elle, s'effectue de façon à éliminer lesdites impuretés et les sites de corrosion en surface seulement.

- De préférence, un acide oxydant qui est de préférence de type NHO_3 est ajoutée dans
- 10 le milieu réactionnel pour obtenir du graphite exfolié et purifié (en surface) dans une seule étape.

- Dans le cadre de la mise en œuvre de ce procédé, H_2SO_4 est présent dans la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) à raison d'au moins 80 % en poids de la masse
- 15 totale de (H_2SO_4 et NH_4F) et NH_4F est présent dans la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) à raison d'au plus 20 % en poids de la masse totale de (H_2SO_4 et NH_4F).

- De façon encore plus avantageuse, le gradient température/temps, au cours du
- 20 traitement, est compris entre 10 et 90 degrés Celcius par heure.

- Un troisième objet de la présente invention est constitué par les particules de graphite naturel non purifié d'une taille comprise entre 1 et $50\mu\text{m}$ environ et dont les surfaces ne comportent aucune impureté et aucun site de corrosion, lesdites particules étant
- 25 obtenues par l'un des procédés objet de la présente invention.

- Un quatrième objet de la présente invention est constitué par les anodes de carbone à base de particules de graphite susceptibles d'être obtenues par un des procédés de l'invention.

• 30

Les anodes préférentielles sont celles obtenues par l'intermédiaire de particules de graphite naturel broyées et purifiées comprenant au moins une des propriétés additionnelles suivantes:

- 5 - une distance interplanaire d_{002} obtenue par Rayons-X variant entre 3,35 Å et 3,38 Å;
- une surface spécifique variant entre 0,4 et 55 m²/g; et
- un taux de pureté de surface mesurée par rétrodiffusion avec les électrons secondaires variant entre 98,5% et 99,99% .

10 Un cinquième objet de la présente invention est constitué par les piles électrochimiques comprenant une anode selon la présente invention.

Parmi les piles selon l'invention particulièrement performantes, on peut mentionner celles de type lithium-ion.

15

La présente invention qui est relative à un nouveau procédé de purification de la surface des particules de graphite constitue un perfectionnement du procédé décrit de façon générique dans la demande PCT/CA 01/00233. Le contenu de la demande PCT/CA 01/00233 est incorporé par référence à la présente demande

20

Alors que la demande PCT/CA 01/00233 illustre la mise en œuvre de la méthode de purification du graphite par la mise en œuvre de conditions énergétiques et réactionnelles fortes, à savoir une température de traitement de l'ordre de 90 à 250 °C et une durée de traitement acide d'au moins 180 minutes, il a été trouvé de façon
25 surprenante que la sélection de certains paramètres opératoires différents de ceux préalablement identifiés comme préférentiels permettait d'obtenir de meilleurs

rendements de purification, et qui plus est, dans des conditions économiques plus intéressantes.

Une nouvelle méthode a ainsi été élaborée pour produire du graphite purifié
5 sous forme de petites particules utilisables dans une pile électrochimique, par exemple de type lithium-ion, tout en ayant une distribution de grosseurs relativement homogène. Un tel graphite peut également être utilisé dans d'autres types d'applications comme conducteur électronique dans une cathode (piles) ou dans des piles à combustion dans le domaine nucléaire.

10

La présente invention concerne une méthode de purification chimique des impuretés se trouvant sur la surface d'un graphite impur tel qu'un graphite naturel, là où sera formé le film de passivation. La présente méthode permet de retirer les impuretés qui sont susceptibles de nuire à la formation du film de passivation et au
15 cyclage de l'anode de carbone-lithium. Le procédé de broyage est réalisé avant purification car il permet d'obtenir un meilleur contrôle de la taille et de la distribution des particules, d'où une poudre plus homogène ne nécessitant pas de filtration pour retirer des particules trop grosses ou trop petites.

20

L'étape subséquente de purification vise essentiellement à retirer de la surface des particules de graphite les impuretés qui génèrent une conductivité électronique, tels que les composés comprenant du silicium et du fer. Ces composés causent également le dopage ou la réduction par le lithium des composés qui le contiennent.

Ces phénomènes ne doivent absolument pas être présents, ou au moins fortement minimisés, dans le film de passivation qui sera formé à la surface de l'électrode, car il entraînera une dégradation de l'efficacité de la pile, et ultimement un court-circuit. Par contre, la présence en surface d'impuretés favorisant la conductivité ionique, tel

5 que le fluorure de calcium, n'influence pas négativement les performances de l'électrode de graphite à cause de son fort caractère ionique peu favorable à une conductivité de nature électronique.

Les impuretés présentes dans un minerai de graphite sont généralement les

10 suivantes (par ordre décroissant): $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Al}$. Tel que mentionné précédemment, les composés comprenant du silicium doivent être éliminés car d'une part, le lithium réduit ou dope les composés comprenant du silicium (par exemple SiO_2 , SiO et Si métal), et d'autre part, les composés de silicium sont des conducteurs électroniques. Cette dernière propriété est totalement incompatible avec les

15 propriétés du film de passivation, qui représente un élément-clé d'une bonne anode carbone-lithium caractérisée par une longue durée de vie.

Un premier mode de réalisation de l'invention consiste en un procédé de préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de

20 graphite (de préférence de graphite naturel) comportant des impuretés, d'une taille se situant de préférence entre environ 1 et 375 μm , plus préférentiellement encore entre 1 et 50 μm . Ce procédé comporte au moins une étape de traitement des dites particules de graphite à une température comprise entre la température ambiante et 95

°C, de préférence à une température comprise entre 40 et 90 °C, plus préférentiellement encore d'environ 60° C, pendant une durée de 5 minutes à 6 heures, de préférence pendant une durée de 10 minutes à 4 heures, à l'aide d'une solution aqueuse diluée de (H₂SO₄ et NH₄F), H₂SO₄ et NH₄F étant chacun présent
5 dans la solution aqueuse diluée à une teneur en poids représentant de 5 à 30% de la masse totale de la solution aqueuse diluée, la quantité de solution aqueuse diluée représentant de 70 à 95 % en poids, de préférence de 80 à 90 % du poids des particules de graphite soumises à purification, ledit traitement étant de préférence réalisé dans un réacteur, avantageusement en présence d'une agitation mécanique de
10 préférence de type planetary mixer, et la solution aqueuse diluée de (H₂SO₄ et NH₄F) est de préférence introduite dans le milieu réactionnel en même temps que les particules de graphite soumises à purification.

Un deuxième mode préférentiel de réalisation de la présente invention est
15 constitué par un procédé de préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de graphite (de préférence de graphite naturel) comportant des impuretés, d'une taille se situant de préférence entre environ 1 et 375 µm, plus préférentiellement encore entre 1 et 50 µm, ledit procédé comportant:

- 20 - a) une étape de préparation, de préférence à température ambiante et sous agitation de préférence mécanique, d'un mélange réactionnel contenant lesdites particules de graphite (de préférence de graphite naturel), du NH₄F, du H₂SO₄ (de préférence à 96 %) et de l'eau,

H₂SO₄ et NH₄F étant chacun présent dans la solution aqueuse diluée de (H₂SO₄ et NH₄F) formée à une teneur en poids de 5 à 30%, la quantité de solution aqueuse diluée représentant de 70 à 95 % en poids, de préférence de 80 à 90 % du poids desdites particules de graphite;

5

- b) au moins une étape de traitement du mélange préparé dans l'étape a) à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C, de préférence à une température comprise entre 40 et 90 °C, plus
10 préférentiellement encore à une température d'environ 60 °C, pendant une durée de 5 minutes à 6 heures, de préférence pendant une durée de 10 minutes à 4 heures, à l'aide de la solution aqueuse diluée de (H₂SO₄ et NH₄F) formée, ledit traitement étant de préférence réalisé en présence d'une agitation mécanique qui est de
15 préférence de type planetary mixer ;

- c) une étape de séparation, de préférence par filtration, de la phase liquide et de la phase solide contenues dans le mélange traité obtenu dans l'étape b);

20

- d) une étape de lavage de la phase solide récupérée dans l'étape c) à l'aide d'un solvant, de préférence à l'aide d'un solvant aqueux qui est préférentiellement l'eau;

- e) une étape d'élimination des impuretés extraites de la surface du graphite présentes dans la phase liquide récupérée dans l'étape c) et/ou dans la solution de lavage récupérée dans l'étape d) ;

5

- f) une étape de recyclage de la phase liquide purifiée récupérée dans l'étape e), préférentiellement après enrichissement en H_2SO_4 et en NH_4F , dans l'étape a) et/ou dans l'étape b) dudit procédé.

10 De façon préférentielle, H_2SO_4 est présent dans la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) à raison d'au moins 80 % en poids de la masse totale de (H_2SO_4 et NH_4F) et NH_4F est présent dans la solution aqueuse à raison d'au plus 20 % en poids de la masse totale de (H_2SO_4 et NH_4F).

15 La présente méthode de purification ne modifie pas la taille des grains telle que déterminée par le procédé de broyage. Il n'y a donc pas d'agglomération des particules. Ces particules sont donc libres et forment ainsi un mélange homogène avec le liant afin d'obtenir une électrode de bonne qualité (rugosité, épaisseur, porosité etc.).

20

L'étape de broyage peut se faire selon n'importe quelle technique connue de la personne du métier. De telles techniques incluent notamment le broyage par jets

("jet milling"), le broyage par air ("air milling") et le broyage par billes ("ball milling").

Les exemples suivants sont fournis afin de mettre en évidence les performances et avantages du procédé de la présente invention, notamment par rapport au procédé décrit dans la demande PCT/CA 01/00233. Ils ne sauraient aucunement être interprétés comme apportant une quelconque limitation à la portée de l'objet de la présente invention.

10 **EXEMPLE SELON LE PROCÉDÉ DÉCRIT DANS PCT/CA 01/00233**

Exemple 1

30 grammes d'un graphite naturel StratminGraphite (Lac des îles – Québec) ayant des particules de taille initiale de 375 µm sont broyés par un procédé "*air-milling*" jusqu'à ce que les particules atteignent une grosseur de 10 µm. La taille moyenne des particules obtenue (D50%) est de 10,52 µm. La distribution gaussienne du graphite a un seul maximum sans aucun épaulement. La distribution granulométrique a été déterminée à l'aide de l'analyseur de particules Microtrac™ fabriqué et vendu par Leeds & Northrup. Le méthanol a été utilisé comme liquide porteur. Subséquentement, le graphite broyé est lixivié dans un réacteur rempli de 106,5 ml d'un bain aqueux de HF 30%. La température du mélange est fixée à 90°C, et le temps de lixiviation est de 180 minutes. Le graphite est ensuite filtré, lavé à grande eau, et la poudre est séchée pendant 24 heures à 120°C.

La poudre de graphite obtenue est analysée en rétrodiffusion couplée avec le EDX. Aucune exfoliation des particules n'a été observée. Par ailleurs, l'analyse par EDX montre que la majorité des impuretés restantes est constituée de calcium. La pureté de cet échantillon est de 99.6%, tel qu'obtenu par la méthode d'analyse des cendres résiduelles des impuretés.

Ce graphite est mélangé avec le liant polyvinylidène fluoré (PVDF) (Kruha : KF-1700) et la n-méthyl pyrrolidone dans un ratio massique 90:10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode Doctor Blade™.

L'électrode de graphite ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°C pendant 24 heures puis montée dans une pile bouton de type 2035. Un séparateur Celgard™ 2300 imbibé d'électrolyte 1M LiPF₆ + EC/DMC : 50/50 (carbonate d'éthylène + diméthylcarbonate) est utilisé. Le lithium métallique est utilisé comme référence et comme contre-électrode.

Les tests électrochimiques ont été conduits à la température ambiante. Les courbes de décharge - charge ont été obtenues entre 0 et 2.5 Volts en C/24. Le premier rendement coulombique est de 85%, ce qui est supérieur au graphite commercial utilisé dans les batteries lithium-ion (typiquement 81%). La capacité réversible est de 365 mAh/g équivalent à $x = 0.98$ dans Li_xC₆. Cette valeur obtenue

est très proche de la valeur théorique du graphite (372 mAh/g). On ne constate aucun effet négatif associé à la présence des impuretés résiduelles de Ca.

Exemple 2

5 30 grammes d'un graphite naturel StratminGraphite (Lac des îles – Québec) ayant des particules de taille initiale de 375 µm sont broyés par un procédé "air-milling" jusqu'à ce que les particules atteignent une grosseur de 10 µm. Le graphite est ensuite lixivié dans un bain constitué de 106,5 ml d'un mélange aqueux comprenant 30% H₂SO₄ et 30% HF. Puis, 106,5 ml du mélange d'acide est chauffé à
10 90°C et 30 g de graphite sont alors ajoutés dans la solution. Le graphite est lixivié pendant 180 minutes dans le réacteur. Le solide est ensuite filtré, lavé à grande eau, et séché à 120°C pendant 24 heures. La taille (D50%) des particules obtenues est de 10,92 µm, et ce avant et après purification. La distribution gaussienne du graphite présente un seul maximum, sans aucun épaulement.

15

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire des éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés présentes dans et à la surface du graphite montre une pureté de 99.68%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques se font conformément à la
20 procédure décrite dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 90%. Le plateau irréversible du film de passivation est formé normalement vers 800 mV. Ceci veut

dire que les éléments Ca, F ou CaF_2 n'ont pas influencé la formation du film de passivation. La capacité réversible du graphite est de 356 mAh/g, soit l'équivalent de $x = 0,96$ dans la formation Li_xC_6 .

5 Exemple 3

30 grammes d'un graphite naturel StratminGraphite (Lac des îles – Québec) sont traités de façon identique à celle décrite dans l'exemple 2 à l'exception de la concentration acide de HF qui, dans le bain aqueux, est maintenant de 20 %. L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire des
10 éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés présentes dans et à la surface du graphite montre une pureté de 99,75%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 89%. Le plateau irréversible du
15 film de passivation est formé normalement vers 800 mV. La capacité réversible du graphite est de 365 mAh/g et l'équivalent de $x = 0,98$ suivant la formation de Li_xC_6 .

Exemple 4

30 grammes d'un graphite naturel StratminGraphite (Lac des îles – Québec)
20 est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 2, à l'exception de la concentration acide qui est maintenant, dans le bain aqueux, de 10 % en HF. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 75%. La capacité irréversible de 106.7 mAh/g est très élevée comparée à celle du graphite de l'exemple 2 et 3, lixivié respectivement avec HF 30% et HF 20%. La capacité réversible est de 318 mAh/g et l'équivalent à $x = 0,85$ dans la formation Li_xC_6 .

Exemple 5

30 grammes d'un graphite naturel StratminGraphite (Lac des îles – Québec) est traité de façon identique à celle décrite dans l'exemple 2, à l'exception du mélange H_2SO_4 -HF dans lequel le HF est remplacé par NH_4F . La solution aqueuse de H_2SO_4 et NH_4F , comporte donc 30 % de H_2SO_4 et 30 % de NH_4F .

La teneur en mélange aqueux de (H_2SO_4 et NH_4F) représente, comme dans les exemples précédents, environ 3 fois la masse des granules de graphite traités.

Le traitement à l'aide de la solution acide est réalisé à 90 °C pendant 3 heures.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre la présence majoritaire des éléments Ca et F. L'analyse des cendres résiduelles des impuretés sur ce graphite montre une pureté de 99,64%. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites dans l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 90%. La capacité irréversible du graphite est de 44 mAh/g. La capacité réversible est de 352 mAh/g équivalent à $x = 0,96$ suivant la formation Li_xC_6 .

5 **Exemple 6**

30 grammes d'un graphite naturel StratminGraphite (Lac des îles – Québec) constitué de particules ayant une grosseur de 10 μm sont lixiviés en deux étapes. En premier lieu, avec une solution aqueuse 30% HCl, puis avec une solution aqueuse à 30% HF. Pour chacune des lixiviations, 106,5 ml de la solution acide sont chauffés à 90°C, et 30 g de graphite sont alors ajoutés. Le graphite est lixivié pendant 180 minutes dans le réacteur. Le solide est filtré, lavé à grande eau, et séché à 120°C pendant 24 heures.

La taille (D50%) est de 10.02 μm . La distribution gaussienne du graphite a un seul maximum sans aucun épaulement.

L'analyse des impuretés de ce graphite par EDX montre l'absence totale des éléments Si et Ca. L'élément majoritaire obtenu comme impureté est le soufre. Une analyse des cendres résiduelles des impuretés sur le graphite montre une pureté de 99,99 %. La préparation de l'électrode et les tests électrochimiques sont identiques aux procédures décrites à l'exemple 1.

L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. Le plateau irréversible du film de passivation est formé normalement vers 800 mVolts. On peut donc en conclure que la présence du soufre n'a pas d'effets néfastes lors de la formation du film de passivation. La capacité réversible du graphite est de 357
5 mAh/g et l'équivalent de $x = 0,96$ dans la formulation Li_xC_6 .

Exemples de mise en œuvre du procédé de purification selon la présente invention

10

Pour chaque essai, 150 g d'un graphite originaire du Brésil c'est à dire riche en impuretés (par quantité d'importance décroissante) du type Al, Si et Fe, sont placés dans un réacteur. La taille moyenne des particules de graphite (D50) est de 20 μm . La lixiviation se déroule sur 4 heures. Un échantillon de 50 g est prélevé après 1,
15 2 et 4 heures, pour voir l'évolution de la cinétique. Une analyse de cendres est alors complétée sur chaque échantillon. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

Tout d'abord, une solution aqueuse comportant 1,5 % en poids de NH_4F et 15
20 % en poids de H_2SO_4 a été testée à différentes températures. Le pourcentage de solution aqueuse de NH_4F et de H_2SO_4 utilisée représente 20 % en poids de la masse de graphite traité. Les résultats sont présentés dans le tableau qui suit. Chaque échantillon analysé est identifié par un numéro d'essai.

Essai	NH ₄ F (%)	H ₂ SO ₄ (%)	T (°C)		% cendres			
				Temps	0 h	1 h	2 h	4 h
1-3	1,5	15	20		1,88	0,31	0,25	0,22
4-6	1,5	15	60		1,88	0,08	0,05	0,03
7-9	1,5	15	90		1,88	0,01	0,01	0,01

À 90 °C, la réaction est très rapide, même à des concentrations de NH₄F basses. On peut voir que la réaction est presque complète à 60 °C. En augmentant les concentrations en NH₄F, les résultats suivants ont été obtenus à 60 et 20 °C. On constate, de façon surprenante, que le niveau recherché pour la purification en surface des particules de graphite, c'est-à-dire un taux d'impuretés inférieur ou égal à 0,03 %, est atteint en procédant à une température inférieure à 90°C et qui est de préférence de l'ordre de 60 °C.

10

Essai	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	T		% cendres			
	(%)	(%)	(°C)	Temps	0 h	1 h	2 h	4 h
10-12	2,5	15	60		1,88	0,09	0,06	0,02
13-15	15	15	20		1,88	0,09	0,05	0,03
16-18	5	5	60		1,88	0,08	0,06	0,05

En comparant les essais 12 et 18, tous les deux réalisés à 60 °C, il apparaît que la diminution de la concentration d'acide a un impact important. En effet, le %

résiduel de cendres est plus élevé avec plus de NH_4F et moins de H_2SO_4 . L'essai 15, à 20 °C, montre que, même avec une très forte concentration des deux réactifs, la réaction n'est toujours pas complète après 4 heures.

5 Il apparaît donc de façon surprenante que l'on obtient des performances particulièrement intéressantes en réalisant le traitement de purification avec de faibles quantités d'une solution aqueuse faiblement acide et à une température comprise entre la température ambiante et environ 60 °C.

10 Il apparaît également de façon surprenante que l'on peut diminuer très sensiblement la durée du traitement lorsque l'on travaille à des températures proches de 90 °C.

15 **Exemples de mise en œuvre du procédé selon l'invention avec des particules de graphite de forme sphérique**

Exemple A

Le montage expérimental utilisé est représenté dans la Figure I. Il comprend
20 notamment un réacteur en polypropylène, un échangeur en graphite et une pompe en téflon. En raison de la présence du gaz toxique HF, des équipements spéciaux de sécurité sont utilisés, tels qu'un masque full-face avec cartouche pour le HF, un tablier, des bottes et des gants de caoutchouc.

- On place tout d'abord 85,6 litres d'eau dans le réservoir, puis on ajoute 16,15 kg de H_2SO_4 (96 %). Si l'acide disponible n'est pas à 96 %, on ajuste le volume d'eau en conséquence pour obtenir une solution finale à 15% en H_2SO_4 . Par
- 5 exemple, pour 15,8 kg d'un acide à 98 %, on ajoute 86 litres d'eau et pour 15,8 kg d'un acide à 93 % on ajoute 85,1 litres d'eau. L'ajout d'eau doit être réalisé lentement pour éviter une réaction trop violente.

- Une quantité de 1,55 kg de NH_4F est alors ajoutée dans l'acide sulfurique. On
- 10 chauffe alors la solution à 90 C avec l'échangeur en graphite. Puis, 20 kilogrammes du graphite Chinois sphérique obtenu par Mechano-fusion (Hozokawa) et d'une taille de 12 μm , sont ajoutés dans la solution et le mélange obtenu est agité.
 - 15 Le milieu opérationnel est maintenu à 90°C pendant 1 heure, puis on filtre la partie solide est filtrée et lavée avec une grande quantité d'eau. La solution récupérée est alors neutralisée avec de la chaux.

- Comme le montre les résultats expérimentaux rapportés dans les Figures 2 et 3
- 20 jointes, la pureté totale des particules de graphite qui était avant traitement de 96,9 %, atteint après traitement selon le procédé de l'invention la valeur de 99,4 %.

Exemple B:

On utilise le même montage et les mêmes équipements de sécurité que dans l'exemple A. La même séquence opérationnelle est répétée avec un deuxième

- 5 échantillon de 20 kg et avec des particules de graphite d'une taille de 20 μm obtenues par Mechano-fusion (Hozokawa).

Comme le montre les résultats expérimentaux rapportés dans les Figures 4 et 5 jointes, la pureté totale des particules de graphite qui était avant traitement de 97,

- 10 %, atteint après traitement selon le procédé de l'invention, la valeur de 99,1 %.

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 demande vise à couvrir de telles

- 15 modifications, usages ou adaptations de la présente 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 de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de graphite comportant des impuretés, ledit procédé comportant
5 au moins une étape de traitement des dites particules de graphite, à l'aide d'une solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F), H_2SO_4 et NH_4F étant chacun présent dans la solution aqueuse diluée à une teneur en poids représentant de 5 à 30% de la masse totale de la solution aqueuse diluée, la
10 quantité de solution aqueuse diluée utilisée pour le traitement représentant de 70 à 95 % en poids de la masse totale des particules de graphite soumises à purification.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les particules de graphite à purifier sont des particules d'un graphite naturel.
15
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les particules de graphite ont une taille se situant entre environ 1 et 375 μm .
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la taille des particules de
20 graphite à purifier est comprise entre 1 et 50 μm .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape de traitement des particules de graphite est réalisée à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C.
25
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le traitement est réalisé à une température comprise entre 40 et 90 °C.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le traitement des particules de
30 graphite est réalisé à une température d'environ 60 °C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le traitement des particules de graphite est réalisé pendant une durée de 5 minutes à 6 heures.
- 5 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le traitement des particules de graphite est réalisé pendant une durée de 10 minutes à 4 heures.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la quantité de solution aqueuse diluée utilisée dans l'étape de traitement représente de 80 à 90 % du poids total des particules de graphite soumises à purification.
- 15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 réalisé dans un réacteur, en présence d'une agitation mécanique.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'agitation mécanique est de type planetary mixer.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) est introduite dans le milieu réactionnel en même temps que les particules de graphite soumises à purification.
- 25 14. Procédé de préparation de particules de graphite purifiées en surface à partir de particules de graphite impur, ledit procédé comportant:
- 30 - a) une étape de préparation d'un mélange réactionnel contenant lesdites particules de graphite impur, du NH_4F , du H_2SO_4 et de l'eau, H_2SO_4 et NH_4F étant chacun présents dans la solution aqueuse

diluée de (H₂SO₄ et NH₄F) formée à une teneur en poids de 5 à 30%, la quantité de solution aqueuse diluée représentant de 70 à 95 % du poids total desdites particules de graphite;

- 5 - b) au moins une étape de traitement du mélange préparé dans l'étape a) à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C, pendant une durée de 5 minutes à 6 heures, à l'aide de la solution aqueuse diluée de (H₂SO₄ et NH₄F);
- 10 - c) une étape de séparation, de préférence par filtration, de la phase liquide et de la phase solide contenues dans le mélange traité obtenu dans l'étape b);
- 15 - d) une étape de lavage, à l'aide d'un solvant, de la phase solide récupérée dans l'étape c); et
- 20 - e) une étape d'élimination des impuretés extraites de la surface du graphite et présentes dans la phase liquide récupérée dans l'étape c) et/ou des impuretés présentes dans la solution de lavage récupérée dans l'étape d).
15. Procédé selon la revendication 14 comportant une étape additionnelle de recyclage de la phase liquide purifiée récupérée dans l'étape e), dans l'étape a) et/ou dans l'étape b) dudit procédé.
- 25
16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, pour la préparation de particules de graphite naturel purifiées en surface.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel les particules de graphite à purifier ont une taille se situant entre environ 1 et 375 μm .
- 5 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel les particules de graphite à purifier ont une taille comprise entre 1 et 50 μm .
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel l'étape a) est réalisée à température ambiante et sous agitation mécanique.
- 10 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, dans lequel la quantité de solution aqueuse acide diluée (H_2SO_4 et NH_4F) ajoutée dans l'étape a) représente de 80 à 90 % du poids total desdites particules de graphite.
- 15 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, dans lequel le traitement du mélange préparé dans l'étape a) est réalisé à une température comprise entre la température ambiante et 95 °C.
- 20 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, dans lequel l'étape a) et/ou l'étape b) est (sont) d'une durée de 5 minutes à 6 heures.
23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel la durée est de 10 minutes à 4 heures.
- 25 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 23, dans lequel l'étape b) est réalisée en présence d'une agitation mécanique.
- 30 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 24, dans lequel le solvant, utilisé dans l'étape d) de lavage de la phase solide, est l'eau.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 25, dans lequel la phase liquide purifiée récupérée dans l'étape a) est enrichie en H_2SO_4 et en NH_4F , dans l'étape a) et/ou dans l'étape b) dudit procédé, avant recyclage.
- 5
27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, dans lequel les particules de graphite soumises à purification ont été obtenues par broyage d'un graphite jusqu'à l'obtention de particules d'une taille se situant entre environ 1 et $50\mu m$.
- 10
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, comprenant au moins une des caractéristiques suivantes:
- la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) utilisée comprend de 5 à 30 % de H_2SO_4 et de 5 à 30 % de NH_4F ;
 - la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) utilisée est ajoutée au début du traitement de purification, sous agitation mécanique;
 - le mélange résiduaire acide est neutralisé de préférence in situ par utilisation de NaOH ou par dilution complète à l'aide de H_2O ; et
 - la température est maintenue constante durant toute la durée de mise en œuvre dudit procédé.
- 15
29. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 28, caractérisé en ce que la structure cristallographique du graphite est inchangé avant et après lixivation comme l'atteste un contrôle des paramètres cristallographiques L_c et L_a du graphite réalisé respectivement par diffraction X et/ou par spectroscopie Raman.
- 25
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce que le graphite est choisi dans le groupe constitué par les graphites de type
- 30

StratminGraphite (Canada) riches en calcium, les graphites de type chinois riches en silicium, les graphites de type Lac Knife (Canada) riches en soufre, les graphites de type brésilien riches en impuretés de type fer et par toute source naturelle de graphite disponible.

5

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 30, caractérisé en ce que les étapes (a) et (b) sont effectuées dans des conditions propres à donner des particules de graphite ayant au moins une des propriétés additionnelles suivantes:

- 10 - une distance interplanaire d_{002} mesurée par Rayons-X, variant entre 3,35Å et 3,38Å, les bornes étant comprises;
- une surface spécifique variant entre 0,4 et 55 m²/g, les bornes étant comprises; et
- un taux de pureté mesuré par rétrodiffusion avec les électrons
- 15 secondaires variant entre 98,5% et 99,99%, les bornes étant comprises.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisé en ce que la purification est effectuée dans un bain, de préférence dans un bain

20 aqueux.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisé en ce que les particules de graphite purifiées obtenues au cours dudit procédé sont, dans une étape supplémentaire, conditionnées sous forme d'une anode de

25 carbone pour générateur électrochimique rechargeable comprenant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

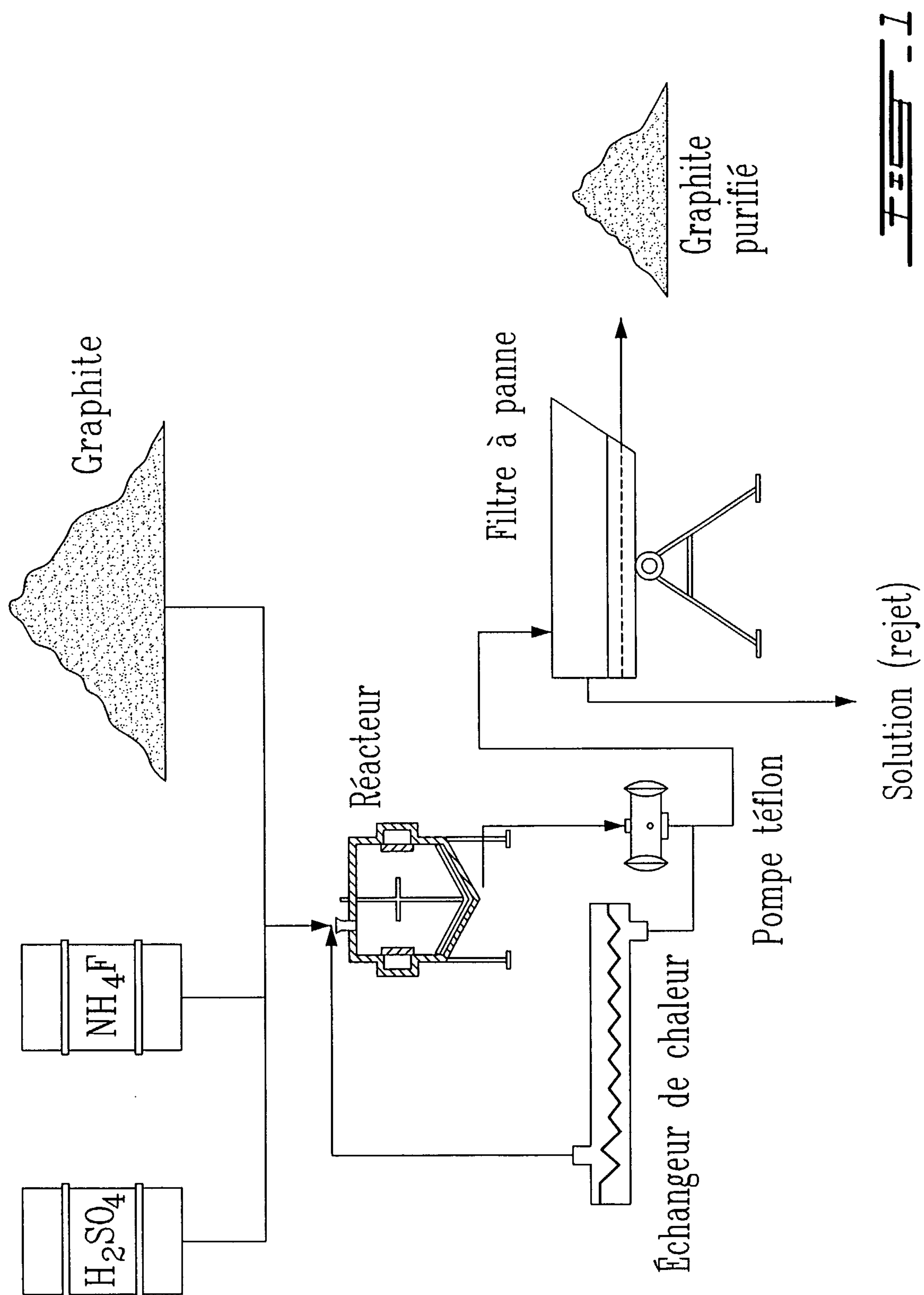
34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le métal est le lithium.

30

35. Procédé selon la revendication 33 ou 34, caractérisé en ce que l'on prépare l'anode en mélangeant les particules de graphite avec un liant et avec un solvant, et qu'on épand le mélange obtenu sur un collecteur métallique.
- 5 36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisé en ce que la purification s'effectue de façon à éliminer lesdites impuretés et les sites de corrosion, en surface seulement.
- 10 37. Particules de graphite naturel non-purifié d'une taille comprise entre 1 et 50µm environ et dont les surfaces ne comportent aucune impureté et aucun site de corrosion, lesdites particules étant susceptibles d'être obtenues par l'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 36.
- 15 38. Anode de carbone à base de particules de graphite selon la revendication 37.
39. Anode selon la revendication 38, caractérisée en ce que les particules de graphite naturel broyées et purifiées comprennent au moins une des propriétés additionnelles suivantes:
- une distance interplanaire d_{002} obtenue par Rayons-X variant entre 20 3,35 Å et 3,38 Å, les bornes étant comprises;
 - une surface spécifique variant entre 0,4 et 55 m²/g, les bornes étant comprises; et
 - un taux de pureté de surface mesurée par rétrodiffusion avec les électrons secondaires variant entre 98,5% et 99,99% , les bornes étant 25 comprises.
40. Pile électrochimique comprenant une anode selon la revendication 38 ou 39.
41. Pile selon la revendication 40, caractérisée en ce qu'elle est de type lithium-ion. 30

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, dans lequel un acide oxydant est ajoutée dans le milieu réactionnel pour obtenir, en une seule étape, du graphite exfolié et purifié (en surface).
- 5
43. Procédé selon la revendication 42, dans lequel l'acide oxydant est de type NHO_3 .
- 10
44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, 42 et 43, dans lequel H_2SO_4 est présent dans la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) à raison d'au moins 80 % en poids de la masse totale de (H_2SO_4 et NH_4F) et NH_4F est présent dans la solution aqueuse diluée de (H_2SO_4 et NH_4F) à raison d'au plus 20 % en poids de la masse totale de (H_2SO_4 et NH_4F).
- 15
45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, 42, 43 et 44 dans lequel au cours du traitement le gradient température/temps est compris entre 10 et 90 degrés Celcius par heure.

1/5



— MICROTRAC —
— X100 PARTICLE ANALYSER —

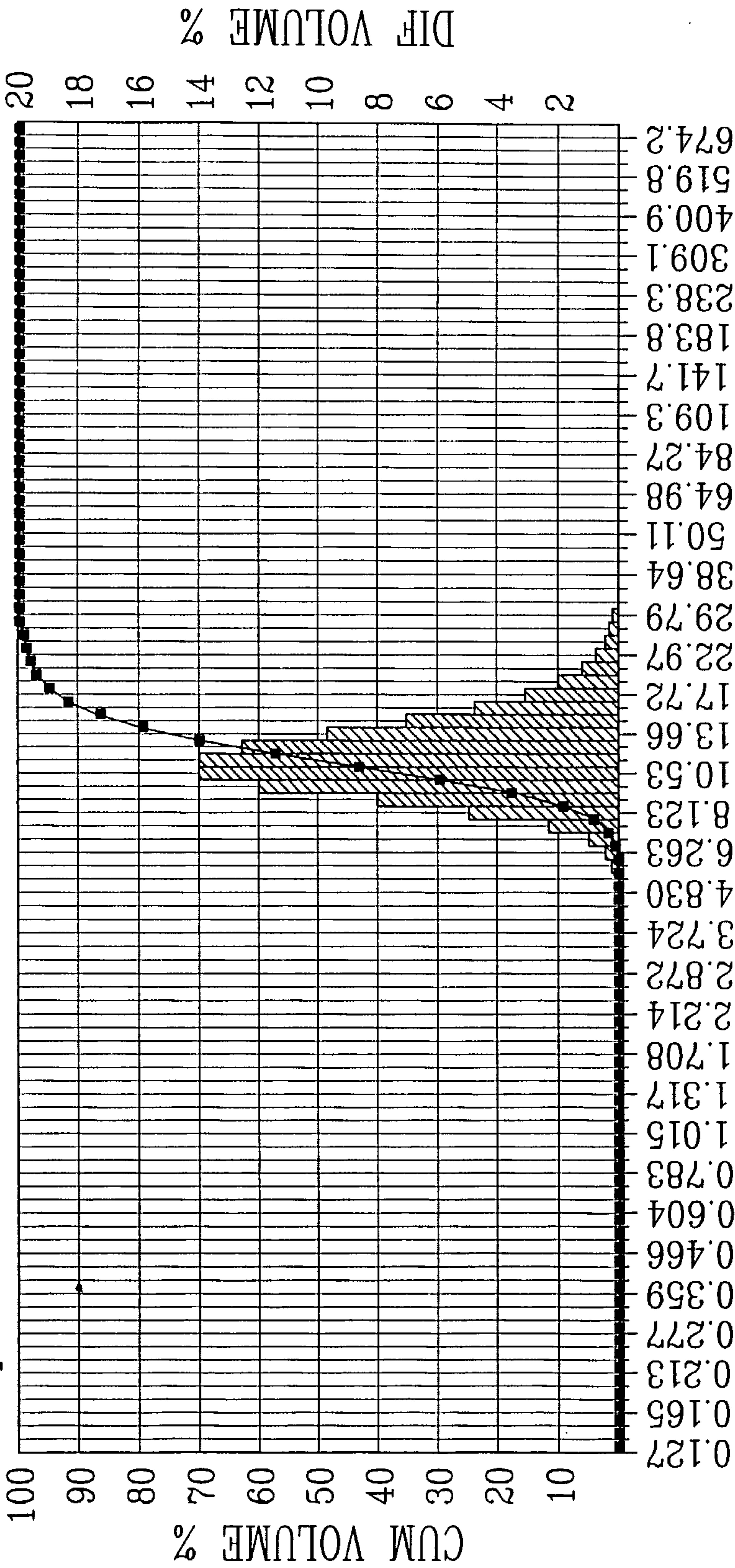
Distr/Progr : Volume/Geom/8rt2

Sample ID 1 : T-457

Above Residual : 0.00/NR

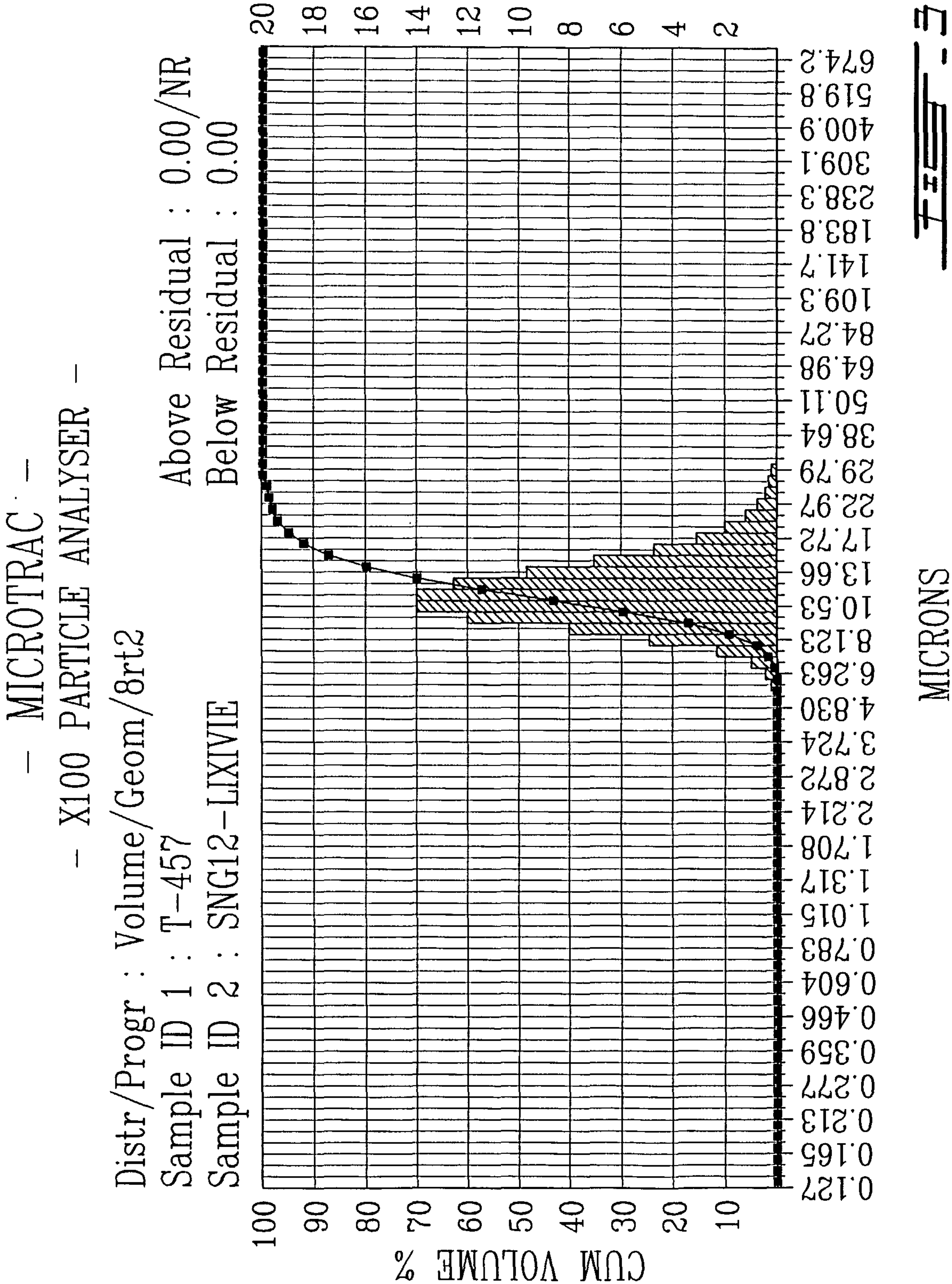
Sample ID 2 : SNG12 NON-TREATE

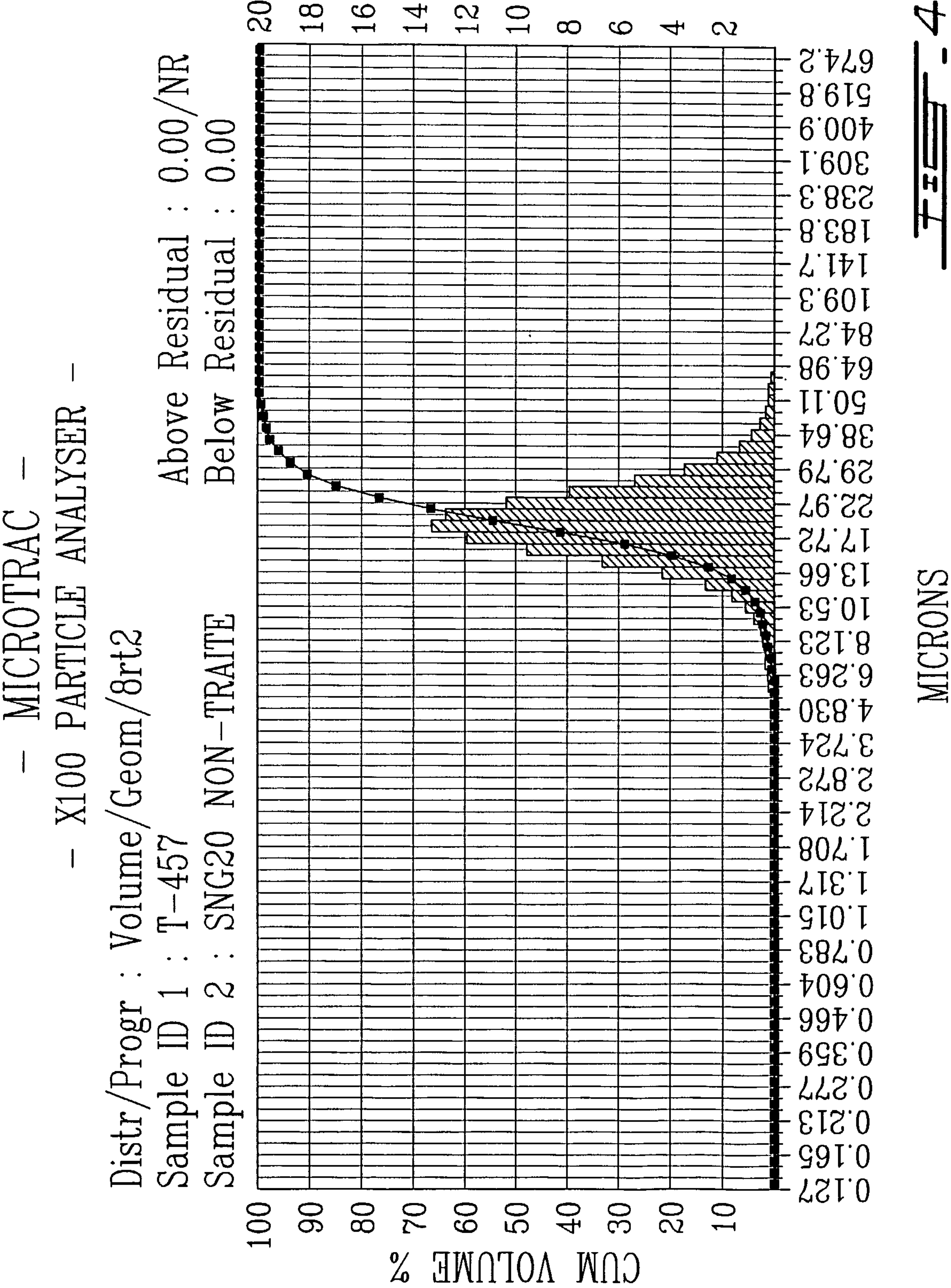
Below Residual : 0.00



TEST

3/5





— MICROTRAC —
— X100 PARTICLE ANALYSER —

Distr/Progr : Volume/Geom/8rt2

Sample ID 1 : T-457

Sample ID 2 : SNG20-LIXIVIE

Above Residual : 0.00/NR

Below Residual : 0.00

