

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 064 623**

②1 N° d'enregistrement national : **17 52749**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 B 32/17 (2017.01), B 82 Y 40/00**

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 PROCESSUS DE PURIFICATION DE NANOTUBES DE CARBONE BRUTS.

②2 Date de dépôt : 31.03.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 05.10.18 Bulletin 18/40.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 20.06.25 Bulletin 25/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société  
anonyme —FR et HYDRO-QUEBEC — CA.*

⑦2 Inventeur(s) : *BEUSOLEIL JULIEN, KORZHENKO  
ALEXANDER, DARWICHE ALI, DONTIGNY MARTIN,  
KONDO NAOYUKI, GUERFI ABDELBAST et ZAGHIB  
KARIM.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme,  
HYDRO-QUEBEC.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

**FR 3 064 623 - B1**



## PROCESSUS DE PURIFICATION DE NANOTUBES DE CARBONE BRUTS

### DOMAINE TECHNIQUE

- 5 Le contexte technique concerne des nanotubes de carbone en général et, plus particulièrement, il concerne la purification de nanotubes de carbone bruts pour obtenir des nanotubes purifiés.

### CONTEXTE

Les nanotubes de carbone, auxquels on se réfère comme NTC, bénéficient  
10 d'excellentes conductivités électrique et thermique ainsi que d'une flexibilité mécanique et d'une surface significativement grande. Ils sont faits de feuillets de graphite qui sont enroulés et se terminent par des hémisphères, constituées par des pentagones et hexagones avec une structure semblable aux fullerènes. Les nanotubes sont connus pour être composés soit d'un feuillet simple, auquel on se  
15 réfère aussi comme à des nanotubes à mono-paroi (SWNT) ; soit de plusieurs feuillets concentriques, auxquels on se réfère aussi comme à des nanotubes à multi-parois (MWNT). Les NTC sont, par conséquent, des candidats idéaux pour une vaste gamme d'applications, en particulier comme additifs pour enrichir la conductivité électrique à la fois des électrodes à base d'anodes et de cathodes  
20 dans des batteries à ions lithium.

Cependant, les NTC sont connus pour comprendre des impuretés, telles que des impuretés métalliques ou minérales provenant essentiellement de leur processus de préparation, en particulier des impuretés métalliques (y compris de Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Al, Mo, Va et Si), la quantité totale des impuretés non carbonées étant  
25 comprise entre 2 et 20% en poids, ce qui peut être préjudiciable aux performances des électrodes de batteries à ions lithium.

Des étapes de purification peuvent être exécutées pour réduire le taux d'impuretés dans les NTC. Par exemple, le chlore gazeux ou l'azote gazeux peut être utilisé comme réactif pour ôter les impuretés métalliques ciblées.

Des défis subsistent encore pour concevoir un processus entier de purification à partir de NTC bruts, incluant des impuretés, pour obtenir des NTC purifiés ayant un niveau de pureté adéquat pour une utilisation directe des NTC purifiés dans diverses applications, telles que des batteries à ions lithium.

## 5 RÉSUMÉ

La présente invention répond au besoin ci-dessus en proposant un processus destiné à purifier des nanotubes de carbone bruts. Des mises en œuvre du processus comprennent la fourniture de nanotubes de carbone bruts contenant des impuretés métalliques ; et l'augmentation d'une densité apparente des  
10 nanotubes de carbone bruts pour produire des nanotubes de carbone compactés. Le processus comprend en outre la soumission des nanotubes de carbone compactés à un traitement thermique, sous atmosphère gazeuse de frittage, pour ôter au moins une partie des impuretés contenues dans les nanotubes de carbone bruts, en produisant de ce fait des nanotubes de carbone purifiés.

15 Dans quelques mises en œuvre du processus, une augmentation de la densité apparente des nanotubes de carbone bruts comprend l'agglomération des nanotubes de carbone bruts pour produire des nanotubes de carbone agglomérés. En option, une augmentation d'une densité apparente des nanotubes de carbone bruts comprend en outre un briquetage des nanotubes de carbone bruts pour  
20 produire des briquettes de nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone compactés produits peuvent se trouver sous forme d'une poudre agglomérée, de granulés, de pastilles ou de briquettes.

Dans quelques mises en œuvre du processus, l'atmosphère gazeuse de frittage inclut du chlore gazeux, et les impuretés peuvent être ôtées sous forme d'un  
25 chlorure gazeux, par un système de vide à impulsions. En variante, l'atmosphère gazeuse de frittage inclut de l'azote gazeux et les impuretés peuvent être ôtées par vaporisation.

Dans quelques mises en œuvre du processus, le traitement thermique est exécuté à une température de frittage comprise entre 1 200°C et 3 000°C. En option, le

traitement thermique est exécuté dans un four poussant continu. En variante, le traitement thermique peut être exécuté dans un four discontinu.

Dans quelques mises en œuvre du processus, l'ajout d'une base inorganique en solution aqueuse ou l'ajout d'eau peut être exécuté avant, pendant ou après  
5 l'étape ii) d'augmentation de la densité apparente des nanotubes de carbone bruts.

En option, le processus peut comprendre en outre au moins l'une des étapes suivantes :

Séchage, pour ôter l'humidité des nanotubes de carbone compactés, et  
une étape de conditionnement des nanotubes de carbone purifiés.

10 Dans quelques mises en œuvre du processus, l'étape de conditionnement comprend la dispersion des nanotubes de carbone purifiés pour réduire leur densité apparente. En option, l'étape de conditionnement comprend l'emballage des nanotubes de carbone purifiés.

Dans quelques mises en œuvre du processus, les nanotubes de carbone bruts ont  
15 un taux d'impuretés métalliques compris entre 6 000 ppm et 10 000 ppm. De préférence, les nanotubes de carbone purifiés ont un taux d'impuretés métalliques compris entre 5 ppm et 200 ppm, de préférence en outre entre 5 ppm et 50 ppm. De préférence, les impuretés métalliques comprennent du fer.

Dans quelques mises en œuvre du processus, les nanotubes de carbone purifiés  
20 sont directement utilisables comme additif électrique dans un matériau d'électrode, sans une quelconque étape de purification ultérieure.

Dans un autre aspect, on propose une utilisation des nanotubes de carbone purifiés, obtenus selon le processus tel que défini ici, pour produire un matériau d'électrode.

25 Dans un autre aspect, on propose un procédé de production d'un matériau d'électrode à partir de nanotubes de carbone bruts, comprenant le processus destiné à purifier des nanotubes de carbone bruts tel que défini ici.

Dans un autre aspect, on propose une électrode comprenant le matériau d'électrode obtenu selon le procédé ci-dessus. En option, l'électrode est une électrode positive ou négative destinée à une batterie à ions lithium.

5 Tandis que l'invention sera décrite conjointement avec des exemples de mises en œuvre, on comprendra que l'on n'entend pas limiter l'étendue de l'invention à de telles mises en œuvre. D'autre part, on entend couvrir toutes les alternatives, combinaisons, modifications et équivalents qui peuvent être inclus, tels que définis par la présente description. Les objets, avantages et autres caractéristiques du processus, du procédé, de l'utilisation et de l'électrode apparentée deviendront  
10 plus évidents et mieux compris lors de la lecture de la description non restrictive suivante de l'invention, donnée par référence aux dessins qui l'accompagnent.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La Figure 1 est un diagramme de processus d'un processus de purification selon un mode de réalisation de la présente invention.

15 La Figure 2 est un diagramme de processus d'un processus de purification selon un autre mode de réalisation de la présente invention.

La Figure 3 est un diagramme du processus total de la purification présentant les étapes successives d'agglomération, de briquetage et de frittage selon un autre mode de réalisation de la présente invention.

20 La Figure 4 est un diagramme partiel des opérations présentant des étapes successives d'agglomération et de frittage selon un autre mode de réalisation de la présente invention.

La Figure 5 est un diagramme partiel des opérations présentant des étapes successives de briquetage et de frittage selon un autre mode de réalisation de la  
25 présente invention.

La Figure 6 est un diagramme partiel des opérations présentant des étapes successives de dispersion et d'empaquetage selon un autre mode de réalisation de la présente invention.

## DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Les NTC peuvent être synthétisés selon divers processus connus de l'homme du métier. Ils peuvent être divisés en deux familles : les processus à "Haute Température" (HT) et à "Température Moyenne" (TM). Des processus à HT, tels qu'une "ablation laser" ou le "procédé de l'arc électrique", peuvent conduire à des NTC avec un niveau très faible de contamination métallique. Cependant, ils conduisent aussi à de nombreuses impuretés du carbone et ne sont pas utilisés réellement à l'échelle industrielle. Les processus à TM sont principalement basés sur la C-CVD (dépôt de vapeur chimique catalytique). Ce processus est très sélectif en termes de synthèse des NTC et consiste à briser une source de carbone, telle qu'un hydrocarbure qui peut être saturé, insaturé, acyclique, cyclique ou aromatique (éthylène, méthane, éthane, acétylène, benzène, ...), le monoxyde de carbone ou un alcool tel que l'éthanol, sur un catalyseur métallique à des températures comprises généralement entre 500°C et 1 500°C. Le catalyseur est ainsi piégé dans la structure carbonée et la pureté en carbone des NTC est, par conséquent, directement liée à la quantité de catalyseur utilisée et au rendement de la synthèse.

Par exemple, la synthèse peut être effectuée en mettant en contact un catalyseur contenant du fer (à titre d'exemple, du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , du Fe sur un support carboné, du Fe sur un véhicule d'alumine ou du Fe sur un support de fibrille de carbone) avec un composé contenant du carbone gazeux (du CO ou des hydrocarbures), en présence d'un composé étant capable de réagir avec le carbone pour générer des produits gazeux (à titre d'exemple, du CO,  $\text{H}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ).

On devrait comprendre que le terme "brut" se réfère ici à un état des NTC provenant directement du processus de synthèse et sans une quelconque étape ultérieure de purification.

Les NTC bruts qui sont purifiés, selon l'invention, peuvent être de type mono-paroi ou multi-parois, de préférence de type multi-parois (MWNT).

Les NTC bruts qui sont purifiés, selon l'invention, peuvent être d'origine renouvelable.

Les MWNT peuvent être produits, par exemple, selon le processus défini dans le brevet US 7 799 246 ou dans le brevet US 8 771 627, correspondant aux NTC bruts produits par Arkema.

5 Les MWNT peuvent être caractérisés ainsi qu'il suit : ils ont généralement un diamètre moyen compris dans la gamme des 0,1 à 100 nm, de préférence de 0,4 à 50 nm et, mieux encore, de 0,1 à 30 nm ou même de 10 à 15 nm et, de manière avantageuse, ils ont une longueur s'étendant de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ . Leur rapport longueur/diamètre est, de préférence, supérieur à 10 et habituellement supérieur à 100. Leur surface spécifique est, par exemple, comprise entre 100 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  
10 de manière avantageuse entre 200 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , et leur densité apparente peut être comprise en particulier entre 0,05 et 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  et, mieux préféré, entre 0,1 et 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Ils comprennent de 5 à 15 feuillets (ou parois) et, plus spécifiquement, de 7 à 10 feuillets.

15 Cependant, chacune des mises en œuvre du processus décrit ici peut être utilisée et adaptée à n'importe quel NTC brut, sauf incompatibilité évidente.

Les NTC sont généralement sous forme d'une poudre, en particulier dans une gamme des tailles de particules dans laquelle le diamètre moyen des particules est de 400 microns environ.

20 Les NTC peuvent être passés sûrement d'un réceptacle à un autre en utilisant un dispositif à double valve tel que, par exemple, un dispositif du type "Buck<sup>®</sup>" ou "Glatt<sup>®</sup>", tel que décrit dans le brevet EP 2085312.

25 Les NTC peuvent contenir des impuretés dérivées de la synthèse catalysée des NTC. La pureté des NTC peut être caractérisée par le rapport de (la quantité de NTC formée) / (la quantité de NTC formée + la quantité de catalyseur introduite), le catalyseur étant constitué par un métal supporté par un solide inorganique. Les impuretés peuvent être quantifiées également par le nombre de ppm contenu dans les NTC synthétisés. Par exemple, un matériel de NTC brut (ou des NTC bruts) peut comprendre entre 6 000 ppm et 50 000 ppm d'un métal tel que le fer, en option entre 7 000 ppm et 9 000 ppm d'un métal tel que le fer, en option en outre

entre 7 500 ppm et 8 000 ppm d'un métal tel que le fer, et en option en outre entre 7 800 ppm et 25 000 ppm d'un métal tel que le fer.

Comme cela est mentionné ci-dessus, la présence d'impuretés dans les NTC peut être préjudiciable à la performance des systèmes dans lesquels des NTC sont mis en œuvre, à titre d'exemple dans des électrodes de batteries à lithium ou à ions lithium.

Dans un aspect, on propose un processus de purification comprenant les étapes et conditions de fonctionnement conçus pour fournir une purification supplémentaire à des NTC bruts et pour produire des NTC purifiés ayant un degré de pureté adéquat pour une utilisation commerciale directe. Le processus comprend le compactage des NTC, pour augmenter une densité apparente de ceux-ci, avant de procéder à un traitement thermique des NTC compactés.

Il convient de noter que le processus de purification peut réduire le taux d'impuretés d'au moins 90%, de préférence d'au moins 95%, de préférence en outre de 99,9% environ. Par exemple, la conception de l'équipement et des conditions de fonctionnement du processus peut être variée, optimisée et conçue pour purifier des NTC bruts ayant un taux de métaux compris entre 6 000 ppm et 50 000 ppm, et pour produire des NTC purifiés prêts à l'emploi ayant un taux de métaux nettement réduit compris entre 5 ppm et 200 ppm, de préférence entre 10 ppm et 100 ppm et, de préférence en outre, de moins de 50 ppm. Le métal comprend le fer de préférence.

Augmenter la densité apparente, selon le processus de l'invention, peut permettre d'obtenir un taux de production renforcé, d'améliorer les échanges thermiques lors du traitement thermique, de maximiser la densité du produit des NTC purifiés. Par exemple, l'étape de compactage, qui permet d'augmenter la densité apparente du matériau brut, peut réduire de ce fait le nombre de lignes d'opération pour l'étape ultérieure de frittage et réduire en outre le coût du processus de purification.

Il convient de noter qu'une poudre de NTC peut être constituée par des agrégats de particules de NTC, d'une forme quasi-sphérique de différentes tailles, à partir

de quelques  $\mu\text{m}$  jusqu'à 1 mm. Le volume du vide entre les particules contribue de façon importante à une faible densité apparente de la poudre de NTC bruts.

On devrait comprendre également qu'une augmentation de la densité apparente de la poudre de NTC bruts devant être purifiée se réfère à une réduction du volume  
5 du vide entre les particules (ou du volume du vide "entre les tubes") des NTC bruts.

Un compactage pour augmenter la densité apparente peut comprendre l'agglomération, le briquetage ou une combinaison de ceux-ci. De plus, le compactage peut produire des NTC bruts sous forme d'une poudre agglomérée, de granulés, de pastilles ou de briquettes, de préférence sous forme de briquettes.

10 Comme résultat de ce compactage, les agrégats de particules de NTC peuvent se chevaucher partiellement ou être sur-fusionnés. Si le compactage est réussi, la densité apparente des NTC "agglomérés" sera supérieure à la densité apparente de la poudre de NTC bruts.

Le processus de purification comprend également une étape de frittage, qui est  
15 principalement un traitement thermique des NTC bruts en présence d'un milieu gazeux, pendant lequel les impuretés métalliques sont vaporisées et/ou converties chimiquement de sorte à les ôter des NTC. Des NTC purifiés sont ainsi produits. Lorsque l'on considère un retrait d'impuretés métalliques telles que le fer, du chlore gazeux ou de l'azote gazeux peut être utilisé comme milieu gazeux lors de l'étape  
20 de frittage, tel que cela sera abordé ci-dessus. L'étape de compactage peut être exécutée, de préférence, avant le traitement thermique. Le traitement thermique peut être mis en œuvre dans un four poussant continu ou dans un four discontinu.

Dans quelques mises en œuvre, le processus comprend également une étape de conditionnement afin de mettre les NTC purifiés dans une condition adéquate pour  
25 être commercialisés ultérieurement. Le conditionnement peut comprendre la dispersion et l'emballage ou seulement l'emballage des NTC purifiés.

Dans quelques mises en œuvre, le processus peut comprendre l'ajout d'une petite quantité d'une base inorganique, telle que le LiOH, le KOH, le NaOH ou une combinaison de celles-ci, à la poudre de NTC bruts. On a trouvé que l'ajout d'une  
30 base inorganique à la poudre de NTC bruts peut amplifier le dégazage des

impuretés lors du traitement thermique ultérieur, à des températures élevées. En option, de l'eau, de préférence de l'eau à une température comprise entre la température ambiante et 80°C, peut être utilisée pour exécuter une telle étape. En effet, l'eau peut contenir des bases inorganiques ou des carbonates ou hydrocarbonates (LiOH, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc...) ou des sels organiques alcalins (acétates, maléates, sels de CMC, etc...). Ces composés peuvent réagir en outre avec des impuretés d'un catalyseur et accélérer en outre le processus de purification lors du traitement thermique. L'ajout d'une base inorganique en solution aqueuse ou l'ajout d'eau peut être exécuté avant, pendant ou après le compactage. Dans ce cas, une étape de séchage peut être mise en œuvre pour ôter l'humidité des NTC compactés. Par exemple de l'eau peut être ajoutée, en option, lors d'une étape d'agglomération de la poudre de NTC bruts avant une étape de frittage.

Les Figures 1, 2 et 3 illustrent les étapes du processus général permettant de purifier des NTC bruts. Les Figures 4 et 5 fournissent des exemples de mises en œuvre des étapes d'agglomération, de briquetage et de frittage de la Figure 1. La Figure 6 fournit des exemples de mises en œuvre des étapes de dispersion et d'emballage de la Figure 1. Les Figures 4 à 6 seront détaillées dans la partie de l'expérimentation.

## 20 Mises en œuvre de l'augmentation de la densité apparente

### *Agglomération*

Dans quelques mises en œuvre, le compactage peut comprendre une agglomération de la poudre de NTC bruts pour produire une poudre agglomérée de NTC bruts avant de soumettre les NTC bruts au traitement thermique.

25 Il convient de noter que les NTC tendent à s'agglomérer naturellement et que l'étape d'agglomération est utilisée pour amplifier leur agglomération.

En se référant à la Figure 3 dans le but d'augmenter la densité apparente, le matériau brut (A) est traité ainsi qu'il suit : le matériau brut est désaéré dans un système désaéré par le vide (B) afin d'ôter les gaz corrosifs dissous (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>).

Puis il est transféré vers un mélangeur (C) où le matériel est mélangé en présence d'eau chaude. Avant le briquetage et le frittage, la poudre humidifiée est transférée vers un séchoir (D) pour ôter l'humidité et produire les NTC agglomérés (E).

5 La densité apparente cible du matériau aggloméré est de 200 à 300 kg/cm<sup>3</sup> environ.

### *Briquetage*

Dans quelques mises en œuvre, le compactage peut comprendre en outre un briquetage de la poudre agglomérée de NTC bruts pour produire des briquettes de NTC bruts avant de soumettre les NTC bruts au traitement thermique. Un ajout  
10 d'une base inorganique en solution aqueuse ou un ajout d'eau peut être exécuté lors de l'étape de briquetage. Dans ce cas, une étape de séchage peut être mise en œuvre pour ôter l'humidité avant de produire le matériel briqueté.

En se référant à la Figure 3 dans le but d'augmenter la densité apparente jusqu'à une valeur plus élevée, le matériau aggloméré (E) est traité ainsi qu'il suit : le  
15 matériau aggloméré est désaéré dans un système désaéré par le vide (F) pour la même raison citée ci-dessus. Puis il est transféré vers un mélangeur (G) où le matériau est mélangé en deux étapes, en présence d'eau chaude pendant un temps bien plus long que celui de l'étape d'agglomération. Le matériau aggloméré humidifié est alors envoyé vers un compacteur (H) pour accroître la densité  
20 apparente. Les briquettes sont préparées en coupant le matériau compacté, en utilisant une grignoteuse (I). Une autre étape de séchage est requise avant le frittage, où la poudre humidifiée est transférée vers un séchoir (J) afin d'ôter l'humidité des briquettes et de produire un matériel briqueté (K).

La densité apparente cible du matériel briqueté est de 400 à 600 Kg/cm<sup>3</sup> environ.

25 Il convient de noter que l'étape de briquetage peut être facultative et que l'agglomération peut être la seule étape à être exécutée pour accroître une densité apparente des NTC bruts. En fonction de la densité apparente initiale des NTC bruts, c'est-à-dire si la densité apparente initiale est suffisamment élevée, le

compactage comprend une agglomération seulement pour atteindre un seuil de densité apparente.

### Mises en œuvre du frittage

5 Dans quelques mises en œuvre, le processus de purification peut comprendre une étape de frittage pendant lequel les NTC bruts compactés sont chauffés au-dessus de la température d'évaporation du métal devant être ôté. Les impuretés telles que des impuretés métalliques, en particulier de fer, peuvent être vaporisées par conséquent afin d'améliorer la pureté des NTC. L'étape de frittage peut être exécutée, par exemple, sous atmosphère d'azote ou de chlore.

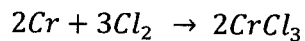
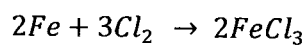
10 Dans quelques mises en œuvre, la température de frittage peut être comprise entre 1 200°C et 3 000°C, facultativement entre 1 500°C et 2 800°C, facultativement en outre entre 2 000°C et 2 500°C, et facultativement en outre elle peut être de 2 200°C. Le temps de résidence peut être compris entre 1 heure et 8 heures, facultativement entre 2 heures et 6 heures, facultativement en outre entre 15 2 heures et 4 heures, et facultativement en outre il peut être de 3 heures.

En se référant aux Figures 1 à 5, l'étape de frittage peut comprendre l'alimentation d'un four de cuisson avec les NTC compactés, sous forme de NTC agglomérés ou briquetés, lequel peut être un four continu ou un four discontinu. L'atmosphère gazeuse de frittage peut être avantageusement une atmosphère de chlore ou d'azote. De manière avantageuse, le four de cuisson fonctionne en mode continu et l'au moins une ligne de frittage peut être conçue selon une longueur requise pour traiter l'entrée du matériau brut.

Dans quelques mises en œuvre, le processus comprend une étape de frittage constituée par la soumission des NTC bruts compactés à un traitement thermique, 25 sous une atmosphère de chlore gazeux, dans un système de vide à impulsions, de sorte à produire du chlorure gazeux pouvant être ôté et des NTC purifiés, sous forme de briquettes par exemple. Le chlorure gazeux d'échappement peut être éliminé du four de manière sécurisée. En se référant aux Figures 2 à 5, l'étape de frittage peut être exécutée dans un four de cuisson, qui est un four discontinu. 30 Plusieurs unités de frittage peuvent être conçues et on peut les faire fonctionner

en parallèle, de sorte à s'adapter à la quantité de NTC bruts devant être purifiée. Par exemple, 33 unités sont requises au moins si la densité apparente après le briquetage est de 600 kg/m<sup>3</sup> environ.

Du chlore gazeux est utilisé pour ôter des impuretés métalliques (Fe, Cr, Co, Ni, Mn, etc.) efficacement avec la formation de composés de chlorure gazeux, par réaction thermique à une température élevée. Les réactions avec le fer et le chrome sont ainsi qu'il suit :



Selon ce qui est ci-dessus, les impuretés métalliques réagissent avec le chlore à température élevée et sont converties chimiquement en composés de chlorure gazeux. L'utilisation de chlore gazeux pendant le frittage peut présenter de substantiels avantages, y compris la réduction des lésions qui impactent la poudre de NTC, en comparaison avec d'autres traitements disponibles en solution acide ou à une température extrêmement élevée (2 800 à 3 000°C).

En se référant à la Figure 3 dans le but de produire les NTC purifiés, le matériel briqueté (K) est traité ainsi qu'il suit : le matériel (E) est soumis à une étape de frittage (L) (en discontinu ou en continu), suivie en option par une étape de dispersion (M) et, après empaquetage (N), les NTC purifiés (O) sont prêts à être utilisés.

#### Mises en œuvre du conditionnement

Dans quelques mises en œuvre, le processus de purification peut comprendre le conditionnement des NTC purifiés dans une forme adéquate pour une application future.

En se référant à la Figure 6, le processus peut comprendre une étape de dispersion destinée à disperser les agglomérats ou briquettes de NTC purifiés et à réduire leur densité apparente.

L'équipement peut comprendre un déchargeur de cuve, un dispositif d'alimentation avec une vis et un agitateur oscillant (1 à 4), ainsi qu'une machine de traitement des poudres à haute performance (1 à 4).

5 La vis et l'agitateur oscillant sont utilisés pour alimenter la machine de traitement des poudres à haute performance, après le frittage, avec les matériaux. Les mélangeurs typiques sont orientés vers l'un des 3 mécanismes de mélange et soit ils n'ont pas la capacité de se former, requérant une machine supplémentaire pour composer, soit ils n'ont pas la faculté de disperser des nanoparticules, ce qui conduit au produit avec des agglomérats. Avec la machine de traitement des

10 poudres à haute performance, les combinaisons de compression, de cisaillement et de forces d'impact sont appliquées à la particule conduisant à des nanoparticules qui sont formées efficacement sans liant. La vitesse de pointe du rotor est de 20 à 40 m/sec, avec une capacité de 20 à 40 Kg/h environ par unité de machine.

15 En option, la densité apparente cible peut être comprise entre 70 et 130 Kg/m<sup>3</sup>.

En se référant encore à la Figure 6, le processus peut comprendre une étape d'emballage destinée à emballer les NTC purifiés, de sorte à ce qu'ils soient prêts à être utilisés dans diverses applications qui requièrent un niveau élevé de pureté (inférieur à 50 ppm d'un métal tel que le fer, par exemple).

20 Les NTC purifiés sont généralement emballés dans des conteneurs, qui évitent une quelconque contamination supplémentaire par des impuretés métalliques, en utilisant de préférence un dispositif du type "Buck<sup>®</sup>" ou "Glatt<sup>®</sup>".

Par exemple, les NTC purifiés peuvent être emballés dans un tambour plastique avec un couvercle et des poignées, pour être facilement stockés et transportés.

25 On devrait comprendre que divers paramètres de fonctionnement (y compris la température de frittage, le temps de résidence dans le four) jouent un rôle critique et qu'ils devraient être optimisés et bien choisis en fonction de la quantité d'impuretés devant être ôtée ou du niveau de pureté devant être atteint pour une application spécifique.

Il convient de noter que chacun des aspects mentionnés ci-dessus du processus de purification peut être appliqué à des nanotubes de carbone à mono-paroi et/ou à des nanotubes de carbone à multi-parois sans s'éloigner de l'étendue de la présente invention.

5 Mises en œuvre de batteries à ions lithium

Il convient de noter que les NTC purifiés peuvent être utilisés comme additif de conduction électrique dans des matériaux à base d'anodes et de cathodes dans des batteries à ions lithium, mais ils ne sont pas limités à une telle application.

En tant que tels, également envisagés pour des électrodes, sont compris des NTC purifiés, tels que définis ici ou que produits par le présent processus, c'est-à-dire un matériau d'électrode comprenant les présents NTC purifiés sur un collecteur de courant. Le matériau d'électrode peut comprendre les NTC comme unique matériau actif, d'un point de vue électrochimique, ou en combinaison avec d'autres éléments. Le matériau d'électrode peut comprendre aussi les NTC comme

10

15

Par exemple, le matériau d'électrode peut comprendre en outre au moins un matériau actif, d'un point de vue électrochimique, en plus des NTC. Des exemples de matériaux actifs d'un point de vue électrochimique (MAE) comprennent, sans limitations, des particules de titanates, titanates de lithium, phosphates métalliques à lithium, oxydes de vanadium, oxydes de métaux à lithium, et des combinaisons de ceux-ci. Par exemple le matériau, actif d'un point de vue électrochimique, peut être choisi parmi les  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  et  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  ou une combinaison de ceux-ci, le  $\text{LiM}'\text{PO}_4$  dans lequel  $\text{M}'$  est Fe, Ni, Mn, Co ou une combinaison de ceux-ci, les  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , le  $\text{LiM}''\text{O}_2$  dans lequel  $\text{M}''$  est

20

25

Mn, Co, Ni ou une combinaison de ceux-ci, le  $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$  dans lequel  $\text{M}'''$  est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti ou Zr, ainsi que des combinaisons de ceux-ci. De telles particules de MAE peuvent être enrobées en outre, par exemple de carbone.

Les matériaux d'électrodes peuvent comprendre aussi des composants supplémentaires tels qu'un matériau conducteur supplémentaire (à titre

30

d'exemple, du graphène, du graphite, du noir de carbone, du noir Ketjen®, du noir

Denka®, des fibres de carbone du type VGCF®, un enrobage de carbone non pulvérulent provenant de la pyrolyse d'un précurseur organique ou une combinaison de ceux-ci), des particules inorganiques, des sels et/ou un ou plusieurs liant(s). Des exemples de liants comprennent, sans limitations, le SBR (caoutchouc de styrène-butadiène), le NBR (caoutchouc de butadiène-acrylonitrile), le HNBR (NBR hydrogéné), le CHR (caoutchouc d'épichlorhydrine), l'ACM (caoutchouc d'acrylate), la CMC (carboxyméthyl cellulose), le PVDF (fluorure de polyvinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène) et leurs semblables.

Le matériau d'électrode peut être préparé sous forme de mélange sec ou comme boue dans un solvant et être enduit sur le collecteur de courant, par exemple par la méthode du Dr Blade ou la méthode d'enduction à filière. Quand un solvant est présent, une étape de séchage peut être incluse en outre.

Des cellules électrochimiques, comprenant une électrode, telle que définie ici, un électrolyte et une contre-électrode, sont également envisagées ainsi que leur utilisation, par exemple, dans des véhicules électriques ou hybrides ou dans des dispositifs de technologies de l'information.

## **EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS**

Dans quelques mises en œuvre, chaque étape du processus de purification peut être mise à l'échelle et conçue pour s'adapter à la quantité de NTC devant être purifiée ainsi qu'à la quantité de NTC purifiés devant être produite. Par exemple, diverses opérations dans une étape d'un processus peuvent être exécutées, de manière répétée, sur une même ligne d'opérations en mode discontinu ou bien une pluralité de lignes d'opérations équivalentes peut être conçue en parallèle ou en série.

Des exemples de mises en œuvre d'un processus de purification sous atmosphère d'azote, selon la Figure 1, sont décrits ainsi qu'il suit.

En se référant à la Figure 4, un dispositif d'alimentation à vis de désaération T1 est utilisé pour désaérer le matériau brut. La vitesse de pointe de la vis est comprise entre 0,5 et 1,5 m/sec, la pression de désaération est de -20 KPa environ

(vide total). Sa capacité est comprise entre 60 et 150 Kg/h. La densité apparente du matériau brut est de 40 à 110 Kg/m<sup>3</sup>. Puis le matériel désaéré est transféré vers un mélangeur T3 de type continu. La 1<sup>ère</sup> étape pour une agglomération est par pompage d'eau chaude à 70°C, avec un rapport de 20 à 40% en poids environ de NTC bruts pour 60 à 80% en poids d'eau chaude, comme liant. Les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> étapes vont faire grossir ce mélange en vue d'une agglomération, avec quelques secondes de temps de rétention (3 à 30 secondes) par unité de machine. La vitesse de pointe de la pale est de 20 à 40 m/sec et la capacité est comprise entre 50 et 100 kg/h par unité de machine. La densité apparente cible est de 200 à 300 kg/m<sup>3</sup> environ.

L'agglomération peut comprendre en outre l'alimentation d'un séchoir T6 à lit fluidisé avec la poudre de turbulation des NTC bruts, dans lequel on fournit de la chaleur grâce à au moins un échangeur de chaleur T9, afin d'ôter l'humidité de la poudre de NTC et de produire des NTC agglomérés. La température d'entrée d'air est de 100 à 180°C et la température de sortie est de 50 à 120°C. La vitesse de l'air dans le lit fluidisé est de 0,5 à 3 m/sec.

En se référant à la Figure 5, les mêmes conditions que celles pour l'étape de désaération C1 sont utilisées ici. Ici, le matériel désaéré est transféré vers un mélangeur conique de type vertical en discontinu. Le temps de rétention est bien plus long que dans l'étape d'agglomération et est de 3 à 6 min environ par unité de machine. Le volume de travail est de 0,5 à 1,5 m<sup>3</sup> par unité de machine. La vitesse de pointe de la vis est de 0,5 à 1,5 m/sec. La densité apparente cible est de 400 à 600 kg/m<sup>3</sup> environ. Le matériau aggloméré est ensuite briqueté par la machine à briqueter C7, où la pression du rouleau est de 50 à 150 tonnes (la pression linéaire du rouleau est de 2,2 à 15 tonnes/cm). Le diamètre du rouleau est de 300 à 600 mm et la largeur du rouleau est de 100 à 500 mm.

Puis, le matériau mélangé est envoyé vers un compacteur C11, au moyen d'un autre convoyeur à vis C10, de sorte que le matériau soit compacté avant d'être envoyé vers un concasseur C13 pour être découpé en briquettes. Le matériau aggloméré est séché par le séchoir à lit fluidisé C14, avec une température

d'entrée d'air de 100 à 180°C et une température de sortie de 50 à 120°C. La vitesse de l'air est de 0,5 à 3 m/sec. Un collecteur T11 est relié au séchoir à lit fluidisé C14 pour collecter toutes les particules fines, de sorte à réduire la poussière et satisfaire les exigences environnementales.

- 5 En se référant à la Figure 6, le processus peut comprendre une étape de dispersion destinée à disperser les agglomérats purifiés ou briquettes purifiées de NTC. La vitesse de pointe du rotor est de 20 à 40 m/sec, avec une capacité de 20 à 40 Kg/h environ par unité de machine. La densité apparente cible est de 70 à 130 Kg/m<sup>3</sup>. Par exemple, quatre lignes d'opérations ou plus peuvent être
- 10 configurées en parallèle, de sorte à disperser de manière appropriée une quantité de NTC purifiés.

## RENDICATIONS

1. Processus de purification de nanotubes de carbone bruts, le processus comprenant les étapes consistant à :
  - 5 i) fournir des nanotubes de carbone bruts contenant des impuretés métalliques ;
  - ii) compacter les nanotubes de carbone bruts pour augmenter leur densité apparente ; et
  - 10 iii) soumettre les nanotubes de carbone compactés à un traitement thermique sous une atmosphère gazeuse de frittage, afin d'ôter au moins une partie des impuretés contenues dans les nanotubes de carbone bruts et de produire des nanotubes de carbone purifiés.
  
2. Processus selon la revendication 1, dans lequel le compactage des nanotubes de carbone bruts comprend une agglomération des nanotubes de carbone bruts pour produire des nanotubes de carbone agglomérés.
  
3. Processus selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le compactage des nanotubes de carbone bruts comprend un briquetage des nanotubes de carbone bruts pour produire des briquettes de nanotubes de carbone.
  
4. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les nanotubes de carbone compactés sont sous forme d'une poudre agglomérée, de granulés, de pastilles ou de briquettes.
  
5. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'atmosphère gazeuse de frittage comprend du chlore gazeux et dans lequel les impuretés sont ôtées sous forme de chlorure gazeux par un système de vide à impulsions.

6. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'atmosphère gazeuse de frittage comprend de l'azote gazeux et dans lequel les impuretés sont ôtées par vaporisation.
- 5 7. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le traitement thermique est exécuté à une température de frittage comprise entre 1 200°C et 3 000°C.
8. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le  
10 traitement thermique est exécuté dans un four poussant continu.
9. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le traitement thermique est exécuté dans un four discontinu.
- 15 10. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant l'ajout d'une base inorganique en solution aqueuse ou l'ajout d'eau avant, pendant ou après l'étape ii) de compactage des nanotubes de carbone bruts.
11. Processus selon la revendication 10, comprenant en outre une étape de  
20 séchage afin d'ôter l'humidité des nanotubes de carbone compactés.
12. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre une étape de conditionnement.
- 25 13. Processus selon la revendication 12, dans lequel l'étape de conditionnement comprend la dispersion des nanotubes de carbone purifiés pour réduire leur densité apparente.
14. Processus selon la revendication 12 ou 13, dans lequel l'étape de  
30 conditionnement comprend l'emballage des nanotubes de carbone purifiés.

15. Processus selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel les nanotubes de carbone bruts sont de type multi-parois présentant un rapport longueur/diamètre supérieur à 10, une surface spécifique comprise entre 100 et 300 m<sup>2</sup>/g, et une densité apparente comprise entre 0,05 et 0,5 g/m<sup>3</sup>.

## **PROCESSUS DE PURIFICATION DE NANOTUBES DE CARBONE BRUTS**

### **ABRÉGÉ**

La présente invention propose un processus destiné à purifier des nanotubes de carbone bruts. Des mises en œuvre du processus comprennent la fourniture de nanotubes de carbone bruts contenant des impuretés métalliques ; et l'augmentation d'une densité apparente des nanotubes de carbone bruts pour produire des nanotubes de carbone compactés. Le processus comprend en outre la soumission des nanotubes de carbone compactés à un traitement thermique sous une atmosphère gazeuse de frittage afin d'ôter au moins une partie des impuretés contenues dans les nanotubes de carbone bruts, en produisant de ce fait des nanotubes de carbone purifiés.

L'invention concerne également l'utilisation des nanotubes de carbone purifiés, obtenus selon ledit processus, comme additif électrique dans un matériau d'électrode sans une quelconque étape ultérieure de purification.

L'invention concerne également une électrode destinée à une batterie à ions lithium, comprenant les nanotubes de carbone purifiés obtenus selon ledit processus.

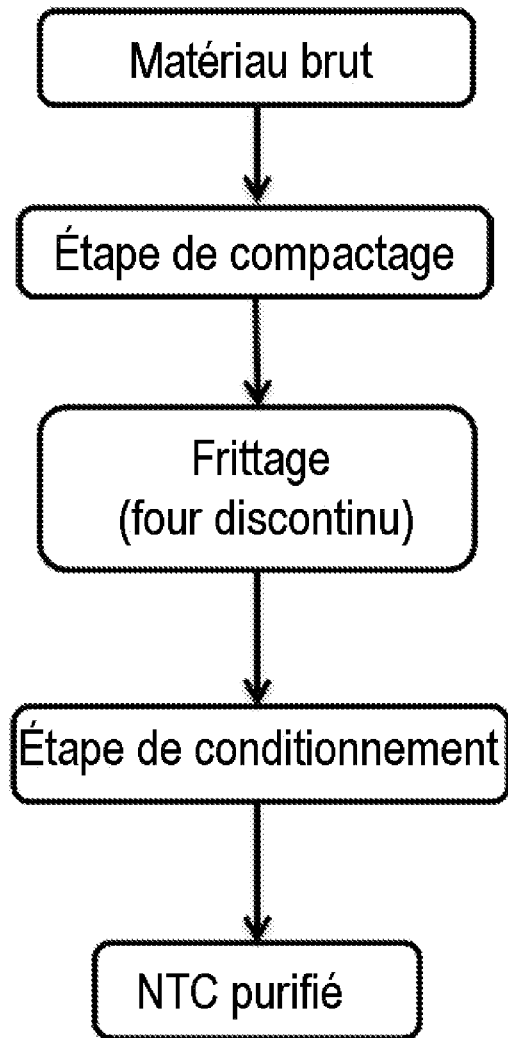


FIG. 1

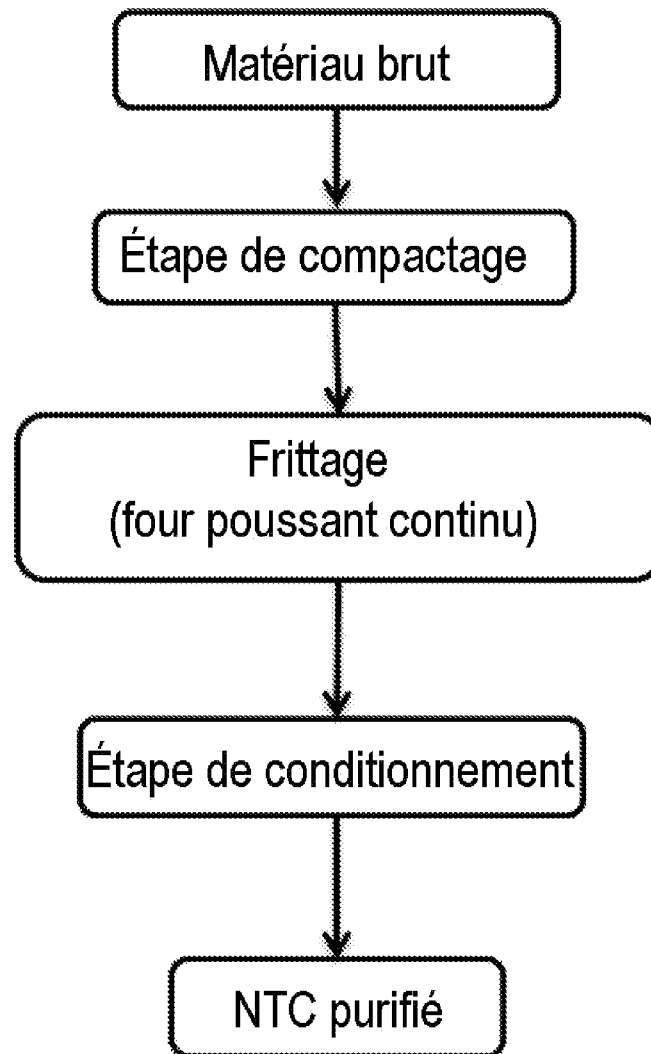


FIG. 2

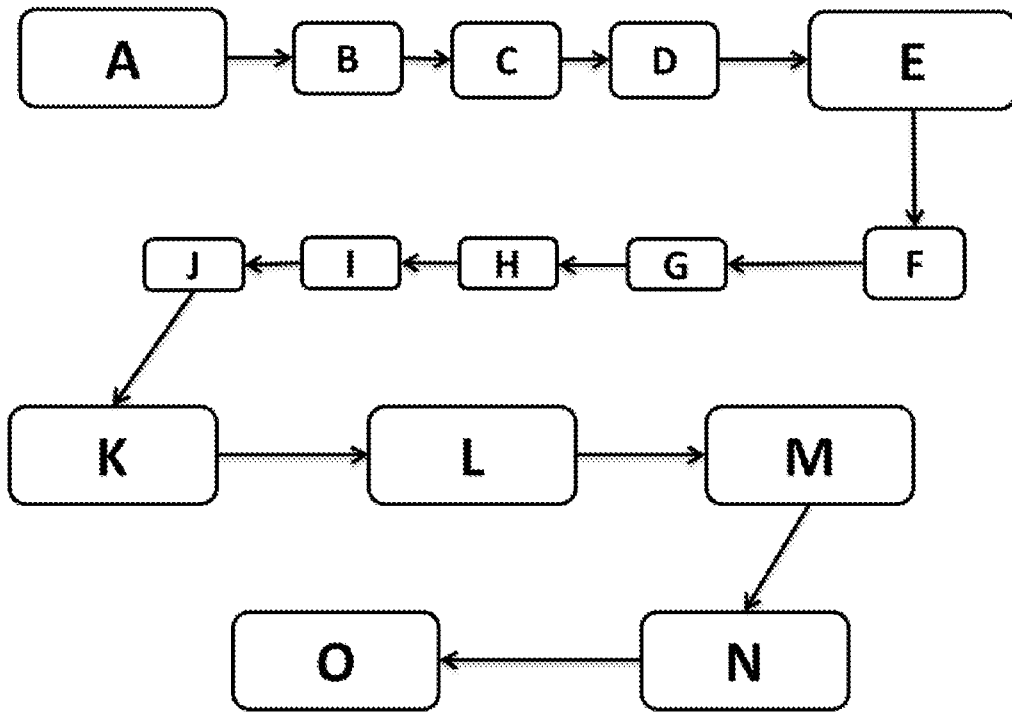


FIG. 3

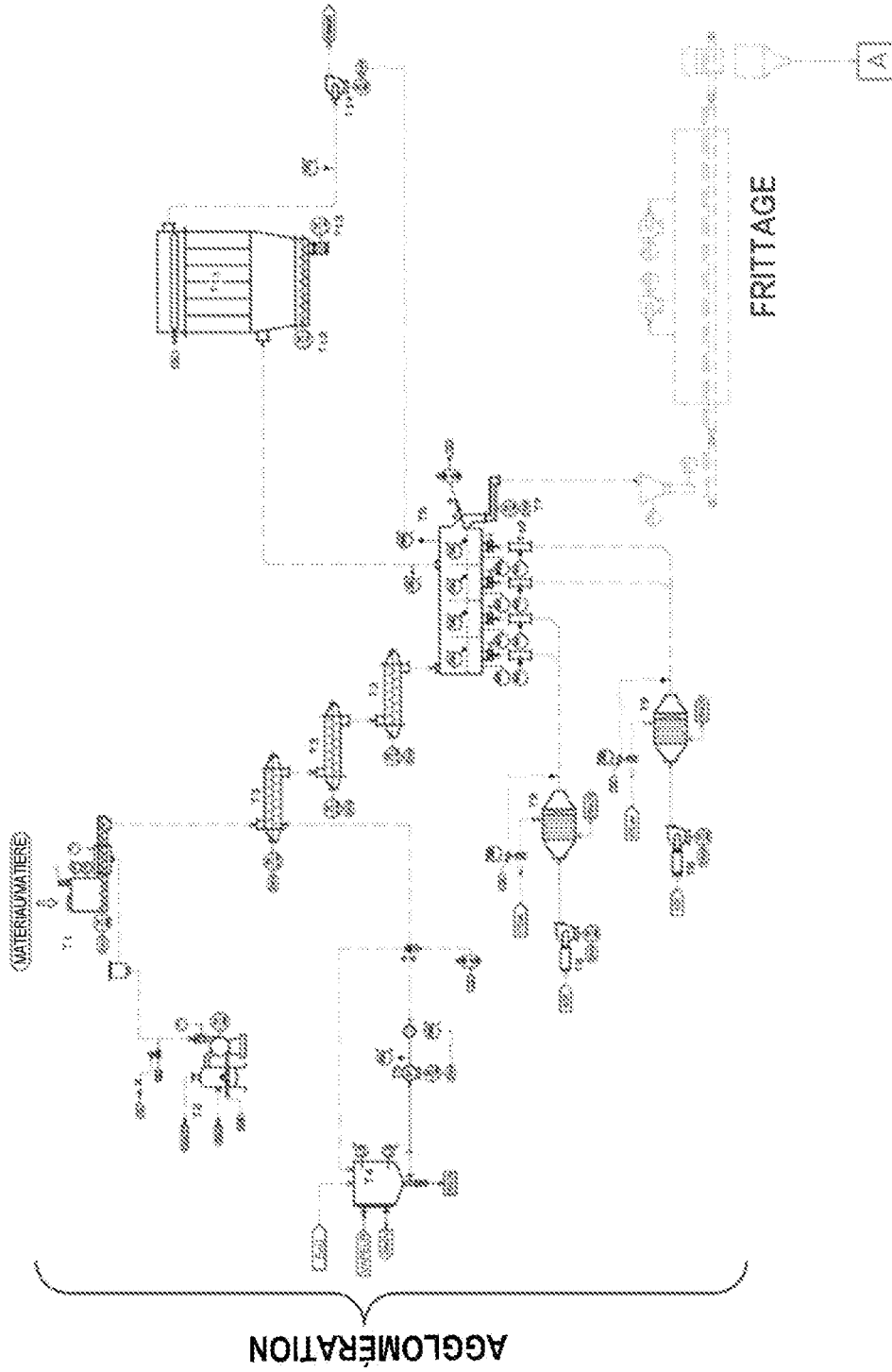


FIG. 4

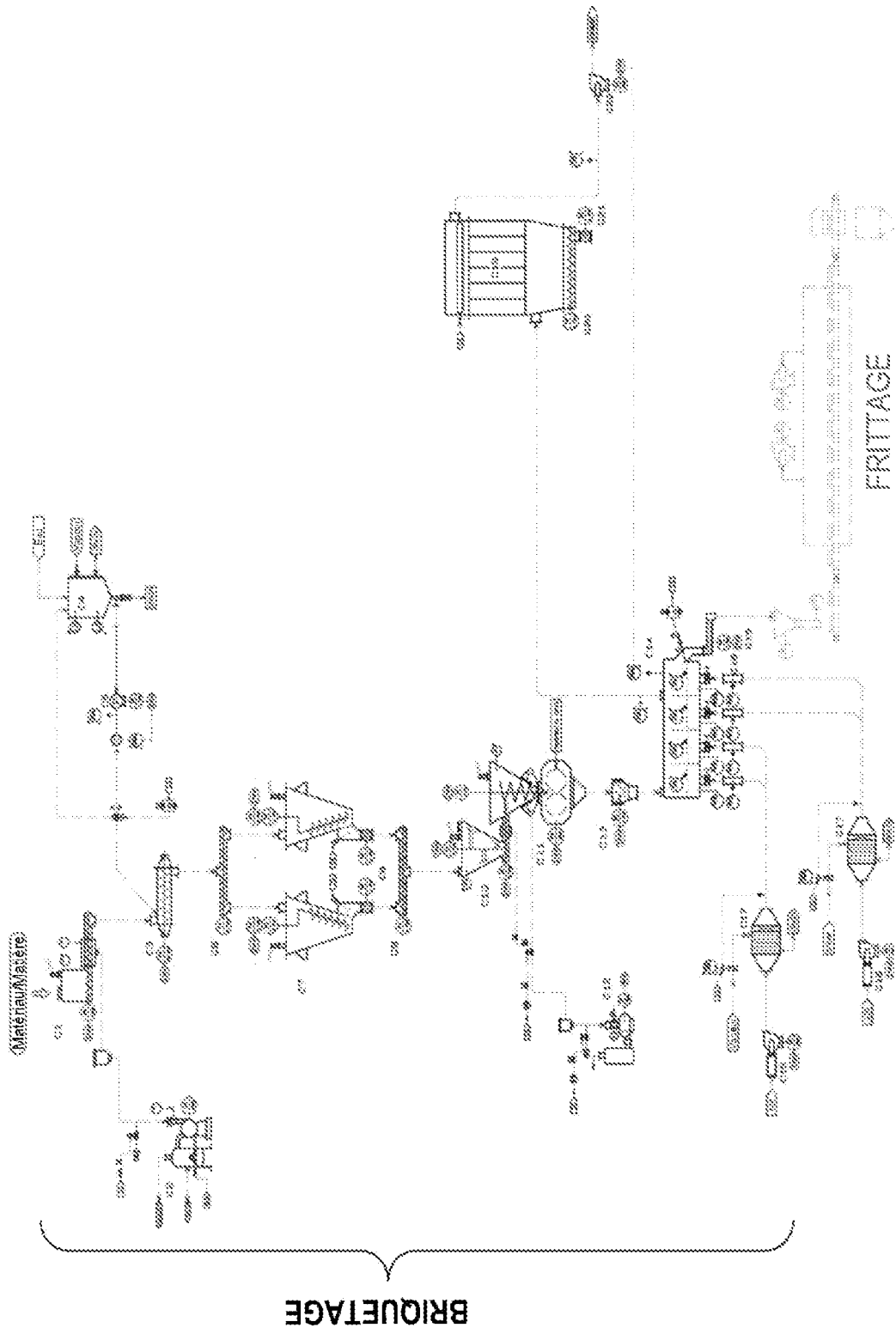


FIG. 5

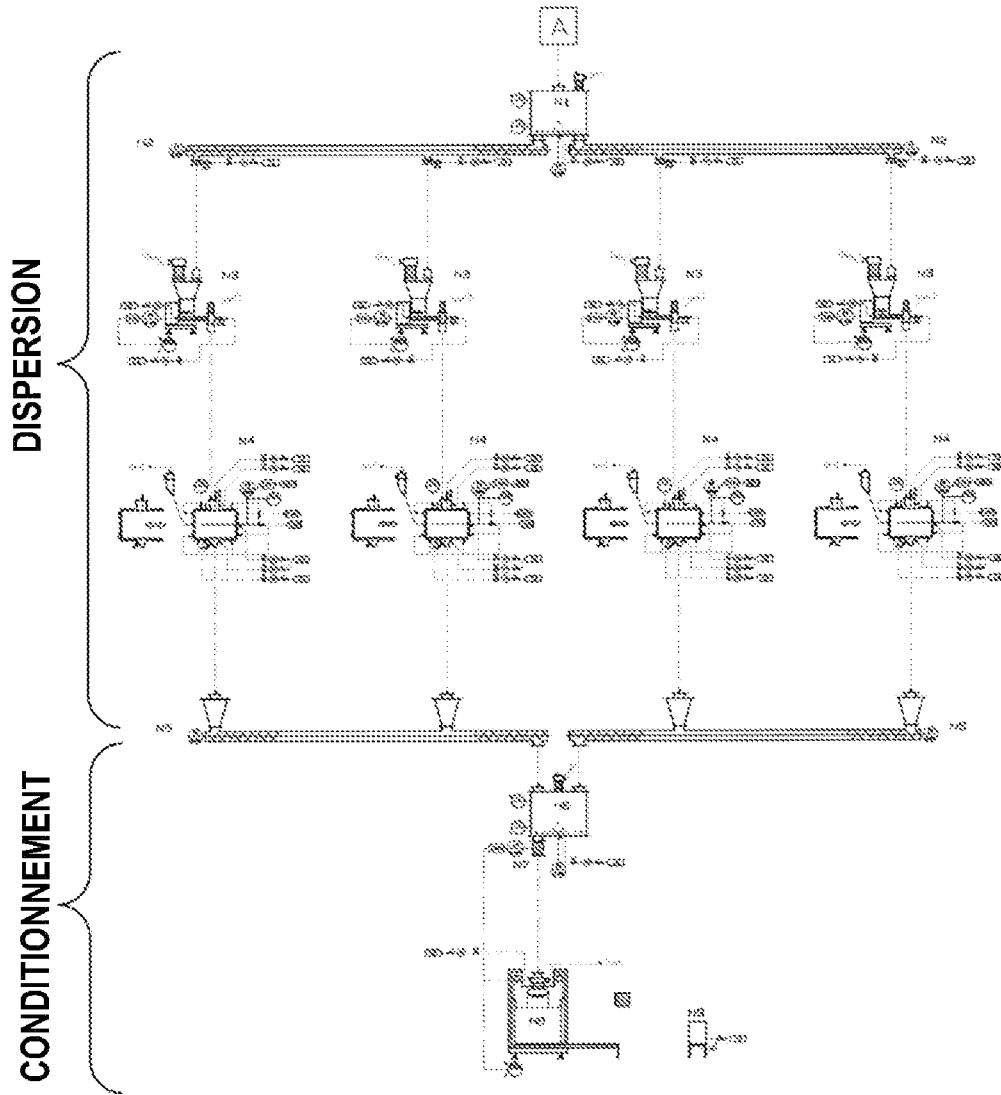


FIG. 6

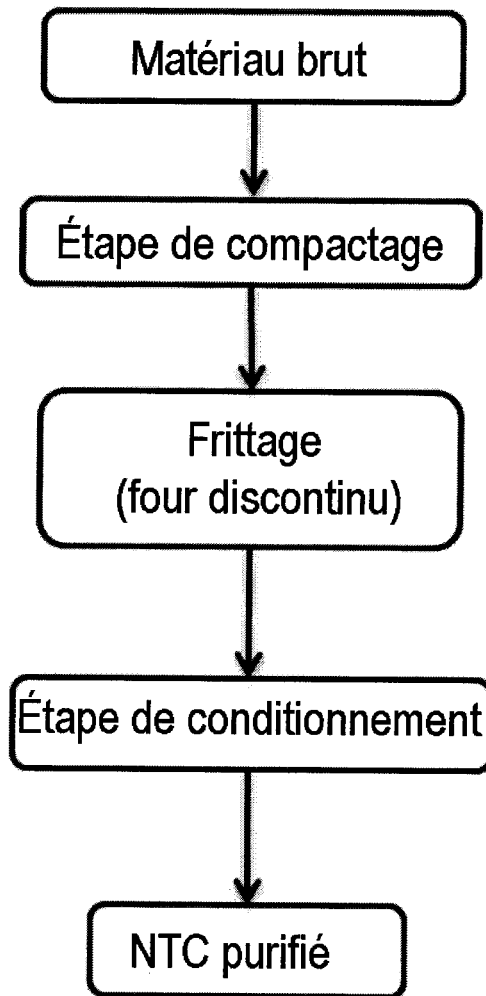


FIG. 1

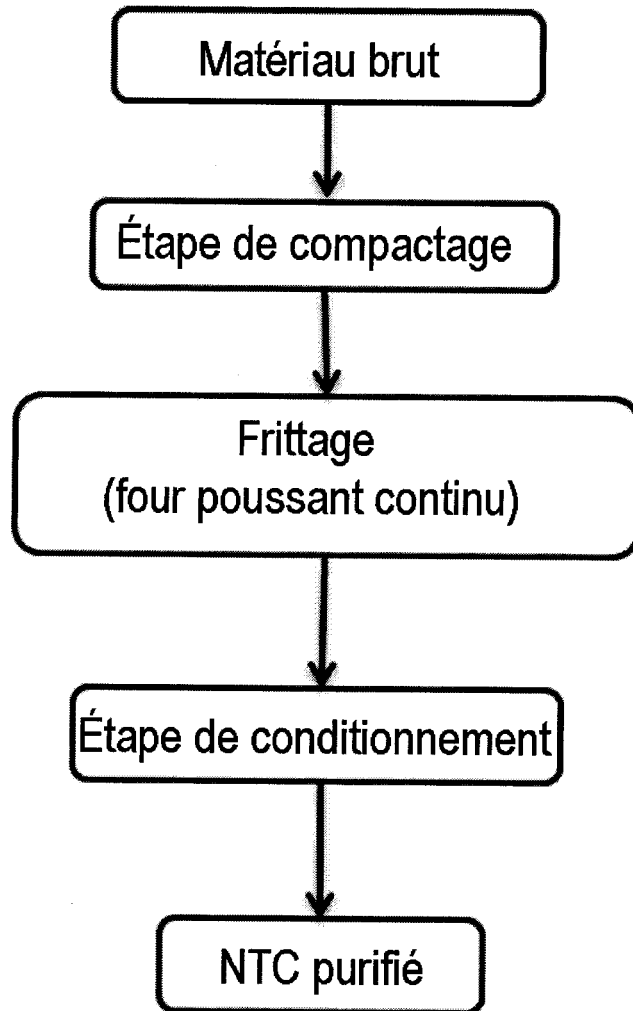


FIG. 2

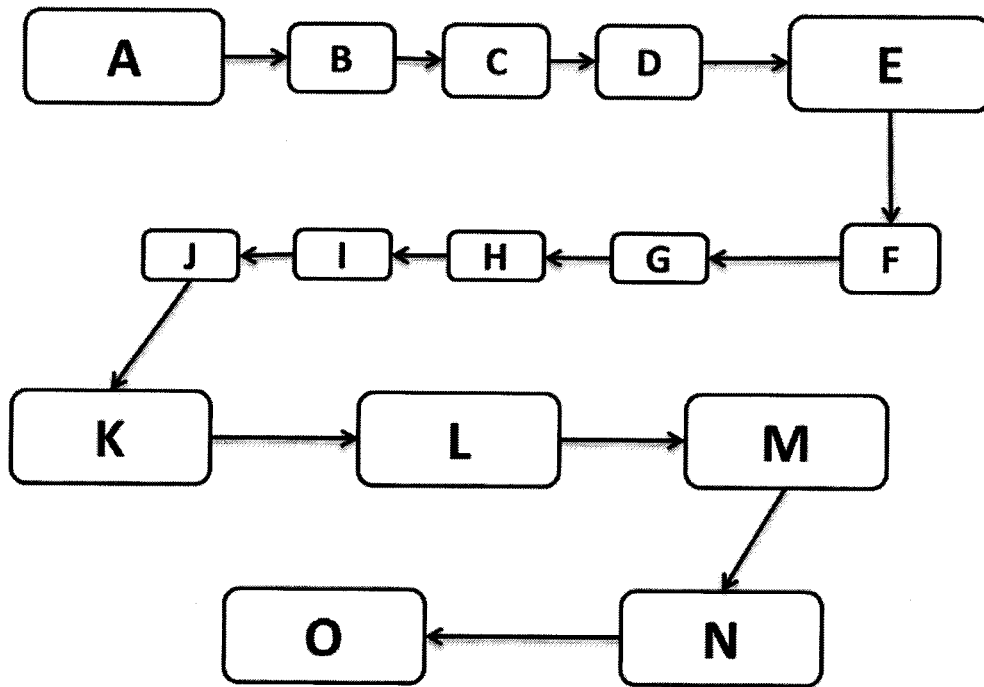


FIG. 3

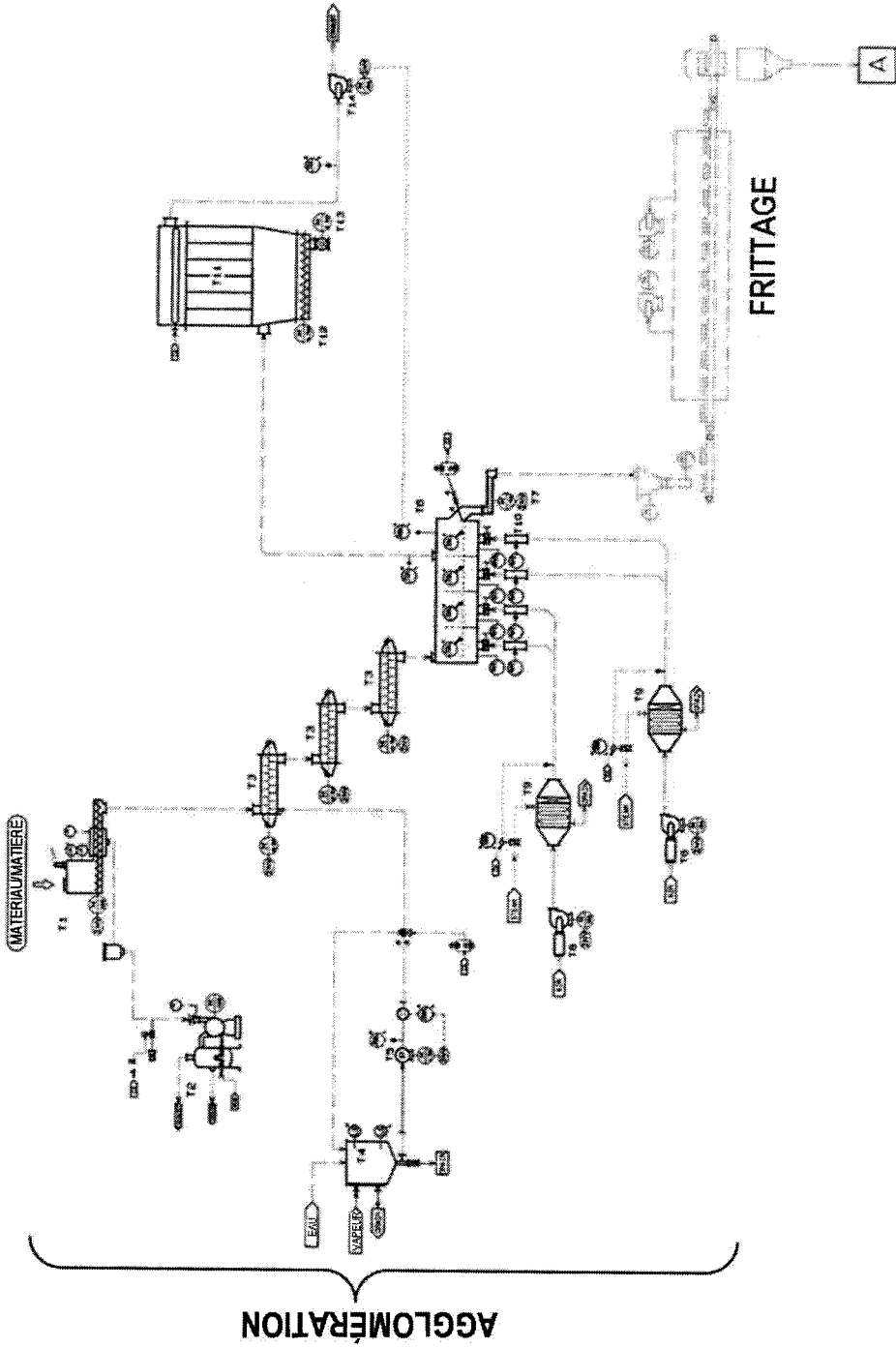


FIG. 4

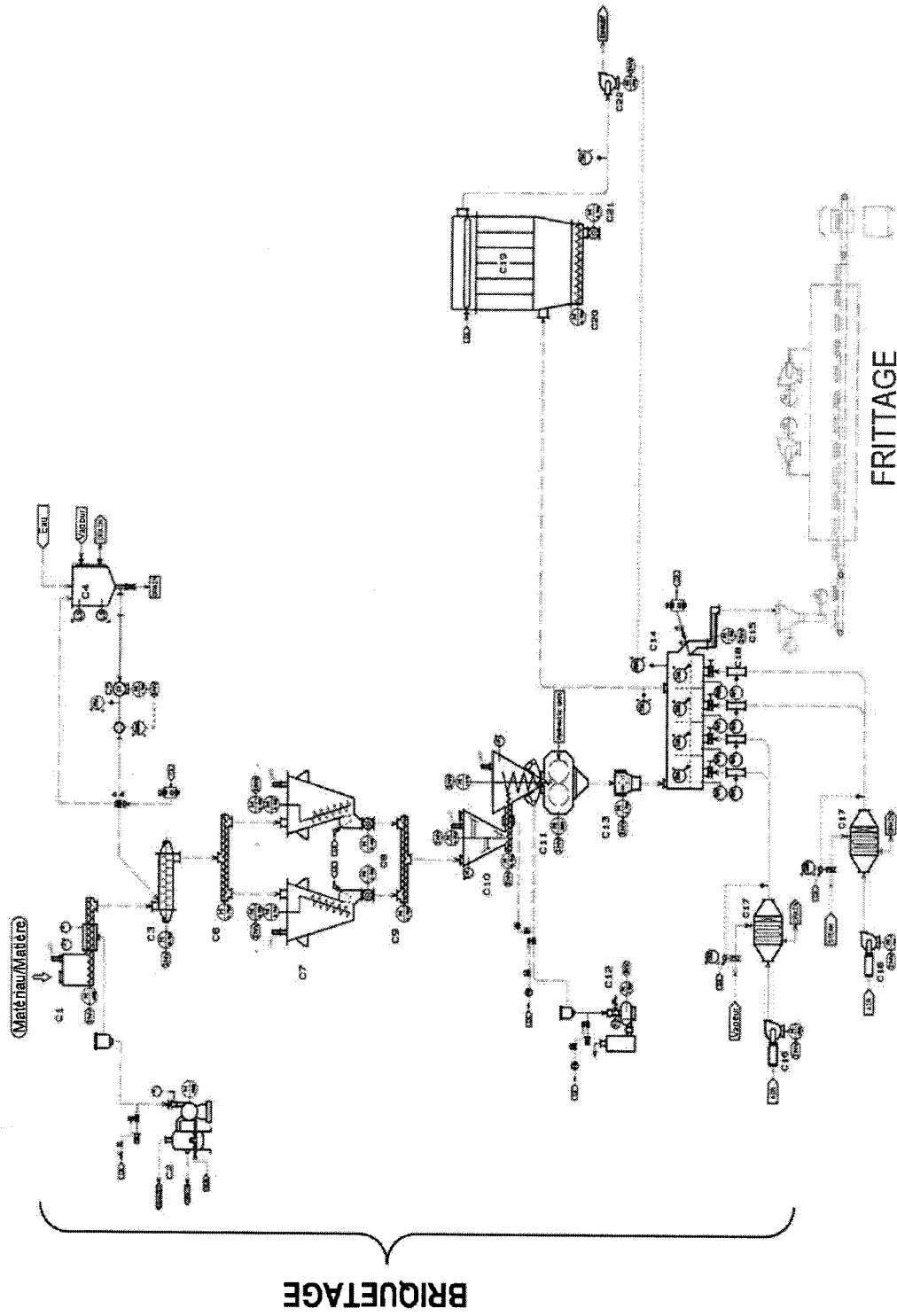


FIG. 5

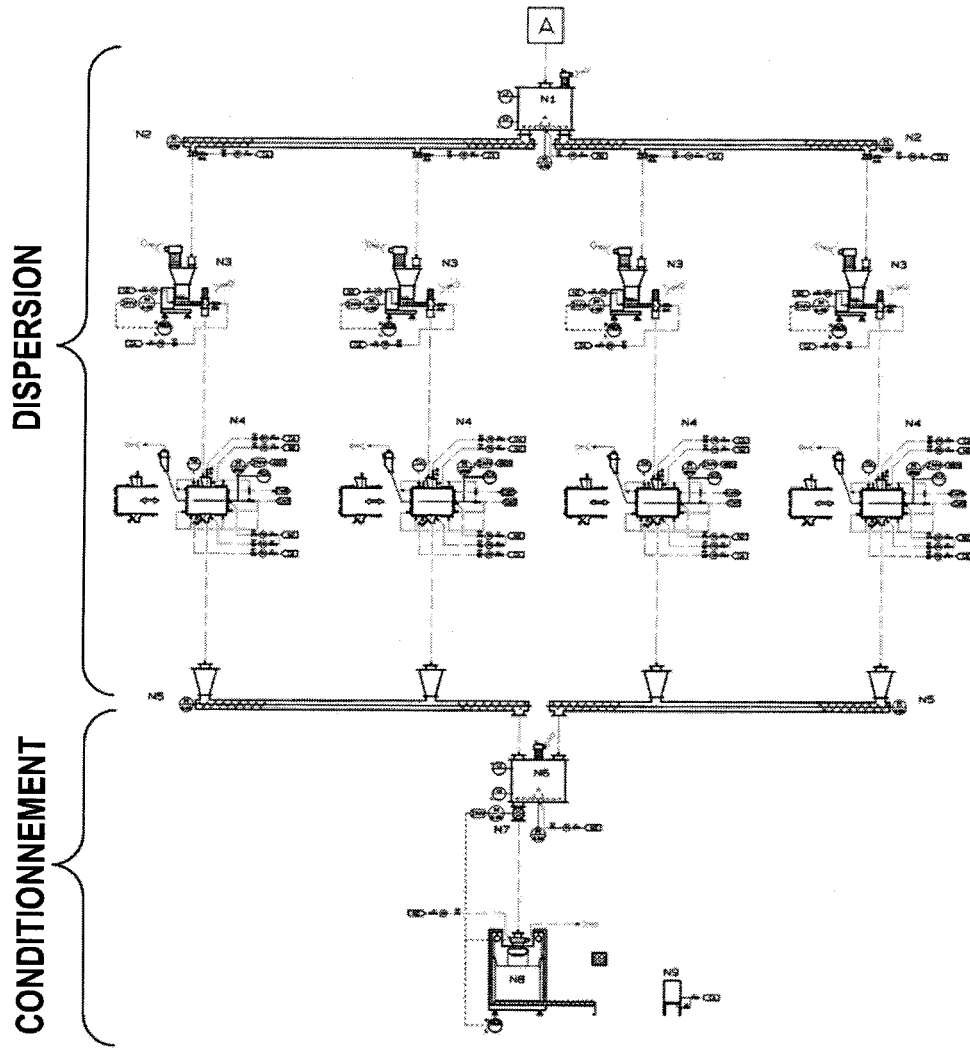


FIG. 6

\*

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2017/048053 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR])  
23 mars 2017 (2017-03-23)

WO 2017/039132 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR])  
9 mars 2017 (2017-03-09)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 02/064868 A1 (UNIV RICE WILLIAM M [US]; CARBON NANOTECHNOLOGIES INC [US])  
22 août 2002 (2002-08-22)

CHEW S Y ET AL: "Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries",  
CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 47, no. 13, 1 novembre 2009 (2009-11-01), pages 2976-  
2983, XP026497536, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2009.06.045 [extrait le 2009-06-  
27]

FR 2 966 815 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV NANCY 1 HENRI POINCARÉ [FR];  
LORRAIN)  
4 mai 2012 (2012-05-04)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT