

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 985 199

②1 N° d'enregistrement national : **11 62506**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 2/12 (2013.01), B 01 J 2/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② **Date de dépôt** : 28.12.11.

⑫③ **Priorité** :

⑫④ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 05.07.13 Bulletin 13/27.

⑫⑤ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

⑦① **Demandeur(s)** : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : MASKROT HICHAM.

⑦③ **Titulaire(s)** : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦④ **Mandataire(s)** : BREVALEX Société à responsabilité limitée.

⑤④ **PROCEDE DE PRODUCTION EN VOIE SECHE DE GRANULES COMPOSITES NANOPARTICULES INORGANIQUES/NANOTUBES DE CARBONE, DE TAILLES MICROMETRIQUES OU MILLIMETRIQUES.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de granulation en voie sèche pour la production de granulés composites de tailles micrométriques ou millimétriques à partir d'un mélange de poudres comprenant des particules inorganiques de tailles nanométriques et des nanotubes de carbone. Le procédé comprend l'introduction des particules inorganiques de tailles nanométriques et des nanotubes de carbone dans un contenant ayant une paroi intérieure de section circulaire ou sensiblement circulaire, et la mise en mouvement de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone le long de ladite paroi intérieure par mise en rotation du contenant selon un axe de rotation traversant ledit contenant. La mise en mouvement de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone est réalisée à sec et la rotation du contenant est réalisée en continu selon une vitesse constante pendant plusieurs heures consécutives.

L'invention concerne aussi un granulé micrométrique ou millimétrique, qui est constitué uniquement de particules inorganiques nanométriques et de nanotubes de carbone, agglomérées les uns aux autres.

FR 2 985 199 - A1



PROCEDE DE PRODUCTION EN VOIE SECHE DE GRANULES
COMPOSITES NANOPARTICULES INORGANIQUES/NANOTUBES DE
CARBONE, DE TAILLES MICROMETRIQUES OU MILLIMETRIQUES

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine des céramiques nanostructurées en volume.

Plus précisément, on s'intéresse au
10 conditionnement, sous forme de granulés de tailles micrométriques ou millimétriques, des particules inorganiques de tailles nanométriques utilisées pour réaliser ces céramiques nanostructurées.

Dans la suite de la description, on parlera
15 de nanoparticule pour désigner une particule de taille nanométrique, de nanotube pour désigner un tube dont le diamètre est de taille nanométrique et de nanopoudre pour désigner une poudre constituée de nanoparticules et/ou de nanotubes.

20 **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

Du fait de leur structure intrinsèque à l'échelle du nanomètre, les céramiques nanostructurées ont des propriétés physiques particulières. Elles présentent notamment des propriétés thermomécaniques
25 qui sont meilleures que celles des céramiques classiques, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour une utilisation dans le domaine du nucléaire ou de l'aéronautique, comme par exemple pour la réalisation de gaines de combustible en composites
30 SiC/SiCf ou d'aubes de turbines également en SiC/SiCf.

Les céramiques nanostructurées sont généralement obtenues par compaction et frittage de nanopoudres comprenant des particules inorganiques.

Or, il se trouve que des études ont montré que l'ajout de nanotubes de carbone améliorerait les propriétés thermomécaniques des céramiques.

En outre, l'ajout de 1 à 5% en masse de nanotubes de carbone permet également de baisser significativement les températures de frittage des céramiques nanostructurées.

La réalisation de céramiques nanostructurées améliorées implique donc la manipulation de particules inorganiques de tailles nanométriques et de nanotubes de carbone.

Or, la manipulation d'éléments de tailles nanométriques (que nous appellerons ci-après nanoéléments), que ce soient des particules inorganiques ou des nanotubes de carbone, est particulièrement délicate et nécessite de nombreuses précautions.

En effet, les nanoéléments présentent la propriété d'occuper spontanément l'espace disponible. Ils ont donc tendance à être mis en suspension instantanément dans l'air et peuvent donc facilement être aéroportés vers les voies d'entrée du corps humain (narines, bouche, oreilles..).

De façon antagoniste mais non contradictoire, certains nanoéléments ont également tendance à s'agglomérer de manière spontanée en raison de leur forte énergie de surface. Or, cet état

particulier d'agglomération spontanée confère aux poudres de nanoéléments une très mauvaise coulabilité.

D'autre part, les nanopoudres doivent être stockées de manière méticuleuse afin de prévenir les
5 risques d'explosion, toujours très présents en raison de la forte réactivité de surface des nanoparticules.

Pour toutes ces raisons (manipulation, stockage et sécurité), les nanoéléments, une fois produits, doivent être conditionnés. Pour cela, il
10 existe deux grandes voies de conditionnement :

- le conditionnement en phase liquide, qui consiste à mettre les nanoéléments en suspension dans des solutions de natures diverses (eau, alcool, solvant, polymère), qui sont choisies en fonction des
15 transformations ultérieures que l'on souhaite appliquer aux nanoéléments ; et

- la granulation des nanoéléments, qui consiste à former des granulés de tailles micrométriques en agglomérant les nanoéléments entre
20 eux.

Dans le cadre de la formation de céramiques, qui nécessite des étapes de compaction et de frittage d'une poudre, le conditionnement sous forme de granulés est plus adapté.

25 Parmi les méthodes de granulation, on distingue les méthodes de granulation effectuées en voie sèche et les méthodes de granulation effectuées en voie humide.

Dans les méthodes de granulation en voie
30 humide, les granulés sont obtenus en rajoutant un humidifiant (liquide ou vapeur) aux nanoéléments,

l'humidifiant jouant le rôle de liant et assurant les liens entre les nanoéléments.

Actuellement, les méthodes de granulation les plus utilisées sont du type granulation par atomisage-séchage (« spray drying » en anglais) (documents [1] et [2]), du type granulation par trempe rapide (« freeze drying » en anglais) (documents [3] et [4]) et du type granulation en lit fluidisé (« fluidized bed granulator » en anglais) (documents [5] et [6]).

Ces trois méthodes de granulation sont des granulations en voie humide et comportent donc toutes une étape de mise en suspension des nanoéléments dans un solvant liquide, contenant éventuellement un ou plusieurs liants organiques. Il en résulte que les granulés ainsi obtenus présentent tous une teneur résiduelle en solvant non négligeable.

De plus, du fait de cette teneur résiduelle en solvant, les granulés obtenus n'ont pas, dans certains cas, les propriétés mécaniques adéquates : ils sont soit trop friables pour être manipulés, soit trop durs en raison des forces de capillarité induites par la présence de liquide résiduel.

Un autre inconvénient de ces trois méthodes de granulation est qu'elles sont complexes à mettre en œuvre, car elles nécessitent la gestion de solvants et de gaz à des températures qui sont soit très basses (azote liquide à 50 K (-223,15°C)), soit très élevées (100 à 250°C).

Il est à noter que les méthodes de granulation en voie humide traditionnelles, qui

consistent à procéder au mélange de la poudre avec un ou plusieurs liquides et à malaxer le tout, sont, quant à elles, très peu utilisées. En effet, les produits intermédiaires doivent être séchés ; or cette étape de séchage est longue et donne le plus souvent des produits ayant une humidité résiduelle trop importante. En outre, les solvants et les liants organiques utilisés au cours du mélange peuvent se retrouver dans les produits finis : la composition des granulés n'est donc pas pure. Enfin, les granulés obtenus sont souvent trop durs et très hétérogènes en taille et en composition.

Dans les méthodes de granulation en voie sèche, les granulés sont obtenus sans utiliser d'humidifiant (liquide ou vapeur) ; on évite ainsi le problème de l'humidité résiduelle.

Ces méthodes comportent cependant d'autres inconvénients. En effet, les méthodes connues de granulation en voie sèche reposent toutes sur le principe de la compaction / concassage des nanoparticules (document [7]) ou, tout au moins, sur le principe de la pré-compaction des nanoparticules (document [8]). Ces méthodes nécessitent donc l'utilisation de pièces spécialement conçues pour résister aux différentes sollicitations mécaniques lors de l'étape de granulation, ce qui engendre des coûts supplémentaires. De plus, les granulés ainsi obtenus présentent souvent une mauvaise coulabilité. En outre, l'utilisation de liants est souvent nécessaire ; la composition des granulés n'est donc pas pure. Enfin, il faut relever que même les méthodes de granulation en

voie sèche les plus récentes passent au moins par une étape de pré-compaction des poudres (c'est notamment le cas du noir de carbone (document [8])). Or la pré-compaction a pour inconvénient de mettre en œuvre des
5 moyens lourds (presse mécanique) et nécessite une étape supplémentaire de concassage.

Au vu des inconvénients des procédés de granulation de l'art antérieur, l'inventeur s'est fixé comme but de concevoir un procédé de granulation qui
10 soit facile à mettre en œuvre et qui permettent d'obtenir des granulés composites, composés à la fois de nanopoudres inorganiques et de nanotubes de carbone, de tailles micrométriques ou millimétriques.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

15 Ce but est atteint grâce à un procédé de granulation en voie sèche pour la production de granulés composites de tailles micrométriques ou millimétriques à partir d'un mélange de poudres comprenant des particules inorganiques de tailles
20 nanométriques et des nanotubes de carbone, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- l'introduction des particules (1)
inorganiques de tailles nanométriques et des nanotubes de carbone dans un contenant ayant une paroi intérieure
25 de section circulaire ou sensiblement circulaire ; et

- la mise en mouvement de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone le long de ladite paroi intérieure par mise en rotation du contenant selon un axe de rotation
30 traversant ledit contenant ;

le procédé étant caractérisé en ce que la mise en mouvement de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone est réalisée à sec et la rotation du contenant est réalisée en continu selon une vitesse constante pendant plusieurs heures consécutives.

L'originalité du procédé selon l'invention est que la granulation de nanopoudres inorganiques et de nanotubes de carbone est obtenue par une méthode par voie sèche, sans ajout de liant, de solvant (vapeur ou liquide) et sans compaction.

Lorsque le contenant (qui est par exemple un récipient) est mis en rotation, les particules et les nanotubes se déplacent par rapport à la paroi intérieure du contenant et « roulent » sur cette paroi.

La vitesse idéale de rotation du contenant va permettre un roulement satisfaisant des particules et des nanotubes sur la paroi intérieure du contenant.

Par ailleurs, il est à noter que pour que l'ensemble formé par les particules et les nanotubes présents dans le contenant soit mis en mouvement le long de la paroi intérieure du contenant, il faut bien évidemment, comme le sait l'homme du métier, que le contenant soit mis en rotation, mais il faut en outre, comme dans le cas de la granulation en voie humide, que la vitesse de rotation soit inférieure à une vitesse critique (dont nous parlerons plus loin dans la description).

Cette vitesse critique dépend souvent de la nature (c'est-à-dire la composition) des particules et des nanotubes introduits dans le contenant et doit donc

être déterminée de façon expérimentale. Au-delà de cette vitesse critique, la force centrifuge exercée sur les particules et les nanotubes est trop importante et ne permet plus aux particules et aux nanotubes de se mouvoir sur la paroi intérieure.

On préférera également éviter de choisir une vitesse dans la gamme de vitesses située juste en deçà de cette vitesse critique (gamme de vitesses que l'homme du métier saura déterminer). En effet, pour ces vitesses de rotation, les particules et les nanotubes présentent bien un mouvement le long de la paroi intérieure du contenant, mais ne forment pas un « ensemble » car plusieurs particules ou nanotubes ont tendance à se détacher de l'ensemble, puis à retomber en provoquant un éparpillement des autres particules et nanotubes, et ainsi perturber le mouvement de l'ensemble formé par les particules et nanotubes présents dans le contenant.

De préférence, la vitesse de rotation du contenant est choisie de sorte que l'ensemble formé par les particules et les nanotubes se déplace en s'étirant le long de la paroi intérieure du contenant par rapport à la forme que présente l'ensemble initial formé par les particules et les nanotubes présents dans le contenant lorsque le contenant n'est pas en rotation (à l'arrêt). Plus particulièrement, la vitesse de rotation est choisie de telle sorte que l'ensemble formé par les particules et les nanotubes s'étire le long de la paroi intérieure du contenant, mais de sorte que les forces de frottement des particules et des nanotubes sur la paroi du contenant et sur les autres particules et

nanotubes, ainsi que la force de gravité l'emportent sur la force centrifuge s'exerçant sur les particules et les nanotubes.

Avantageusement, la vitesse de rotation du contenant est comprise entre 25 et 40% d'une vitesse critique correspondant à la vitesse de rotation à partir de laquelle l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone n'est plus mis en mouvement le long de la paroi intérieure, bien que le contenant soit toujours en rotation. En fait, à la vitesse critique, l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone ne glisse plus sur la paroi intérieure du contenant, mais tourne en bloc avec la paroi.

Il est à noter que dans ce qui précède et ce qui suit, le terme « taille », appliqué à des particules ou à des granulés, désigne la plus grande dimension de ces particules ou de ces granulés ; le terme « taille », appliqué à des nanotubes, désigne le diamètre de ces tubes ; le terme « nanométrique », appliqué à des particules ou à des nanotubes, signifie que la taille est inférieure à 100 nanomètres ; le terme « micrométrique », appliqué à des granulés, signifie que la taille est comprise entre 1 micromètre et 1 millimètre (non inclus) ; le terme « millimétrique », appliqué à des granulés, signifie que la taille est comprise entre 1 millimètre et 10 millimètres.

Pour déterminer la taille des particules, on peut par exemple procéder de la manière suivante. Tout d'abord, on mesure la surface spécifique des

particules par la méthode BET (méthode de Brunauer, Emmet et Telier) qui fournit le rapport surface/poids (unité m^2/g^{-1}) des particules. Puis, on mesure la masse volumique des particules par la méthode de pycnométrie à l'hélium, qui fournit le poids des particules par unité de volume. Le pycnomètre à hélium permet de déterminer la masse volumique d'un matériau massif, divisé ou poreux à partir de la mesure très précise du volume d'un échantillon de masse connue. Enfin, on calcule le diamètre moyen des particules en considérant que chaque particule est sphérique.

En ce qui concerne la taille des nanotubes, elle est préférentiellement déterminée à partir de clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (MET).

La taille des granulés est, quant à elle, déterminée préférentiellement à partir de clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB).

En ce qui concerne le choix du contenant, n'importe quel contenant possédant une paroi intérieure de section circulaire ou sensiblement circulaire et dont la paroi intérieure est en un matériau résistant à l'abrasion des particules peut convenir.

Avantageusement, le contenant peut ainsi être en métal, en verre, en céramique ou en polymère.

Avantageusement, le contenant peut être tout contenant dont le volume intérieur est de forme sphérique ou cylindrique.

Le contenant peut être un ballon en verre du type de ceux couramment utilisés dans les laboratoires de chimie (par exemple un ballon de la

marque Quickfit™) ou un cylindre, par exemple un bidon cylindrique.

De préférence, le contenant est un contenant fermé, empêchant ainsi toute sorte
5 intempestive des particules hors du contenant. Préférentiellement, le contenant est également étanche.

De préférence, l'axe de rotation du contenant est situé au centre de la section circulaire ou sensiblement circulaire de la paroi intérieure du
10 contenant.

Selon des variantes de réalisation, l'axe de rotation du contenant peut être incliné par rapport à l'horizontal. Il peut ainsi être incliné d'un angle supérieur à 0 et inférieur ou égal à 90° par rapport à
15 l'horizontal ; de préférence, l'angle d'inclinaison est inférieur ou égal à 80°.

On précise que la mise en rotation du contenant peut se faire par tout moyen technique connu pouvant mettre un objet en rotation selon un axe de
20 rotation ; il peut par exemple s'agir d'un mélangeur à rouleaux sur lequel est disposé le contenant (le contenant ayant alors une forme cylindrique ou sphérique), d'un rotor fixé au contenant..

Un des avantages du procédé de granulation selon l'invention est qu'il peut être mis en œuvre dans
25 les mêmes dispositifs que ceux utilisés habituellement pour la granulation en voie humide, comme les dispositifs à tambour rotatif (tambour granulateur) ou encore les dispositifs à plateau tournant (assiette tournante), qui mettent en jeu une agitation par
30

rotation des parois du contenant dans lequel se trouve la poudre à granuler.

Dans ce cas, il est préférable d'obturer les entrées et sorties du contenant du dispositif de granulation, une fois les particules et nanotubes introduits à l'intérieur. Par exemple, pour l'assiette tournante, on pourra disposer un couvercle au dessus de l'assiette afin que les particules et les nanotubes ne puissent s'échapper.

De même, dans le cas d'une assiette tournante constituée d'un plateau plan muni d'un rebord, le plateau de l'assiette sera incliné par rapport à la verticale afin que l'ensemble des particules et des nanotubes puisse être mis en mouvement sur le rebord, le rebord formant ici la paroi intérieure de section circulaire ou sensiblement circulaire.

Au contraire, si le fond de l'assiette a une forme sphérique, il ne sera alors pas nécessaire d'incliner l'assiette.

Par ailleurs, comme dans les procédés de granulation en voie humide, on évitera de trop remplir le contenant. De préférence, le volume intérieur du contenant est au moins cinq fois supérieur au volume de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone introduit dans le contenant.

Avantageusement, les particules inorganiques introduites dans le contenant sont en un matériau inorganique carbure. De préférence, les particules inorganiques sont choisies parmi le carbure

de silicium, le carbure de titane et le carbure de tungstène.

De préférence, la teneur en masse des nanotubes de carbone dans l'ensemble présent dans le contenant est comprise entre 1% et 30%.

Un autre avantage du procédé de granulation selon l'invention est qu'il n'est pas nécessaire de réaliser un mélange préalable des particules inorganiques et des nanotubes de carbone avant de les introduire dans le contenant. En effet, le mélange se fait en même temps que la granulation.

Il est à noter que l'ordre d'introduction des particules inorganiques et des nanotubes de carbone dans le contenant n'a pas d'importance ; l'inventeur préfère toutefois introduire les particules inorganiques et les nanotubes de carbone dans le contenant en même temps, sans mélange préalable.

L'invention concerne également un granulé composite de taille micrométrique ou millimétrique, caractérisé en ce qu'il est constitué uniquement de particules inorganiques de tailles nanométriques et de nanotubes de carbone, lesdites particules et lesdits nanotubes étant agglomérés les uns aux autres.

Il est à noter que, dans ce qui précède et ce qui suit, le terme « composite », appliqué à des granulés, signifie que le granulé est un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, à savoir des particules inorganiques et des nanotubes de carbone.

Avantageusement, les particules inorganiques sont en un matériau inorganique carbure. De préférence, les particules inorganiques sont en un matériau inorganique choisi parmi le carbure de silicium (SiC), le carbure de titane (TiC) et le carbure de tungstène (WC).

Avantageusement, le granulé est sphérique ou sensiblement sphérique et comporte des facettes de tailles nanométriques.

Avantageusement, le granulé a une masse volumique apparente au moins deux fois supérieure à la masse volumique apparente de l'un quelconque des particules inorganiques et des nanotubes de carbone le constituant. En d'autres termes, la poudre granulée obtenue présente une masse volumique apparente au moins deux fois supérieure à celle de la poudre initiale non granulée formée par l'ensemble des particules inorganiques et des nanotubes de carbone introduit dans le contenant ; cette masse volumique est de préférence nettement supérieure à celle de la poudre initiale non granulée.

De préférence, la teneur en masse des nanotubes de carbone dans le granulé est comprise entre 1% et 30%.

Avantageusement, le granulé est un composite de nanoparticules de carbure de silicium et de nanotubes de carbone ; de préférence, le granulé est constitué uniquement de nanoparticules de carbure de silicium et de nanotubes de carbone.

Le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir des granulés composites (composés à la fois de nanoparticules inorganiques et de nanotubes de carbone) de tailles micrométriques ou millimétriques par une méthode en voie sèche, sans ajout de liant, de solvant (vapeur ou liquide) et sans compaction.

On améliore ainsi la manipulation en voie sèche (moins de pulvéulence, meilleure coulabilité et diminution des risques pour la santé des travailleurs) des nanoéléments nécessaires à la formation de céramiques nanostructurées. On améliore également le comportement des poudres de ces nanoéléments vis-à-vis de la compaction. Pour finir, les conditions de stockage des nanoparticules inorganiques/nanotubes de carbone sont optimisées.

Par ailleurs, le procédé de granulation selon l'invention ne nécessite aucune modification extérieure de la température ou de la pression ambiante au sein du contenant (contrairement aux procédés de granulation humide).

L'introduction de gaz neutre ou réactif au sein du contenant n'est également pas nécessaire.

Enfin, aucun mobile d'agitation tel que ceux rencontrés dans les mélangeurs-granulateurs à fort taux de cisaillement (billes ...) n'est nécessaire.

Le procédé de granulation selon l'invention permet d'obtenir des granulés plus ou moins sphériques, comportant des facettes nanostructurées.

Les caractéristiques des granulés obtenus à l'issue du procédé selon l'invention vont dépendre

essentiellement des paramètres de granulation appliquées, à savoir les caractéristiques physico-chimiques et structurales des particules inorganiques et des nanotubes de carbone utilisés, du rapport du volume de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone introduit dans le contenant sur le volume intérieur du contenant, de la vitesse de rotation du contenant, du volume intérieur du contenant, du type de matériau qui compose le contenant, du temps de rotation, de l'angle d'inclinaison de l'axe de rotation et de la technique utilisée pour la mise en rotation du contenant.

Selon les paramètres de granulation appliquées (mélange initial, charge en poudre, vitesse de rotation, angle d'inclinaison, matériau du contenant, durée de granulation), les granulés obtenus ont une dispersion en taille plus ou moins large pouvant aller de quelques dizaines de micromètres à plusieurs centaines de micromètres (jusqu'à 2 mm).

La nanopoudre granulée obtenue présente quant à elle de nombreux avantages :

- elle conserve sa surface spécifique et les granulés se dispersent facilement dans un solvant sous sonication ;
- elle présente une coulabilité qui permet son tamisage sans colmatage du tamis ;
- le taux d'humidité n'est pas plus élevé que le taux d'humidité initial de la nanopoudre brute de nanoparticules inorganiques et de la poudre de nanotubes de carbone.

Comme nous venons de le voir, la mise en œuvre du procédé de granulation selon l'invention est très simple, mais il serait trompeur de penser que ce procédé était évident pour un homme du métier.

5 En effet, comme nous l'avons précisé précédemment, les nanopoudres ont naturellement tendance à s'agglomérer. C'est la raison pour laquelle, dans le cadre de la présente invention, l'inventeur fait la distinction entre un état d'agglomération
10 spontané (ou granulation spontanée) des nanopoudres et celui d'un état de granulation induite. Il est important de faire cette distinction car un granulé est, par définition, synonyme d'agglomérat. Or, comme précisé plus haut, les nanopoudres se présentent
15 naturellement sous forme d'agglomérats. Les granulés ou agglomérats résultant d'une granulation spontanée restent cependant pulvérulents et volatiles. Dans le cadre de l'invention, les granulés obtenus par le
20 procédé de granulation selon l'invention sont des objets de taille micrométrique ou millimétrique, dont les contours et les formes sont bien définis et sont préférentiellement sphériques.

De plus, la poudre granulée présente une masse volumique apparente nettement supérieure à celle
25 de la poudre non granulée (au moins un facteur 15) et cette masse volumique apparente est ajustable. A titre d'exemple, il est possible d'augmenter la masse volumique apparente de la nanopoudre granulée nanoparticules SiC/nanotubes de carbone réalisée dans
30 l'exemple 1 décrit ci-dessous jusqu'à 15 fois la masse volumique apparente de la nanopoudre initiale.

Bien que les nanopoudres aient naturellement tendance à s'agglomérer, elles ont en même temps tendance à occuper tout l'espace disponible. En effet, il est connu que les nanopoudres ont tendance
5 à se comporter comme un gaz vis à vis de la température. En d'autres termes, l'agitation thermique tend à ce que les grains de la nanopoudre occupent l'ensemble d'un volume donné.

Ainsi, il n'était pas évident de penser que
10 la mise en rotation d'une nanopoudre comportant des nanoparticules et des nanotubes dans un contenant puisse permettre de densifier les pré-agglomérats formés spontanément et encore moins d'augmenter leurs tailles afin de former des granulés ayant une taille de
15 plusieurs micromètres.

En effet, les nanopoudres ont en règle générale une masse volumique apparente très faible ; pour la plupart des nanopoudres, cette masse volumique apparente est inférieure à 100 g/l (soit 0,1 g/cm³). A
20 titre d'exemple, l'oxyde de titane TiO₂ de référence P25 fabriqué par la société Degussa, qui est une nanopoudre de référence très répandue dans le monde des nanosciences, a une masse volumique apparente (ou « bulk density » en anglais) de 0,09 g/cm³.

25 En plus d'une faible masse volumique apparente, les forces d'attractions entre les particules de nanopoudre sont telles que la mise en mouvement d'un amas de poudre (c'est-à-dire un ensemble de particules) s'avère difficile.

30 D'autre part, la faible masse des particules élémentaires (nanoparticules ou nanotubes)

ne leur confère qu'une faible énergie cinétique. Or, l'énergie cinétique est nécessaire pour rapprocher les particules élémentaires et faire en sorte qu'il y ait suffisamment de collisions efficaces entre elles pour
5 qu'elles s'agglomèrent.

Enfin, il était encore moins évident que les granulés obtenus puissent être composés de manière homogène à la fois de nanoparticules inorganiques et de nanotubes de carbone.

10 En résumé, bien que les nanoparticules et les nanotubes aient tendance à s'agglomérer spontanément, il y a bien d'autres phénomènes physiques qui sont mis en jeu, comme expliqué ci-avant. C'est la raison pour laquelle l'homme du métier n'a jamais pensé
15 qu'une simple mise en mouvement de nanoparticules, et à plus forte raison de nanoparticules et de nanotubes, par mise en rotation d'un lit de nanopoudres puisse permettre leur granulation.

Au contraire, la communauté des
20 nanosciences a longtemps cherché à mettre au point des méthodes plus ou moins complexes de granulation des nanopoudres, sans jamais envisager la solution décrite ici.

25 L'invention sera mieux comprise à la lumière du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de réalisation de granulés selon l'invention et la comparaison de ces granulés avec des granulés équivalents disponibles dans le
30 commerce.

Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

5 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente de manière schématique un premier exemple de dispositif qu'il est possible d'utiliser pour réaliser la granulation selon l'invention.

10 La figure 2 représente de manière schématique un second exemple de dispositif qu'il est possible d'utiliser pour réaliser la granulation selon l'invention.

Les figures 3a à 3c représentent des
15 clichés des granulés obtenus au bout de 96 h selon un premier exemple de réalisation du procédé selon l'invention et observés en microscopie électronique à balayage (MEB) selon trois grossissements différents.

Les figures 4a à 4c représentent des
20 clichés des granulés obtenus au bout de 96 h selon un second exemple de réalisation du procédé selon l'invention et observés en microscopie électronique à balayage selon trois grossissements différents.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

25 L'extrême pauvreté de la littérature sur la granulation des nanopoudres inorganiques témoigne de la difficulté à les conditionner sous forme de granulés.

Rares sont les exemples de granulation de nanopoudres d'oxydes (TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3) et aucune
30 étude, à notre connaissance, ne fait état d'une

granulation réussie de carbure à partir d'une nanopoudre du type carbure de silicium (hormis par compaction-concassage).

En ce qui concerne plus particulièrement l'obtention de granulés composés à la fois de nanoparticules inorganiques et de nanotubes de carbone, la seule technique actuellement utilisée est l'atomisage-séchage (« spray drying ») par mélange des nanoparticules et des nanotubes en voie liquide (avec ou sans liant), puis séchage du mélange.

Pour réaliser la granulation selon le procédé de l'invention, divers montages sont possibles.

Par exemple, on peut utiliser un dispositif tel que représenté de manière schématique dans la figure 1.

Ce dispositif est composé d'un stator 4 (partie fixe (statique) d'un moteur électrique) et d'un rotor 3 (partie mobile du moteur électrique). Le contenant 2 est ici un ballon en verre. Le ballon est fixé à l'extrémité du rotor 3 et va tourner selon un axe de rotation 5.

Le rotor permet de mettre en rotation le ballon selon un axe de rotation et l'ensemble formé par les nanoparticules et les nanotubes est mis en mouvement sur les parois du ballon.

L'axe de rotation du rotor peut éventuellement être incliné d'un angle allant jusqu'à 90° (inclus) par rapport à l'horizontal (dans la figure 1, le ballon se trouverait alors totalement orienté vers le bas).

De préférence, la quantité de nanoparticules et de nanotubes introduite dans le ballon de verre est calculée de telle sorte que l'ensemble occupe environ 25% du volume intérieur du
5 ballon.

On peut par exemple utiliser un ballon de verre ayant un volume intérieur de 2 litres et un diamètre intérieur de 10 cm environ.

La vitesse de rotation en mode
10 d'utilisation peut être de 50 tours par minute.

On peut également réaliser la granulation selon le procédé de l'invention dans un dispositif tel que représenté dans la figure 2.

15 Dans la figure 2, le contenant 2 est un simple bidon étanche de forme cylindrique ; le contenant 2 est disposé sur deux rouleaux caoutchoutés 6, l'un des rouleaux étant moteur et tournant sur lui-même selon un axe de rotation 7, tandis que l'autre
20 tourne librement. Ainsi, en fonctionnement, le rouleau moteur va entraîner en rotation le contenant, qui va tourner en rotation autour de l'axe de rotation 5, et le contenant va à son tour entraîné en rotation l'autre
rouleau 6.

25

En fait, en raison de la similitude entre la granulation en voie humide et le procédé de granulation selon l'invention, on peut utiliser les mêmes équipements que ceux qui sont utilisés en
30 granulation humide, c'est-à-dire le plateau tournant et le tambour rotatif ou tambour granulateur.

Comme dans le cas de la granulation humide, la vitesse de rotation du contenant est un paramètre important. Il existe une vitesse critique à partir de laquelle le solide ne glisse plus sur la paroi du contenant, mais tourne en bloc avec le contenant. La vitesse de rotation doit être fixée de préférence entre 25 et 40% de cette vitesse critique. Cette vitesse critique dépend souvent de la nature de la nanopoudre (que ce soit une poudre de nanoparticules ou une poudre de nanotubes) et doit donc être déterminée de façon expérimentale.

Afin de mieux situer cette invention dans son contexte, deux exemples de réalisation de granulés composites SiC/nanotubes de carbone vont à présent être décrits.

Dans ces deux exemples de réalisation, le dispositif utilisé est un bidon étanche en polyéthylène de haute densité de la marque Curtec™ ayant un volume interne de 5 litres, positionné sur deux rouleaux caoutchoutés, comme représenté dans la figure 2.

La vitesse de rotation du rouleau moteur est réglée à 60 tours/min.

La poudre de carbure de silicium utilisée est constituée de particules de carbure de silicium de tailles nanométriques synthétisées par pyrolyse laser.

La surface spécifique de la poudre de SiC est de $61 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 3), le diamètre moyen des particules est de 35 nm et la masse volumique apparente est de 45 g/l (± 5) (c'est-à-dire $0,045 \text{ g/cm}^3$).

Les nanotubes de carbone sont fabriqués par la société Arkéma. Ils ont une surface spécifique de 2,65 m²/g, un diamètre moyen compris entre 0,4 et 3 nm, une longueur moyenne de 1 nm à quelques micromètres et
5 une masse volumique apparente de 1300 kg/m³ (1300 g/l).

- Exemple 1 : Fabrication de granulés composites, composés de 80% en masse de nanoparticules de carbure de silicium et de 20% en masse de nanotubes de carbone (NTC)
10

Les masses de poudre de carbure de silicium et de nanotubes de carbone qui sont introduites dans le bidon sont fixées respectivement à 100 g et 25 g.

Le temps de granulation est fixé à 96 heures, c'est-à-dire que pendant 96 heures, le bidon est mis en rotation à une vitesse de 60 tours/min sans interruption.
15

Les figures 3a à 3c représentent des clichés MEB des granulés obtenus par le procédé selon l'invention au bout des 96 heures selon différents grossissements (figure 3a, grossissement de 50 fois ; figure 3b, grossissement de 500 fois ; figure 3c, grossissement de 20000).
20

A partir du cliché présenté dans la figure 1a, on observe que les granulés composites obtenus sont relativement homogènes en taille. La distribution en taille est étroite et est majoritairement comprise entre 100 et 200 µm.
25

Dans les clichés à haute résolution (figures 3b et 3c), on constate que les granulés sont
30

composés de nanotubes de carbone et de nanopoudres de SiC répartis de manière homogène.

Des essais de tamisage ont montré que les granulés obtenus présentent une bonne coulabilité. En effet, avec un tamis de 800 μm d'ouverture, aucun colmatage n'a été observé.

Concernant la surface spécifique des poudres granulées, des mesures avant et après granulation ont montré qu'il n'y avait pas d'évolution significative.

• Exemple 2 : Fabrication de granulés composites, composés de 99% en masse de nanoparticules de carbure de silicium et de 1% en masse de nanotubes de carbone

Le dispositif de granulation utilisé est identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

Les masses de poudre de carbure de silicium et de nanotubes de carbone qui sont introduites dans le bidon sont fixées respectivement à 99 g et 1 g.

Comme dans l'exemple 1, le temps de granulation a été fixé à 96 heures.

Les figures 4a à 4c représentent des clichés MEB des granulés ainsi obtenus par le procédé selon l'invention au bout des 96 heures selon différents grossissements (figure 4a, grossissement de 100 fois ; figure 4b, grossissement de 500 fois ; figure 4c, grossissement de 10000).

On constate que la granulation est homogène en taille ; la distribution en taille est étroite, mais moins que celle observée dans le cas nanoparticules

SiC/nanotubes de carbone (80/20). Les tailles de granulés sont majoritairement comprises entre 100 et 400 μm .

Les clichés à haute résolution (figures 4b et 4c) montrent bien que les granulés sont composés de nanotubes de carbone et de nanopoudres de SiC répartis de manière homogène. En effet, en raison de la faible teneur en nanotubes de carbone, il est difficile de les retrouver dans les granulés, ce qui démontre leur bonne répartition au sein des granulés formés et l'absence d'amas de nanotubes de carbone.

Dans ces deux exemples de réalisation, nous avons utilisé les mêmes nanoparticules et les mêmes nanotubes de carbone, le même dispositif, utilisé dans les mêmes conditions opératoires (vitesse de rotation, masse totale de poudres introduites et temps de granulation identiques). Seule la proportion de nanotubes de carbone par rapport aux nanoparticules de SiC a été modifiée. On peut ainsi directement comparer les résultats obtenus avec un mélange 80/20 et un mélange 99/1 de SiC/NTC et voir l'incidence de ce rapport.

Cependant, il est tout à fait possible de modifier la vitesse de rotation, la masse de poudre introduite et le temps de granulation en gardant en mémoire que la vitesse doit être inférieure à la vitesse critique, c'est-à-dire la vitesse à partir de laquelle le solide contenu dans le contenant ne glisse plus sur les parois du contenant, mais tourne en bloc avec ce dernier.

D'autre part, notons qu'il est déconseillé de stopper la rotation du dispositif avant l'obtention de la taille de granulés souhaitée. En effet, nous avons constaté que l'arrêt, à chaque heure, de la mise
5 en rotation et l'ouverture du bidon pour observer la poudre, avaient un effet négatif sur la granulation.

Si la mise en rotation n'est pas interrompue, on obtient un état de granulation satisfaisant au bout de 4h. Il est donc préférable
10 d'avoir un temps de rotation long et ininterrompu, supérieur ou égal à 4h et, de préférence, supérieur à 6h.

En faisant des tests, l'homme du métier est capable de déterminer quelle vitesse et quel temps sont
15 optimum en fonction des nanoparticules inorganiques et des nanotubes de carbone utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Saederup et al.**
"Spray drying for processing of nanomaterials",
5 Journal of Physics: Conference Series 170 (2009),
*International Conference on Safe production and
use of nanomaterials*
- [2] **Faure et al.**
10 "Spray drying of TiO₂ nanoparticles into
redispersible granules", *Powder Technology* (2010)
- [3] **Nyberg et al.**
"Granulation of ceramic powders for pressing by
15 spray freezing and freezing-drying", *Euro-
Ceramics II* (1993), vol. 1, p 447-451
- [4] **Moritz et al.**
"Preparation of super soft granules from
20 nanosized ceramic powders by spray freezing",
Journal of Nanoparticle Research 4(2002), p 439 -
448
- [5] **Watano et al.**
25 "Microgranulation of fine powders by a novel
rotating fluidized bed granulator", *Powder
Technology* 131(2003), p 250-255
- [6] **Chen et al.**
30 "Granulation of cohesive Geldart group C powders
in a Mini-Glatt fluidized bed by pre-coating with

nanoparticles", *Powder Technology* 191(2009), p
206-217

[7] **US 5,124,100**

5

[8] **Katzer et al.**

"Residence time distribution in granulation drums
on the example of industrial carbon black", *Chem.
Eng. Technol.* (2004), 27, N°5

10

REVENDEICATIONS

1. Procédé de granulation en voie sèche pour la production de granulés composites de tailles micrométriques ou millimétriques à partir d'un mélange de poudres comprenant des particules inorganiques de tailles nanométriques et des nanotubes de carbone, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- l'introduction des particules (1) inorganiques de tailles nanométriques et des nanotubes de carbone dans un contenant (2) ayant une paroi intérieure de section circulaire ou sensiblement circulaire ; et

- la mise en mouvement de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone le long de ladite paroi intérieure par mise en rotation du contenant selon un axe de rotation (5) traversant ledit contenant (2) ;

le procédé étant caractérisé en ce que la mise en mouvement de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone est réalisée à sec et la rotation du contenant est réalisée en continu selon une vitesse constante pendant plusieurs heures consécutives.

25

2. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel la teneur en masse des nanotubes de carbone dans l'ensemble présent dans le contenant est comprise entre 1% et 30%.

30

3. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel l'axe de rotation (5) du contenant (2) est situé au centre de la section circulaire ou sensiblement circulaire de la paroi intérieure.

4. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel la vitesse de rotation du contenant est comprise entre 25 et 40% d'une vitesse critique correspondant à la vitesse de rotation à partir de laquelle l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone n'est plus mis en mouvement le long de la paroi intérieure, bien que le contenant soit toujours en rotation.

5. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel le contenant est un contenant fermé.

6. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel l'axe de rotation (5) du contenant est incliné par rapport à l'horizontal.

7. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel le volume intérieur du contenant est au moins cinq fois supérieur au volume de l'ensemble formé par les particules inorganiques et les nanotubes de carbone introduit dans le contenant.

8. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel le volume intérieur du contenant est de forme sphérique ou cylindrique.

5 9. Procédé de granulation selon la revendication 1, dans lequel les particules inorganiques sont en un matériau inorganique carbure.

10 10. Granulé composite de taille micrométrique ou millimétrique, caractérisé en ce qu'il est constitué uniquement de particules inorganiques de tailles nanométriques et de nanotubes de carbone, lesdites particules et lesdits nanotubes étant agglomérées les uns aux autres.

15 11. Granulé selon la revendication 10, dans lequel les particules inorganiques sont en un matériau inorganique carbure.

20 12. Granulé selon la revendication 11, dans lequel les particules inorganiques sont en un matériau inorganique choisi parmi le carbure de silicium (SiC), le carbure de titane (TiC) et le carbure de tungstène (WC).

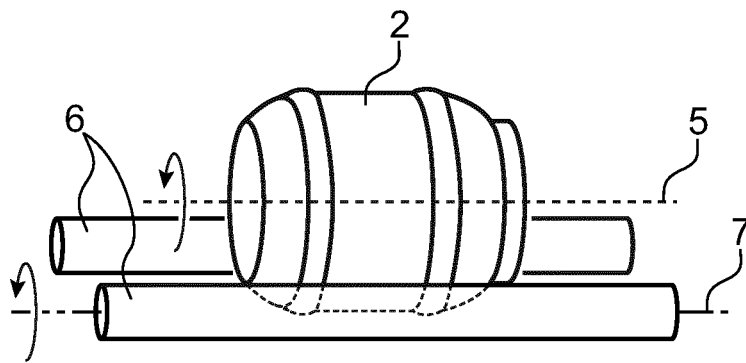
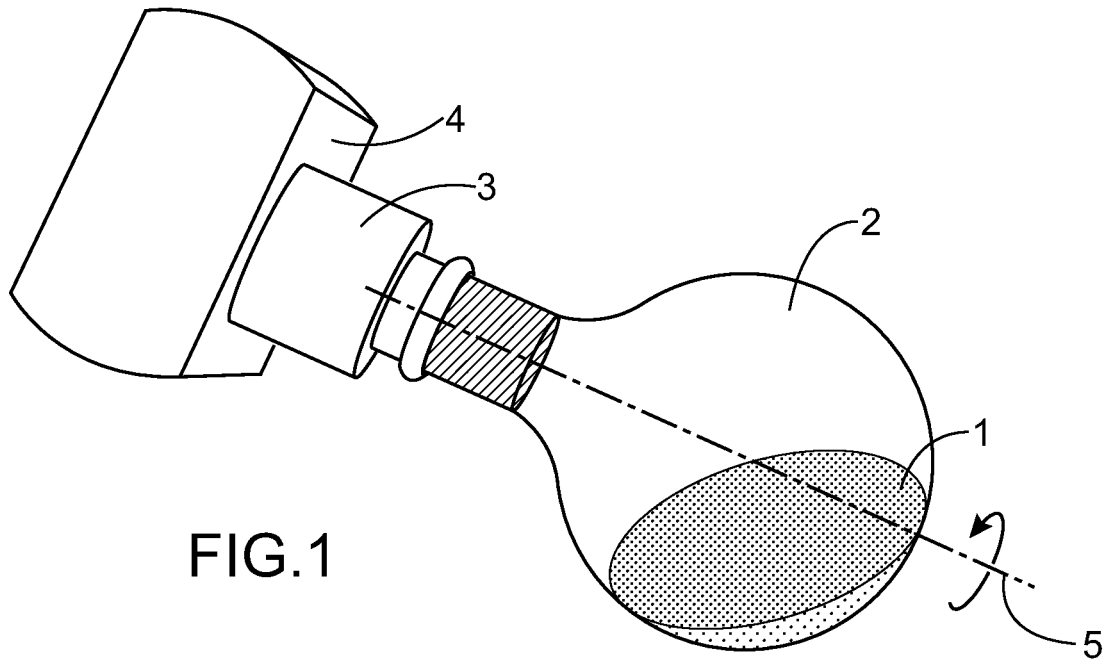
25 13. Granulé selon la revendication 10, dans lequel le granulé est sphérique ou sensiblement sphérique et comporte des facettes de tailles nanométriques.

30

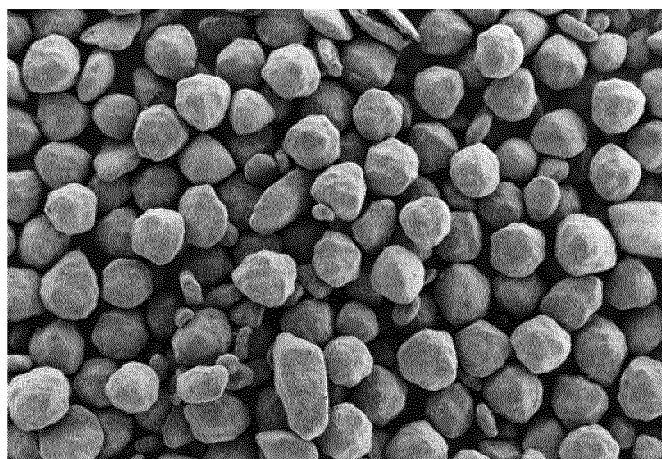
14. Granulé selon la revendication 10, dans lequel le granulé a une masse volumique apparente au moins deux fois supérieure à la masse volumique apparente de l'un quelconque des particules inorganiques et des nanotubes de carbone le constituant.

15. Granulé selon la revendication 10, dans lequel la teneur en masse des nanotubes de carbone dans le granulé est comprise entre 1% et 30%.

16. Granulé selon la revendication 10, dans lequel le granulé est constitué uniquement de nanoparticules de carbure de silicium et de nanotubes de carbone.

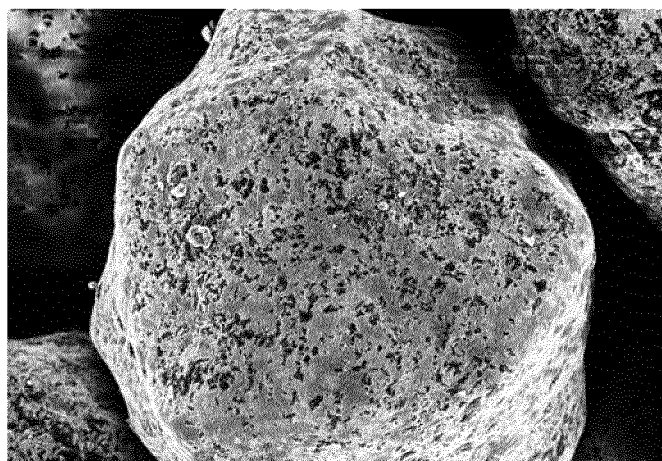


2/3



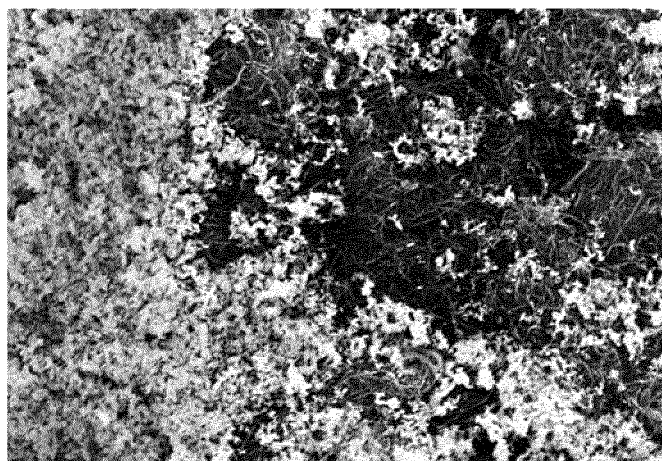
50x $\overline{\text{H}}$ 100 μm

FIG.3a



500x $\overline{\text{H}}$ 10 μm

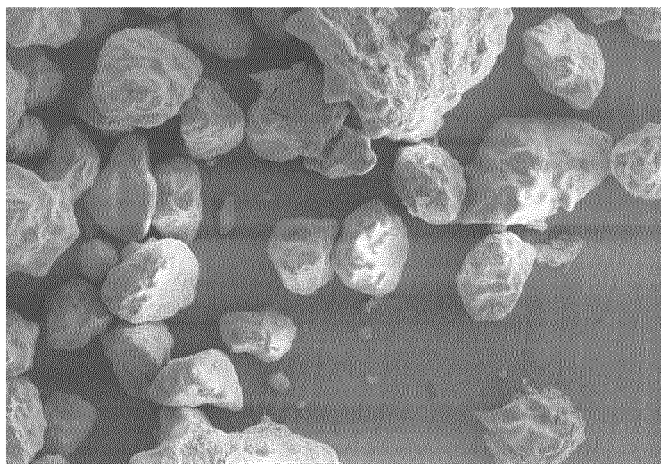
FIG.3b



20000x $\overline{\text{H}}$ 200 nm

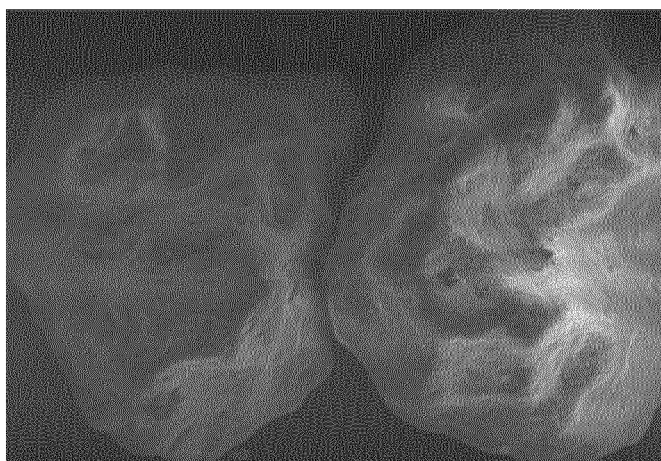
FIG.3c

3/3



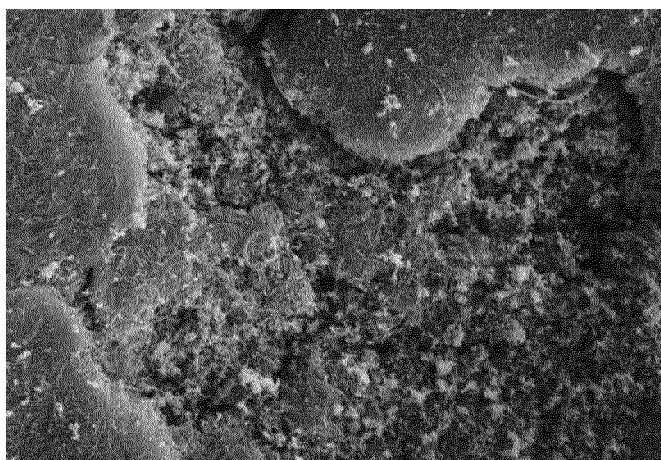
100x 100 μ m

FIG.4a



500x 10 μ m

FIG.4b



10000x 1 μ m

FIG.4c



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 761322
FR 1162506

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 640 071 A1 (HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY RES [JP]) 29 mars 2006 (2006-03-29) * alinéa [0108]; revendication 1; figure 1 * * alinéa [0124] * -----	1-16	B01J2/12 B01J2/00
X	FR 1 340 498 A (ZINKWEISS FORSCHUNGSGESELLSCHA) 18 octobre 1963 (1963-10-18) * page 3, alinéa 3; revendication 1; exemple 1 * -----	1-16	
X	US 3 299 132 A (CHARLES DOUGHERTY) 17 janvier 1967 (1967-01-17) * revendication 1; exemple 2 * -----	1-16	
X	GB 759 124 A (CABOT GODFREY L INC) 10 octobre 1956 (1956-10-10) * revendications 1,.3; figure 1 * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juillet 2012		Gilliquet, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1162506 FA 761322**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1640071	A1	29-03-2006	AU 2003280787 A1	04-01-2005
			EP 1640071 A1	29-03-2006
			JP 4580339 B2	10-11-2010
			KR 20060021385 A	07-03-2006
			KR 20100029266 A	16-03-2010
			US 2007228201 A1	04-10-2007
			US 2010155516 A1	24-06-2010
			WO 2004112964 A1	29-12-2004

FR 1340498	A	18-10-1963	AUCUN	

US 3299132	A	17-01-1967	DE 1443969 A1	20-03-1969
			GB 1073514 A	28-06-1967
			NL 6411750 A	20-04-1965
			US 3299132 A	17-01-1967

GB 759124	A	10-10-1956	BE 534816 A	27-07-2012
			DE 1065382 B	27-07-2012
			FR 1117530 A	23-05-1956
			GB 759124 A	10-10-1956
			NL 93881 C	27-07-2012
			NL 192892 A	27-07-2012
