

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 138 811

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

23 06823

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 01 C 3/12 (2023.01), C 01 G 45/00, 49/00, H 01 M 4/139, 4/58

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.06.23.

③0 Priorité : 15.08.22 CN 202210975464.9.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.02.24 Bulletin 24/07.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée — CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée — CN.

⑦2 Inventeur(s) : LI Yongguang, LI Changdong, XU Xueliu, LIU Genghao et RUAN Dingshan.

⑦3 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée.

⑦4 Mandataire(s) : WR Europe SNC.

⑤4 Procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de prusse.

⑤7 La présente invention fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à : (1) ajouter une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire et une solution d'agent complexant dans une solution de ferrocyanure de sodium pour une réaction de précipitation pour générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ; (2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et (3) soumettre successivement la suspension épaisse à une réaction de vieillissement, une séparation solide-liquide, un lavage et un séchage pour obtenir un produit blanc de Prusse ayant une taille des particules spécifique. Selon le procédé fourni dans la présente invention, la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire et la solution de ferrocyanure de sodium sont soumises à la réaction de précipitation, puis la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle est ajoutée pour poursuivre une réaction de précipitation. La taille des particules du blanc de Prusse est ajustée par le réglage d'un temps d'ajout des deux solutions de sulfate de manganèse, de

sorte que le produit blanc de Prusse a une excellente capacité de taux de décharge et une masse volumique après compactage plus élevée.

FR 3 138 811 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : Procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de prusse**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention se rapporte au domaine technique des matériaux de cathode de batterie au sodium-ion, en particulier à un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse.

#### **État de la technique**

[0002] Comme le prix des sels de lithium a été très élevé, des matériaux de cathode au sodium-ion ont reçu une attention croissante. Le blanc de Prusse est un matériau de cathode au sodium-ion ayant un prix relativement bas et a une capacité de décharge spécifique atteignant 150 mAh/g à 160 mAh/g, qui est presque la même que celle de matériaux de cathode ternaires de la série 523. Cependant, la masse volumique après compactage du blanc de Prusse est loin de celle du matériau ternaire, ce qui limite l'application et le développement du blanc de Prusse.

[0003] Le document CN111252784 divulgue un procédé de préparation d'un matériau de cathode en blanc de Prusse à base de manganèse, comprenant les étapes suivantes consistant à : 1) dissoudre un sel de manganèse contenant des ions manganèse divalents dans de l'eau désionisée pour former une solution A ; 2) dissoudre du ferrocyanure de sodium dans de l'eau désionisée pour former une solution B ; 3) verser goutte à goutte la solution A dans la solution B pour une réaction de coprécipitation pour obtenir une solution de suspension ; et 4) déplacer la solution de suspension obtenue à l'étape 3 dans un réacteur, ajouter un sel de sodium soluble, réaliser une réaction hydrothermique pendant un certain temps et réaliser une filtration par aspiration, un séchage et une précipitation pour obtenir le matériau de cathode en blanc de Prusse à base de manganèse. Le procédé de préparation permet de régler la forme et la distribution de la taille du produit et le blanc de Prusse à base de manganèse préparé a une bonne cristallinité, ce qui permet d'améliorer considérablement une performance électrochimique d'une batterie au sodium-ion, notamment une capacité de charge et de décharge, lorsqu'il est utilisé dans une électrode de la batterie au sodium-ion.

[0004] Le document CN109065847A divulgue un matériau composite de blanc de Prusse et un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci, le matériau composite de blanc de Prusse comprenant du blanc de Prusse et du graphène, une surface de nanoparticules de blanc de Prusse étant complètement revêtue du graphène et les particules de blanc de Prusse revêtues du graphène étant liées les unes aux autres pour assembler des particules de matériau composite. La taille des particules du matériau composite est de

1 à 12  $\mu\text{m}$ , la taille des particules du blanc de Prusse étant de 10 nm à 50 nm. Le processus de préparation comprend les étapes consistant à : préparer du blanc de Prusse par un processus spécial, mélanger le blanc de Prusse avec le graphène et effectuer un broyage à boulets par voie sèche pour obtenir le matériau composite de blanc de Prusse. Le matériau composite de blanc de Prusse préparé par le processus ci-dessus peut être utilisé en tant que matériau de cathode dans une batterie à métal alcalin ou de type alcalin-ion, qui permet d'améliorer considérablement une capacité de taux de décharge de la batterie tout en garantissant une capacité élevée et une excellente performance en cyclage.

[0005] Le document CN114388757A divulgue un matériau en blanc de Prusse qui peut être utilisé dans une cathode de batterie au sodium-ion et un procédé de préparation de celui-ci, comprenant la réaction d'une solution aqueuse de sel de sodium inorganique, d'une solution de  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  et d'une solution aqueuse de sel métallique inorganique dans une atmosphère anaérobie ou exempte d'oxygène de 0,2 MPa à 10 MPa à 50 °C à 100 °C. Par comparaison avec le processus traditionnel, le temps de réaction de la solution technique est fortement raccourci ; le matériau en blanc de Prusse a une cristallinité élevée, moins d'eau de coordination et une teneur en sodium proche d'une valeur théorique et la propriété électrique de la batterie préparée est remarquablement améliorée et, particulièrement, la durée de vie en cyclage est prolongée ; le matériau en blanc de Prusse a une masse volumique après compactage élevée, une bonne aptitude à la transformation et une densité d'énergie volumique et une densité d'énergie massique considérablement améliorées.

[0006] Cependant, dans les procédés de préparation ci-dessus, la taille des particules du blanc de Prusse n'est pas ajustée et le rendement de production est faible. Par conséquent, il est d'une grande importance pratique de développer un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse qui a un rendement de production élevé et qui est commode à mettre en œuvre.

### **Résumé de l'invention**

[0007] Au vu des problèmes existants dans l'état antérieur de la technique, la présente invention fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant le fait de soumettre une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire et une solution de ferrocyanure de sodium à une réaction de précipitation, puis l'ajout d'une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle pour poursuivre une réaction de précipitation. La taille des particules du blanc de Prusse est ajustée par le réglage d'un temps d'ajout des deux solutions de sulfate de manganèse, de sorte que le produit blanc de Prusse a une excellente capacité de taux de décharge et une masse volumique après compactage plus élevée.

- [0008] Afin de parvenir à cet objet, la présente invention utilise les solutions techniques suivantes.
- [0009] La présente invention fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- (1) ajouter une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire et une solution d'agent complexant dans une solution de ferrocyanure de sodium pour une réaction de précipitation pour générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ;
  - (2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et
  - (3) soumettre successivement la suspension épaisse à une réaction de vieillissement, une séparation solide-liquide, un lavage et un séchage pour obtenir un produit blanc de Prusse ayant une taille des particules spécifique.
- [0010] L'inventeur a trouvé que lorsque le sulfate de manganèse de qualité industrielle et le sulfate de manganèse de qualité alimentaire réagissent avec le ferrocyanure de sodium pour préparer du blanc de Prusse, la différence de taille des particules de produits blancs de Prusse obtenus est énorme. Dans les mêmes conditions du processus, le blanc de Prusse préparé à partir du sulfate de manganèse de qualité industrielle a une taille des particules de 2  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$  ; alors que le blanc de Prusse préparé à partir du sulfate de manganèse de qualité alimentaire a une taille des particules d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ . Afin d'améliorer une capacité de taux de décharge d'une batterie préparée à partir du blanc de Prusse, on a besoin de réduire convenablement la taille des particules du produit blanc de Prusse et, lorsque la taille des particules est réduite, la masse volumique après compactage du produit blanc de Prusse est manifestement réduite. Par conséquent, on a besoin de préparer le blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,8  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ .
- [0011] Le procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de Prusse selon la présente invention est un procédé de précipitation, qui comprend la réaction d'une petite quantité de solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire avec la solution de ferrocyanure de sodium pour préparer des nucléus cristallins de blanc de Prusse, puis l'ajout d'une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle pour réaction sans changement des autres paramètres de réaction, pour faire grossir du blanc de Prusse à 0,8  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ .
- [0012] Dans la présente invention, la réaction en premier lieu de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire avec la solution de ferrocyanure de sodium se fait parce que le sulfate de manganèse de qualité industrielle (la norme GB/T 15899-2021 « Réactif chimique - sulfate de manganèse monohydraté ») a certaines exigences

concernant les teneurs de divers éléments métalliques impurétés. Le sulfate de manganèse de qualité alimentaire (la norme GB/T 29208-2012 « Additif alimentaire sulfate de manganèse ») exige de régler strictement les teneurs en As, Pb et Se, qui sont toxiques et nocifs pour le corps humain. En apparence, le sulfate de manganèse de qualité industrielle a des agglomérats manifestes et les particules de sulfate de manganèse de qualité alimentaire sont plus fines, avec presque pas d'agglomérats. Lorsqu'ils sont préparés sous forme de solutions ayant la même concentration, une valeur de pH de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle est de 3,6 et un pH de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire est de 1,9. Lorsque du blanc de Prusse a été préparé avec une plus faible valeur de pH, il était plus facile d'en nucléer beaucoup, ce qui réduit ainsi la taille des particules du blanc de Prusse. Le procédé d'ajustement de la présente invention a une mise en œuvre simple et un rendement de production élevé et le produit blanc de Prusse obtenu ayant une taille des particules spécifique a une excellente capacité de taux de décharge et une masse volumique après compactage plus élevée.

- [0013] De préférence, la solution d'agent complexant dans l'étape (1) comprend l'une quelconque d'une solution d'acide citrique, d'une solution d'acide maléique, d'une solution d'acides de baie de goji, d'une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique, d'une solution de citrate de sodium ou d'ammoniaque ou une combinaison d'au moins deux de celles-ci, une combinaison habituelle mais non limitative comprenant une combinaison de la solution d'acide citrique et de la solution d'acide maléique, une combinaison de la solution d'acides de baie de goji et de la solution d'acide éthylènediaminetétraacétique, une combinaison de la solution de citrate de sodium et de l'ammoniaque et de la solution d'acide citrique ou une combinaison de la solution d'acide maléique, de la solution d'acides de baie de goji et de la solution d'acide éthylènediaminetétraacétique.
- [0014] De préférence, une concentration de la solution de ferrocyanure de sodium dans l'étape (1) est de 0,3 mol/l à 0,6 mol/l, par exemple de 0,3 mol/l, 0,35 mol/l, 0,4 mol/l, 0,5 mol/l, 0,55 mol/l ou 0,6 mol/l.
- [0015] De préférence, une concentration de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire est de 0,4 mol/l à 2 mol/l, par exemple de 0,4 mol/l, 0,5 mol/l, 0,8 mol/l, 1 mol/l, 1,5 mol/l ou 2 mol/l.
- [0016] De préférence, une concentration de la solution d'agent complexant est de 0,4 mol/l à 15 mol/l, par exemple de 0,4 mol/l, 1 mol/l, 3 mol/l, 5 mol/l, 10 mol/l ou 15 mol/l.
- [0017] De préférence, un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution d'agent complexant dans l'étape (1) est de (0,1 à 20):1, par exemple de 0,1:1, 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1 ou 20:1.
- [0018] De préférence, la réaction de précipitation est effectuée à une température de 50 °C à

98 °C, par exemple de 50 °C, 55 °C, 60 °C, 80 °C, 90 °C ou 98 °C.

- [0019] De préférence, de l'azote est introduit pendant la réaction de précipitation.
- [0020] De préférence, une agitation est effectuée pendant la réaction de précipitation.
- [0021] De préférence, l'agitation est effectuée à une vitesse de 200 tr/min à 500 tr/min, par exemple de 200 tr/min, 250 tr/min, 300 tr/min, 400 tr/min, 450 tr/min ou 500 tr/min.
- [0022] De préférence, un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation est de 0,12 heure à 2 heures, par exemple de 0,12 heure, 0,3 heure, 0,5 heure, 1 heure, 1,5 heure ou 2 heures.
- [0023] Selon la présente invention, le temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation est de préférence de 0,12 heure à 2 heures et la taille des particules du produit blanc de Prusse en fin de compte obtenu est ajustée par l'ajustement du temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire, de sorte que le produit blanc de Prusse est assuré d'avoir une taille des particules dans la plage de 0,8  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  et a une excellente capacité de taux de décharge et une masse volumique après compactage élevée.
- [0024] De préférence, une taille de particule des nucléus cristallins de blanc de Prusse dans l'étape (1) est de 0,3  $\mu\text{m}$  à 0,6  $\mu\text{m}$ , par exemple de 0,3  $\mu\text{m}$ , 0,35  $\mu\text{m}$ , 0,4  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$ , 0,55  $\mu\text{m}$  ou 0,6  $\mu\text{m}$ .
- [0025] De préférence, une concentration de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) est de 0,4 mol/l à 2 mol/l, par exemple de 0,4 mol/l, 0,5 mol/l, 0,8 mol/l, 1 mol/l, 1,5 mol/l ou 2 mol/l.
- [0026] De préférence, un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) est de 8 heures.
- [0027] La solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire, la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle et la solution d'agent complexant sont toutes introduites dans le réacteur rempli de la solution de ferrocyanure de sodium avec une pompe doseuse.
- [0028] De préférence, un rapport molaire de la solution de ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) est de (1 à 1,2):1, par exemple de 1:1, 1,05:1, 1,08:1, 1,1:1, 1,15:1 ou 1,2:1.
- [0029] De préférence, la réaction de vieillissement dans l'étape (3) est effectuée à une température de 30 °C à 98 °C, par exemple de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C ou 98 °C.
- [0030] De préférence, la réaction de vieillissement dure 3 heures à 24 heures, par exemple 3 heures, 5 heures, 10 heures, 15 heures, 20 heures ou 24 heures.
- [0031] De préférence, le lavage comprend un lavage à l'eau pure.

[0032] De préférence, le séchage est effectué à une température de 150 °C à 180 °C, par exemple de 150 °C, 155 °C, 160 °C, 170 °C, 175 °C ou 180 °C.

[0033] De préférence, la taille des particules du produit blanc de Prusse dans l'étape (3) est de 0,8 µm à 2 µm, par exemple de 0,8 µm, 0,85 µm, 1 µm, 1,5 µm, 1,8 µm ou 2 µm.

[0034] En tant que solution technique préférée de la présente invention, le procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de Prusse comprend les étapes suivantes consistant à :

(1) ajouter une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire ayant une concentration de 0,4 mol/l à 2 mol/l et une solution d'agent complexant ayant une concentration de 0,4 mol/l à 15 mol/l dans une solution de ferrocyanure de sodium ayant une concentration de 0,3 mol/l à 0,6 mol/l, introduire de l'azote et effectuer une réaction de précipitation à une température de 50 °C à 98 °C à une intensité d'agitation de 200 tr/min à 500 tr/min pour générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,3 µm à 0,6 µm ;

la solution d'agent complexant comprenant l'une quelconque d'une solution d'acide citrique, d'une solution d'acide maléique, d'une solution d'acides de baie de goji, d'une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique, d'une solution de citrate de sodium ou d'ammoniaque ou une combinaison d'au moins deux de celles-ci ; un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution d'agent complexant étant de (0,1 à 20):1 ; et un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation étant de 0,12 heure à 2 heures ;

(2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle ayant une concentration de 0,4 mol/l à 2 mol/l et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et

un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 8 heures ; et

un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de (1 à 1,2):1 ; et

(3) soumettre successivement la suspension épaisse à une réaction de vieillissement à une température de 30 °C à 98 °C pendant 3 heures à 24 heures, une séparation solide-liquide, un lavage à l'eau pure et un séchage à une température de 150 °C à 180 °C pour obtenir un produit blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,8 µm à 2 µm.

[0035] Par comparaison avec l'état antérieur de la technique, la présente demande a au moins les effets avantageux suivants :

(1) le procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de Prusse fourni par la présente invention permet d'ajuster la taille des particules du blanc de Prusse uniquement par le simple changement du type de la solution de sulfate de manganèse sans changement des autres conditions de réaction, ce qui est commode à mettre en œuvre, simple et réglable ; et

(2) la taille des particules du produit blanc de Prusse obtenu grâce au procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de Prusse fourni par la présente invention est de 0,8  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ , ce qui intègre la capacité de taux de décharge et la masse volumique après compactage du blanc de Prusse, a la capacité de taux de décharge meilleure que celle du blanc de Prusse de 2  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$  et a la masse volumique après compactage plus élevée que celle du blanc de Prusse de 0,5  $\mu\text{m}$ .

### **Brève description des dessins**

[0036] La [Fig.1] est une image de MEB d'un produit blanc de Prusse obtenu dans l'exemple 1.

[0037] La [Fig.2] est une image de MEB d'un produit blanc de Prusse obtenu dans l'exemple comparatif 1.

[0038] La [Fig.3] est une image de MEB d'un produit blanc de Prusse obtenu dans l'exemple comparatif 2.

### **Description détaillée**

[0039] Les solutions techniques de la présente invention vont être décrites plus en détail en référence aux dessins ci-joints et aux exemples spécifiques ci-après.

[0040] La présente invention va être davantage décrite en détail ci-dessous. Cependant, les exemples suivants sont uniquement de simples exemples de la présente invention et ne représentent ou ne limitent pas la portée de la protection des droits de la présente invention. La portée de la protection de la présente invention est subordonnée aux revendications.

### **Exemple 1**

[0041] Le présent exemple fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à :

(1) ajouter une solution de ferrocyanure de sodium ayant une concentration de 0,5 mol/l dans un réacteur, commencer à agiter, régler la vitesse d'agitation à 300 tr/min, monter la température à 60 °C, introduire de l'azote et pomper une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire ayant une concentration de 1 mol/l et une solution de citrate de sodium ayant une concentration de 2 mol/l dans le réacteur avec une pompe doseuse pour une réaction de précipitation, de façon à générer des

nucléus cristallins de blanc de Prusse ayant une taille des particules de  $0,5\ \mu\text{m}$  ;  
un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution de citrate de sodium étant de 2:1 ; et un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation étant de 1 heure ;

(2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle ayant une concentration de 1 mol/l et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 8 heures ; et

un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 1,15:1 ; et

(3) soumettre la suspension épaisse à une réaction de vieillissement à une température de  $50\ ^\circ\text{C}$  pendant 10 heures, séparer la suspension épaisse dans une centrifugeuse pour obtenir un gâteau de filtration, laver le gâteau de filtration avec de l'eau pure pour éliminer des impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis sécher le gâteau de filtration à  $160\ ^\circ\text{C}$  pour obtenir un produit blanc de Prusse.

[0042] Une image de MEB du produit blanc de Prusse obtenu dans cet exemple est montrée dans la [Fig.1] et on peut voir d'après la [Fig.1] que le produit blanc de Prusse est un bloc cubique.

## **Exemple 2**

[0043] Le présent exemple fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à :

(1) ajouter une solution de ferrocyanure de sodium ayant une concentration de  $0,5\ \text{mol/l}$  dans un réacteur, commencer à agiter, régler la vitesse d'agitation à 400 tr/min, monter la température à  $65\ ^\circ\text{C}$ , introduire de l'azote et pomper une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire ayant une concentration de  $1,5\ \text{mol/l}$  et une solution de citrate de sodium ayant une concentration de  $3\ \text{mol/l}$  dans le réacteur avec une pompe doseuse pour une réaction de précipitation, de façon à générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ayant une taille des particules de  $0,5\ \mu\text{m}$  ;

un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution de citrate de sodium étant de 2:1 ; et un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation étant de 1,2 heure ;

(2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une

solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle ayant une concentration de 1,5 mol/l et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 8 heures ; et

un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 1,15:1 ; et

(3) soumettre la suspension épaisse à une réaction de vieillissement à une température de 50 °C pendant 10 heures, séparer la suspension épaisse dans une centrifugeuse pour obtenir un gâteau de filtration, laver le gâteau de filtration avec de l'eau pure pour éliminer des impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis sécher le gâteau de filtration à 170 °C pour obtenir un produit blanc de Prusse.

### Exemple 3

[0044] Le présent exemple fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à :

(1) ajouter une solution de ferrocyanure de sodium ayant une concentration de 0,4 mol/l dans un réacteur, commencer à agiter, régler la vitesse d'agitation à 500 tr/min, monter la température à 60 °C, introduire de l'azote et pomper une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire ayant une concentration de 1,5 mol/l et une solution de citrate de sodium ayant une concentration de 4 mol/l dans le réacteur avec une pompe doseuse pour une réaction de précipitation, de façon à générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,6 µm ;

un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution de citrate de sodium étant de 2,5:1 ; et un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation étant de 0,5 heure ;

(2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle ayant une concentration de 1,5 mol/l et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et

un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 8 heures ; et

un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 1,1:1 ; et

(3) soumettre la suspension épaisse à une réaction de vieillissement à une température de 80 °C pendant 12 heures, séparer la suspension épaisse dans une centrifugeuse pour obtenir un gâteau de filtration, laver le gâteau de filtration avec de l'eau pure pour éliminer des impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis sécher le gâteau de filtration à 170 °C pour obtenir un produit blanc de Prusse.

#### **Exemple 4**

[0045] Le présent exemple fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à :

(1) ajouter une solution de ferrocyanure de sodium ayant une concentration de 0,4 mol/l dans un réacteur, commencer à agiter, régler la vitesse d'agitation à 380 tr/min, monter la température à 65 °C, introduire de l'azote et pomper une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire ayant une concentration de 0,8 mol/l et une solution de citrate de sodium ayant une concentration de 2 mol/l dans le réacteur avec une pompe doseuse pour une réaction de précipitation, de façon à générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,5 µm ;

un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution de citrate de sodium étant de 2,2:1 ; et un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation étant de 0,15 heure ;

(2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle ayant une concentration de 0,8 mol/l et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et

un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 8 heures ; et

un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 1,2:1 ; et

(3) soumettre la suspension épaisse à une réaction de vieillissement à une température de 90 °C pendant 12 heures, séparer la suspension épaisse dans une centrifugeuse pour obtenir un gâteau de filtration, laver le gâteau de filtration avec de l'eau pure pour éliminer des impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis sécher le gâteau de filtration à 170 °C pour obtenir un produit blanc de Prusse.

#### **Exemple 5**

[0046] Cet exemple fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, le procédé étant le même que celui de l'exemple 1 sauf que le temps d'ajout

de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation dans l'étape (1) était de 0,1 heure.

### **Exemple 6**

- [0047] Cet exemple fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, le procédé étant le même que celui de l'exemple 1 sauf que le temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation dans l'étape (1) était de 2,5 heures.

### **Exemple comparatif 1**

- [0048] Cet exemple comparatif fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, le procédé étant le même que celui de l'exemple 1 sauf que dans l'étape (2), la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire n'a pas été remplacée par la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle, c'est-à-dire que la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire a été utilisée pendant 8 heures.

### **Exemple comparatif 2**

- [0049] Cet exemple comparatif fournit un procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, le procédé étant le même que celui de l'exemple 1 sauf que dans l'étape (1), la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire a été remplacée par la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle, c'est-à-dire que la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle a été utilisée pendant 8 heures.
- [0050] Des images de MEB des produits blancs de Prusse obtenus dans les exemples comparatifs 1 à 2 sont montrés dans la [Fig.2] et la [Fig.3], respectivement. Comme on peut le voir d'après les figures, les formes des produits blancs de Prusse obtenus dans les exemples comparatifs 1 et 2 sont les mêmes que celle de l'exemple 1, toutes étant des blocs cubiques, et la forme du produit blanc de Prusse dans l'exemple comparatif 2 semble plus complète.
- [0051] Les tailles des particules des produits blancs de Prusse obtenus dans les exemples et exemples comparatifs ci-dessus ont été testées par un analyseur de la taille des particules par voie sèche.
- [0052] Les masses volumiques après compactage des produits blancs de Prusse ont été mesurées avec un densimètre à compactage.
- [0053] Les produits blancs de Prusse ont été transformés en demi-batteries boutons, qui ont été chargées et déchargées sous une tension de 2 V à 4 V à 0,1 C et 5 C respectivement. Les résultats sont montrés dans le tableau 1.

[Tableaux1]

| Produit blanc de Prusse | D50 ( $\mu\text{m}$ ) | Masse volumique après compactage ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Capacité de décharge spécifique à 0,1 C (mAh/g) | Capacité de décharge spécifique à 5 C (mAh/g) |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Exemple 1               | 1,0                   | 1,82                                                        | 153                                             | 94                                            |
| Exemple 2               | 0,8                   | 1,80                                                        | 153                                             | 101                                           |
| Exemple 3               | 1,3                   | 1,85                                                        | 154                                             | 89                                            |
| Exemple 4               | 1,9                   | 1,88                                                        | 152                                             | 82                                            |
| Exemple 5               | 2,1                   | 1,89                                                        | 152                                             | 78                                            |
| Exemple 6               | 0,7                   | 1,78                                                        | 153                                             | 104                                           |
| Exemple comparatif 1    | 0,5                   | 1,75                                                        | 154                                             | 107                                           |
| Exemple comparatif 2    | 2,3                   | 1,91                                                        | 153                                             | 69                                            |

[0054] On peut voir d'après le tableau 1 que :

(1) On peut voir globalement d'après les exemples 1 à 4 que le procédé pour l'ajustement de la taille des particules de blanc de Prusse fourni par la présente invention obtient le blanc de Prusse ayant la taille des particules de 0,8  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  par basculement entre le sulfate de manganèse de qualité alimentaire et le sulfate de manganèse de qualité industrielle et que le blanc de Prusse ayant différentes tailles des particules dans les exemples 1 à 4 a presque la même capacité de décharge spécifique à 0,1 C, mais que, au fur et à mesure que la taille des particules augmente, la capacité de décharge spécifique à 5 C diminue et la masse volumique après compactage augmente. Par conséquent, le produit blanc de Prusse obtenu par le procédé divulgué par la présente invention peut prendre en considération à la fois la masse volumique après compactage et la capacité de taux de décharge dans une certaine mesure.

(2) Par la combinaison de l'exemple 1 avec les exemples 5 à 6, on peut voir que du fait que le temps d'ajout du sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'exemple 5 est plus court, la taille des particules du blanc de Prusse est plus grande, celle-ci étant de 2,1  $\mu\text{m}$ , et la masse volumique après compactage de celui-ci est plus élevée que celle de l'exemple 1, mais la capacité de taux de décharge de celui-ci est moins bonne que celle de l'exemple 1. En raison du plus long temps d'ajout du sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'exemple 6, la taille des particules du blanc de Prusse obtenu est plus petite, celle-ci étant de 0,7  $\mu\text{m}$ , la capacité de taux de

décharge de celui-ci est meilleure que celle de l'exemple 1, mais la masse volumique après compactage de celui-ci est plus faible que celle de l'exemple 1. Par conséquent, dans la présente invention, par la limitation du temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans une plage spécifique pendant la réaction de précipitation, les produits blancs de Prusse ayant une taille des particules de  $0,8\ \mu\text{m}$  à  $2\ \mu\text{m}$  peuvent être obtenus, ceux-ci ayant une excellente capacité de taux de décharge et une masse volumique après compactage élevée.

(3) On peut voir globalement d'après l'exemple 1 et les exemples comparatifs 1 à 2 que, dans l'exemple comparatif 1, étant donné que seul le sulfate de manganèse de qualité alimentaire est utilisé pour la réaction de précipitation, la taille des particules du blanc de Prusse obtenu n'est que de  $0,5\ \mu\text{m}$ , la capacité de décharge spécifique à  $0,1\ \text{C}$  est de  $154\ \text{mAh/g}$  et la capacité de décharge spécifique à  $5\ \text{C}$  est de  $107\ \text{mAh/g}$ , la capacité de taux de décharge est bonne, mais la masse volumique à l'état compact est considérablement réduite, celle-ci n'étant que de  $1,75\ \text{g/cm}^3$ . Dans l'exemple comparatif 2, étant donné que seul le sulfate de manganèse de qualité industrielle est utilisé pour la réaction de précipitation, la taille des particules du blanc de Prusse obtenu est de  $2,3\ \mu\text{m}$ , la masse volumique après compactage est élevée, celle-ci étant de  $1,91\ \text{g/cm}^3$ , mais la capacité de décharge spécifique à  $5\ \text{C}$  est fortement réduite, à  $69\ \text{mAh/g}$ , et la capacité de taux de décharge est médiocre. Par conséquent, dans la présente invention, la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire et la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle sont utilisées successivement pour effectuer la réaction de précipitation avec la solution de ferrocyanure de sodium, ce qui permet d'obtenir le blanc de Prusse ayant une taille des particules spécifique et amène le blanc de Prusse à associer une excellente capacité de taux de décharge et une masse volumique après compactage élevée.

[0055] Le demandeur déclare que les descriptions qui précèdent ne sont que des exemples spécifiques de la présente invention, mais que la portée de la protection de la présente invention n'y est pas limitée. Tout homme du métier peut facilement faire des changements ou substitutions dans les limites du cadre technique de la présente invention et tous les changements ou substitutions doivent être couverts par la portée de la protection de la présente invention.

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé pour l'ajustement d'une taille des particules de blanc de Prusse, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- (1) ajouter une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire et une solution d'agent complexant dans une solution de ferrocyanure de sodium pour une réaction de précipitation pour générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ;
  - (2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par une solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et
  - (3) soumettre successivement la suspension épaisse à une réaction de vieillissement, une séparation solide-liquide, un lavage et un séchage pour obtenir un produit blanc de Prusse ayant une taille des particules spécifique.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel dans l'étape S1, la solution d'agent complexant comprend l'une quelconque d'une solution d'acide citrique, d'une solution d'acide maléique, d'une solution d'acides de baie de goji, d'une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique, d'une solution de citrate de sodium ou d'ammoniaque ou une combinaison d'au moins deux de celles-ci.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel une concentration de la solution de ferrocyanure de sodium dans l'étape (1) est de 0,3 mol/l à 0,6 mol/l ;
- de préférence, une concentration de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire est de 0,4 mol/l à 2 mol/l ; et
- de préférence, une concentration de la solution d'agent complexant est de 0,4 mol/l à 15 mol/l.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution d'agent complexant dans l'étape (1) est de (0,1 à 20):1 ;
- de préférence, la réaction de précipitation est effectuée à une température de 50 °C à 98 °C ;
- de préférence, de l'azote est introduit pendant la réaction de précipitation ;

de préférence, une agitation est effectuée pendant la réaction de précipitation ;

de préférence, l'agitation est effectuée à une vitesse de 200 tr/min à 500 tr/min ; et

de préférence, un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation est de 0,12 heure à 2 heures.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel une taille des particules des nucléus cristallins de blanc de Prusse dans l'étape (1) est de 0,3  $\mu\text{m}$  à 0,6  $\mu\text{m}$ .

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel une concentration de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) est de 0,4 mol/l à 2 mol/l.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) est de 8 heures ; et  
de préférence, un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) est de (1 à 1,2):1.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la réaction de vieillissement est effectuée à une température de 30 °C à 98 °C ;  
de préférence, la réaction de vieillissement dure 3 heures à 24 heures ;  
de préférence, le lavage comprend un lavage à l'eau pure ; et  
de préférence, le séchage est effectué à une température de 150 °C à 180 °C.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la taille des particules du produit blanc de Prusse dans l'étape (3) est de 0,8  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ .

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant les étapes suivantes consistant à :  
(1) ajouter une solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire ayant une concentration de 0,4 mol/l à 2 mol/l et une solution d'agent complexant ayant une concentration de 0,4 mol/l à 15 mol/l dans une solution de ferrocyanure de sodium ayant une concentration de 0,3 mol/l à 0,6 mol/l, introduire de l'azote et effectuer une réaction de préci-

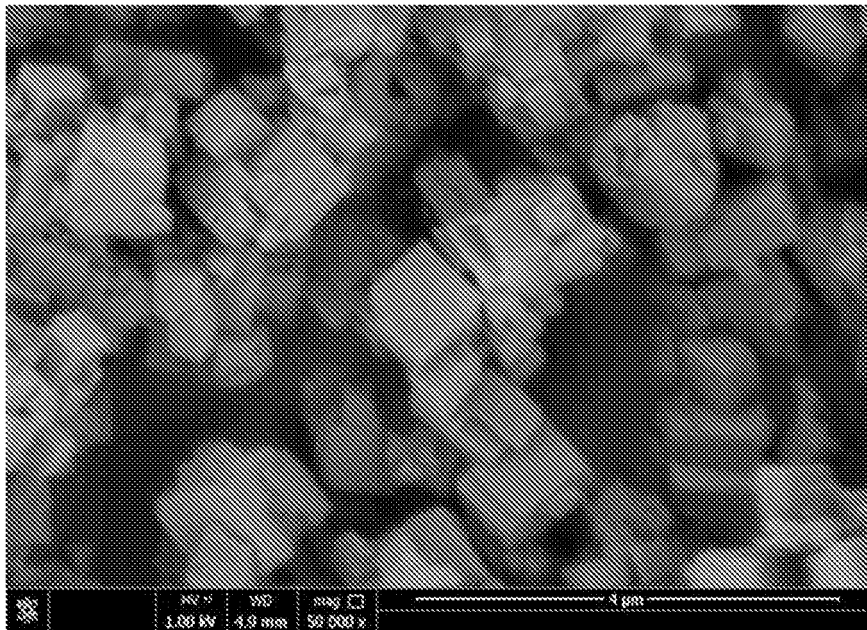
pitiation à une température de 50 °C à 98 °C à une intensité d'agitation de 200 tr/min à 500 tr/min pour générer des nucléus cristallins de blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,3 µm à 0,6 µm ;

la solution d'agent complexant comprenant l'une quelconque d'une solution d'acide citrique, d'une solution d'acide maléique, d'une solution d'acides de baie de goji, d'une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique, d'une solution de citrate de sodium ou d'ammoniaque ou une combinaison d'au moins deux de celles-ci ; un rapport molaire de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire à la solution d'agent complexant étant de (0,1 à 20):1 ; et un temps d'ajout de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire pendant la réaction de précipitation étant de 0,12 heure à 2 heures ;

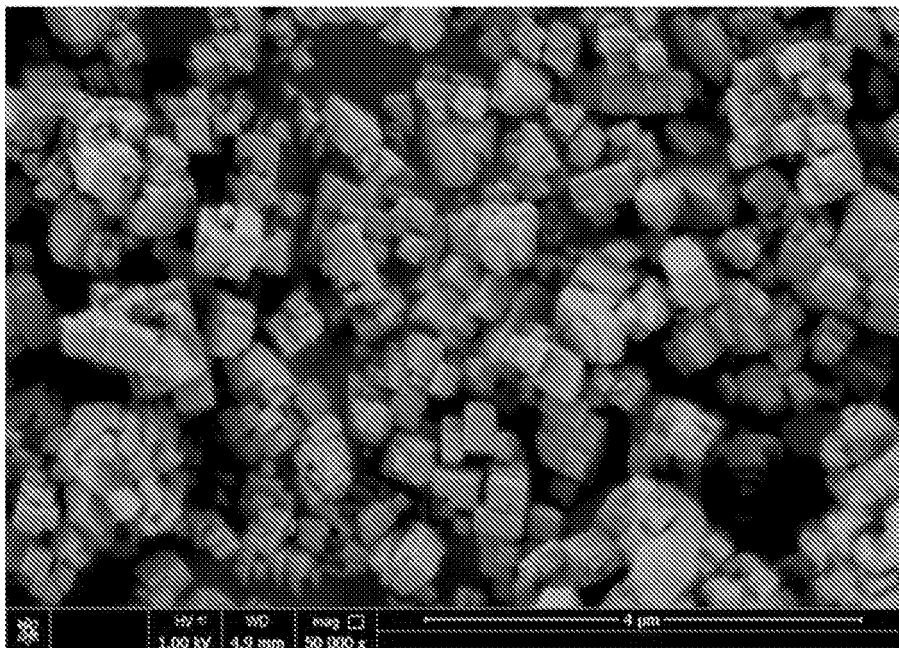
(2) remplacer la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire par la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle ayant une concentration de 0,4 mol/l à 2 mol/l et garder les autres conditions inchangées, de sorte que les germes cristallins de blanc de Prusse grossissent en continu pour obtenir une suspension épaisse ; et un temps d'ajout total de la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et de la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de 8 heures ; et un rapport molaire du ferrocyanure de sodium à la solution de sulfate de manganèse de qualité alimentaire dans l'étape (1) et à la solution de sulfate de manganèse de qualité industrielle dans l'étape (2) étant de (1 à 1,2):1 ; et

(3) soumettre successivement la suspension épaisse à une réaction de vieillissement à une température de 30 °C à 98 °C pendant 3 heures à 24 heures, une séparation solide-liquide, un lavage à l'eau pure et un séchage à une température de 150 °C à 180 °C pour obtenir un produit blanc de Prusse ayant une taille des particules de 0,8 µm à 2 µm.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

