

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 138 970

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

②1 N° d'enregistrement national :

23 08765

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 4/139** (2023.01), **H 01 M 4/583**, 10/054,
C 01 B 32/05

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.08.23.

③0 Priorité : 18.08.22 CN 202210993705.2.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.02.24 Bulletin 24/08.

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 de droits chinois —
CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY
CO., LTD. Société de droits chinois — CN.

⑦2 Inventeur(s) : ZHANG Miao, RUAN Dingshan, LI
Changdong, MAO Linlin et ZHENG Shuang.

⑦3 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droits chinois,
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. Société de droits chinois.

⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤4 Matériau carboné, son procédé de préparation, et batterie au sodium-ion.

⑤7 Il est divulgué un matériau carboné, un procédé pour
sa préparation, et une batterie au sodium-ion. Le procédé
comprend les étapes suivantes : (1) soumission d'une partie
d'un précurseur de matériau carboné à un traitement de car-
bonisation pour obtenir un matériau en carbone; et (2) mé-
lange et frittage du matériau en carbone et de la partie
restante du précurseur de matériau carboné pour que soit
obtenu le matériau carboné. Dans la présente demande, en
fonction de la caractéristique du précurseur de matériau car-
boné dont la conductivité thermique peut être significative-
ment améliorée après un traitement de carbonisation à
température élevée, une partie du précurseur de matériau
carboné est pré-fritée pour que soit obtenu un matériau en
carbone, et le matériau en carbone est uniformément mé-
langé à un précurseur de matériau carboné et fritté pour pré-
parer le produit fini en matériau carboné final. L'uniformité
des performances du matériau carboné préparé par le pro-
cédé ci-dessus est visiblement améliorée, et la différence de
performances est petite en différentes régions de la cizette.

FR 3 138 970 - A1



Description

Titre de l'invention : Matériau carboné, son procédé de préparation, et batterie au sodium-ion

Domaine technique

[0001] La présente demande concerne le domaine technique des batteries au sodium-ion, et concerne un matériau carboné, un procédé pour sa préparation, et une batterie au sodium-ion.

Arrière-plan

[0002] Les concepts des batteries au sodium-ion et des batteries au lithium-ion ont été tous deux proposés dans les années 1970 à 1980. Toutefois, avec la commercialisation des batteries au lithium-ion en 1990, la recherche sur les batteries au sodium-ion est restée pratiquement au point mort jusqu'à la fin du 20ème siècle. L'une des raisons entravant le développement des batteries au sodium-ion est le manque de matériaux d'électrode négative convenables. Récemment, du fait de l'augmentation permanente du prix du lithium, la recherche sur les batteries au sodium-ion attire de nouveau l'attention. Divers matériaux d'électrode négative, y compris des alliages, des matériaux organiques et des matériaux carbonés, sont considérés avoir une application potentielle dans les batteries au sodium-ion. Parmi ceux-ci, un matériau en carbone dur est considéré être le matériau d'électrode négative le plus prometteur pour les batteries au sodium-ion du fait de sa capacité élevée de stockage du sodium, de son potentiel de fonctionnement approprié, de son excellente stabilité aux cycles et de ses réserves abondantes.

[0003] A l'heure actuelle, les précurseurs pour préparer des matériaux en carbone dur comprennent principalement les matériaux de biomasse, tels que l'amidon de maïs, les coquilles de noix de coco, le bois, etc. ; les matériaux polymères organiques, tels que la résine phénolique, le polyéthylène, la polyaniline, etc. ; les matériaux minéraux, tels que l'acide humique, la lignite, etc. Afin que soit obtenue une excellente performance de stockage du sodium des matériaux en carbone dur, les précurseurs de carbone dur requièrent différents processus de frittage pour un traitement de frittage en fonction de leurs structures moléculaires. La plupart des précurseurs de carbone dur ont une médiocre conductivité thermique, qui conduit à de fortes différences de performances dans les échantillons frittés en différentes régions d'une même cizette. Par l'addition d'un milieu de conductivité thermique ayant une excellente conductivité thermique dans les précurseurs de carbone dur durant le traitement thermique, l'uniformité de chauffage des précurseurs de carbone dur peut être efficacement améliorée, mais il y a un risque d'introduction d'une phase d'impuretés. Par ailleurs, la plupart des pré-

curseurs de carbone dur sont des poudres de polymères organiques, et donc le four rotatif, qui peut améliorer l'uniformité de chauffage, ne convient pas pour la préparation des matériaux en carbone dur à cause d'un risque d'explosion de poussière.

[0004] Il est par conséquent important de développer un procédé de frittage pour améliorer l'uniformité de frittage afin d'améliorer la qualité des matériaux carbonés.

Résumé

[0005] La présente demande vise à mettre à disposition un matériau carboné, un procédé pour sa préparation, et une batterie au sodium-ion. Le procédé de la présente demande peut améliorer l'uniformité de frittage du matériau carboné, a une large applicabilité, et a une signification pratique pour améliorer le traitement d'un matériau carboné.

[0006] La présente demande adopte les solutions techniques ci-dessous.

Dans un premier aspect, la présente demande met à disposition un procédé pour préparer un matériau carboné, et le procédé comprend les étapes suivantes :

(1) soumission d'une partie d'un précurseur de matériau carboné à un traitement de carbonisation pour obtenir un matériau en carbone ; et

(2) mélange et frittage du matériau en carbone et de la partie restante du précurseur de matériau carboné pour que soit obtenu le matériau carboné.

[0007] Dans la présente demande, durant le traitement de carbonisation dans l'étape (2) et le procédé de frittage dans l'étape (4), les matériaux doivent être placés dans une cazette, et le type spécifique de la cazette n'est pas limité dans la présente demande, en incluant, mais sans s'y limiter, une cazette en graphite ou une cazette en corindon.

[0008] Dans la présente demande, en fonction de la caractéristique du précurseur de matériau carboné dont la conductivité thermique peut être significativement améliorée après un traitement de carbonisation à température élevée, une partie du précurseur de matériau carboné est pré-frittée pour que soit obtenu un matériau en carbone, et le matériau en carbone est uniformément mélangé à un précurseur de matériau carboné et fritté pour préparer le produit fini en matériau carboné final. L'uniformité des performances du matériau carboné préparé par le procédé ci-dessus est visiblement améliorée, et la différence de performances est petite en différentes régions de la cazette.

[0009] Dans la présente demande, le matériau carboné peut être un matériau en carbone dur, et quand il est utilisé en tant que matériau d'électrode négative d'une batterie au sodium-ion, le matériau en carbone dur préparé par le procédé peut remarquablement améliorer la capacité de décharge spécifique et le rendement faradique initial.

[0010] Des solutions techniques préférées de la présente demande sont décrites ci-dessous, sans toutefois limiter les solutions techniques apportées par la présente demande. Les objets techniques et effets avantageux de la présente demande peuvent être mieux atteints et réalisés par les solutions techniques préférées qui suivent.

- [0011] De préférence, le précurseur de matériau carboné comprend au moins l'un parmi l'amidon de maïs, les coquilles de noix de coco, la résine phénolique, le polyéthylène, l'acide humique, et la lignite.
- [0012] De préférence, le précurseur de matériau carboné fait 300 à 500 mesh, par exemple 300 mesh, 325 mesh, 400 mesh ou 500 mesh, etc.
- [0013] De préférence, le précurseur de matériau carboné est soumis à un prétraitement avant utilisation, lequel prétraitement comprend : la mise en œuvre d'un lavage à l'acide au moyen d'une solution acide mixte d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique.
- [0014] De préférence, l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont indépendamment une concentration de 0,5 à 1 mol/l, telle que 0,5 mol/l, 0,6 mol/l, 0,8 mol/l, 0,9 mol/l ou 1 mol/l, etc., où, par "indépendamment", on entend que les concentrations d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique peuvent être identiques ou différentes.
- [0015] De préférence, l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont un rapport en volume de (1-2)/(1-2), tel que 1/1, 1,5/1, 2/1, 1/1,5 ou 1/2, etc.
- [0016] De préférence, le prétraitement est suivi d'un lavage, d'une séparation et d'un séchage. Dans la présente demande, les opérations spécifiques de lavage et de séparation ne sont pas limitées, et il peut s'agir par exemple d'une filtration avec aspiration et d'un lavage jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre.
- [0017] Dans la présente demande, le procédé de séchage n'est pas limité, et il peut s'agir par exemple d'un séchage dans un four ; le séchage a de préférence une température de 60 à 80°C, telle que 60°C, 65°C, 70°C, 72°C, 75°C, 78°C ou 80°C, etc., et le temps de séchage est de préférence de 12 à 24 h, tel que 12 h, 14 h, 15 h, 18 h, 20 h, 21 h, 23 h ou 24 h, etc.
- [0018] Les impuretés dans le précurseur de matériau carboné contenant des impuretés peuvent être éliminées par le prétraitement, et l'homme du métier peut déterminer si le prétraitement du précurseur de matériau carboné est nécessaire.
- [0019] En tant que solution technique préférée du procédé de la présente demande, le traitement de carbonisation dans l'étape (1) est réalisé sous une couverture de gaz protecteur, et le gaz protecteur est au moins l'un choisi parmi l'azote, l'argon et l'hélium.
- [0020] De préférence, dans l'étape (1), le traitement de carbonisation comprend un frittage à basse température et une carbonisation à température élevée. Le frittage à basse température avant la carbonisation à température élevée est effectué principalement pour faciliter la réaction complète de certains composants volatils, et ainsi des micropores peuvent être formés à l'intérieur du matériau pour le stockage d'ions sodium. Si la carbonisation à température élevée est effectuée directement, le nombre des micropores obtenus sera relativement petit, et donc la capacité sera relativement faible.
- [0021] De préférence, dans l'étape (1), le frittage à basse température a une température de

maintien de la chaleur de 200 à 600°C, telle que 200°C, 240°C, 280°C, 300°C, 325°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, etc. ; le temps de maintien de la chaleur est de 3 à 6 h, tel que 3 h, 3,5 h, 4 h, 4,5 h, 6 h, 5,5 h, 6 h, etc.

- [0022] De préférence, dans l'étape (1), le frittage à basse température a une vitesse de montée en température de 3 à 5°C/min jusqu'à sa température de maintien de la chaleur, telle que 3°C/min, 4°C/min ou 5°C/min, etc.
- [0023] De préférence, dans l'étape (1), la carbonisation à température élevée a une température de maintien de la chaleur de 1200 à 1600°C, telle que 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C ou 1600°C, etc. ; le temps de maintien de la chaleur est de 1 à 3 h, tel que 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h ou 3 h, etc.
- [0024] De préférence, dans l'étape (1), la vitesse de montée en température est de 5 à 10°C/min dans le procédé de chauffage, de la température de maintien de la chaleur du frittage à basse température à la température de maintien de la chaleur de la carbonisation à température élevée, telle que 5°C/min, 6°C/min, 7°C/min, 8°C/min, 9°C/min ou 10°C/min, etc.
- [0025] De préférence, la concentration d'oxygène est inférieure à 200 ppm dans un procédé de maintien de la chaleur du traitement de carbonisation dans l'étape (1), telle que 180 ppm, 160 ppm, 150 ppm, 120 ppm, 100 ppm, 80 ppm ou 50 ppm, etc.
- [0026] L'homme du métier doit comprendre que le traitement de carbonisation dans l'étape (1) comprend en outre une étape de refroidissement après le maintien de la chaleur, généralement un refroidissement jusqu'à la température ambiante.
- [0027] En tant qu'autre solution technique préférée du procédé de la présente demande, une étape (1') de raffinage est effectuée après l'étape de traitement de carbonisation dans l'étape (1).
- [0028] De préférence, quand le matériau en carbone obtenu par le traitement de carbonisation dans l'étape (1) est un agglomérat, une étape de concassage est requise avant le raffinage dans l'étape (1').
- [0029] De préférence, dans l'étape (1'), le raffinage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre satisfasse à l'exigence que la Dv50 soit de 3 à 6 µm, telle que 3 µm, 3,5 µm, 3,8 µm, 4 µm, 4,5 µm, 5 µm, 5,5 µm ou 6 µm, etc. ; la Dv10 soit de 1 à 4 µm, telle que 1 µm, 1,5 µm, 2 µm, 2,5 µm, 3 µm, 3,5 µm, 3,8 µm ou 4 µm, etc. ; la Dv99 soit de 10 à 15 µm, telle que 10 µm, 11 µm, 11,5 µm, 12 µm, 13 µm, 13,5 µm, 14 µm ou 15 µm, etc. Le raffinage de la poudre est avantageux pour la préparation subséquente de feuilles d'électrode de batterie, en permettant de conférer à la bouillie de batterie une viscosité et une finesse appropriées.
- [0030] De préférence, dans l'étape (1'), le concassage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre soit inférieure à 2 mm, telle que 1,8 mm, 1,7 mm, 1,5 mm, 1,4 mm, 1,3 mm, 1,2 mm, 1,1 mm, 1 mm, 0,9 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,4 mm, 0,3 mm ou

0,2 mm, etc.

- [0031] Dans l'étape (1') de la présente demande, l'équipement utilisé pour le concassage et le raffinage n'est pas limité. L'équipement utilisé pour le concassage peut être par exemple l'un ou une combinaison d'un concasseur à mâchoires et d'un contre-cylindre. L'équipement utilisé pour le raffinage peut être par exemple un broyeur à circulation de gaz.
- [0032] Dans un exemple, le concassage dans l'étape (1') est effectué en deux étapes : un premier concassage du matériau utilisant un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 10 mm (telle que 9,5 mm, 9 mm, 8,5 mm, 8 mm, 7 mm, 6,5 mm, 6 mm, 5,5 mm, 5 mm, 4 mm, 3,5 mm, 3 mm ou 2,5 mm, etc.) et ensuite un concassage du matériau utilisant un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm.
- [0033] En tant qu'autre solution technique préférée du procédé de la présente demande, dans l'étape (2), le matériau en carbone et la partie restante du précurseur de matériau carboné ont un rapport en masse de 1/1 à 1/3,5, tel que 1/1, 1/1,5, 1/2, 1/2,5 ou 1/3, etc., et de préférence de 1/2,5 à 1/3,5. Si trop peu de matériau en carbone est ajouté, l'uniformité de la température sera médiocre, et l'effet d'une uniformité de frittage améliorée sera réduit ; si trop de matériau en carbone est ajouté, les coûts de traitement vont augmenter.
- [0034] De préférence, dans l'étape (2), le mélange est effectué au moyen d'un mélangeur à tambour inverseur et a un temps de mélange de 1 à 5 min, tel que 1 min, 2 min, 3 min, 4 min ou 5 min, etc.
- [0035] De préférence, le frittage dans l'étape (2) est effectué sous une couverture de gaz protecteur, et le gaz protecteur est au moins l'un choisi parmi l'azote, l'argon et l'hélium.
- [0036] De préférence, dans l'étape (2), le frittage comprend un frittage à basse température et un frittage à température élevée. Le frittage à basse température avant le frittage à température élevée est effectué principalement pour faciliter la réaction complète de certains composants volatils, et ainsi des micropores peuvent être formés à l'intérieur du matériau pour le stockage d'ions sodium. Si le frittage à température élevée est effectué directement, le nombre des micropores obtenus sera relativement petit, et donc la capacité sera relativement faible.
- [0037] De préférence, dans l'étape (2), le frittage à basse température a une température de maintien de la chaleur de 200 à 600°C, telle que 200°C, 240°C, 280°C, 300°C, 325°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ou 600°C, etc. ; le temps de maintien de la chaleur est de 3 à 6 h, tel que 3 h, 3,5 h, 4 h, 4,5 h, 5 h, 5,5 h ou 6 h, etc.
- [0038] De préférence, dans l'étape (2), le frittage à basse température a une vitesse de montée en température de 3 à 5°C/min jusqu'à sa température de maintien de la

chaleur, telle que 3°C/min, 4°C/min ou 5°C/min, etc.

- [0039] De préférence, dans l'étape (2), le frittage à température élevée a une température de maintien de la chaleur de 1200 à 1600°C, telle que 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C ou 1600°C, etc. ; le temps de maintien de la chaleur est de 1 à 3 h, tel que 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h ou 3 h, etc.
- [0040] De préférence, dans l'étape (2), la vitesse de montée en température est de 5 à 10°C/min dans le procédé de chauffage, de la température de maintien de la chaleur du frittage à basse température à la température de maintien de la chaleur du frittage à température élevée, telle que 5°C/min, 6°C/min, 7°C/min, 8°C/min, 9°C/min ou 10°C/min, etc.
- [0041] De préférence, la concentration d'oxygène est inférieure à 200 ppm dans un procédé de maintien de la chaleur du frittage dans l'étape (2), telle que 180 ppm, 160 ppm, 150 ppm, 120 ppm, 100 ppm, 80 ppm ou 50 ppm, etc.
- [0042] De préférence, le système de frittage de l'étape (2) est le même que le système de frittage du traitement de carbonisation de l'étape (1), et le système de frittage inclut la température de maintien de la chaleur, la vitesse de montée en température et le temps de maintien de la chaleur dans chaque étage.
- [0043] L'homme du métier doit comprendre que le frittage dans l'étape (2) comprend en outre une étape de refroidissement après le maintien de la chaleur, généralement un refroidissement jusqu'à la température ambiante.
- [0044] En tant qu'autre solution technique préférée du procédé de la présente demande, l'étape (2') est effectuée après le frittage dans l'étape (2) : un raffinage.
- [0045] De préférence, quand le matériau carboné obtenu par le frittage dans l'étape (2) est un agglomérat, une étape de concassage est requise avant le raffinage dans l'étape (2').
- [0046] De préférence, dans l'étape (2'), le raffinage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre satisfasse à l'exigence que la Dv50 soit de 3 à 6 µm, telle que 3 µm, 3,5 µm, 3,8 µm, 4 µm, 4,5 µm, 5 µm, 5,5 µm ou 6 µm, etc. ; la Dv10 soit de 1 à 4 µm, telle que 1 µm, 1,5 µm, 2 µm, 2,5 µm, 3 µm, 3,5 µm, 3,8 µm ou 4 µm, etc. ; la Dv99 soit de 10 à 15 µm, telle que 10 µm, 11 µm, 11,5 µm, 12 µm, 13 µm, 13,5 µm, 14 µm ou 15 µm, etc.
- [0047] De préférence, dans l'étape (2'), le concassage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre soit inférieure à 2 mm, telle que 1,8 mm, 1,7 mm, 1,5 mm, 1,4 mm, 1,3 mm, 1,2 mm, 1,1 mm, 1 mm, 0,9 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,4 mm, 0,3 mm ou 0,2 mm, etc.
- [0048] Dans l'étape (2') de la présente demande, l'équipement utilisé pour le concassage et le raffinage n'est pas limité. L'équipement utilisé pour le concassage peut être par exemple l'un ou une combinaison d'un concasseur à mâchoires et d'un contre-cylindre. L'équipement utilisé pour le raffinage peut être par exemple un broyeur à circulation de

gaz.

[0049] Dans un exemple, le concassage dans l'étape (2') est effectué en deux étapes : un premier concassage du matériau utilisant un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 10 mm (telle que 9,5 mm, 9 mm, 8,5 mm, 8 mm, 7 mm, 6,5 mm, 6 mm, 5,5 mm, 5 mm, 4 mm, 3,5 mm, 3 mm ou 2,5 mm, etc.) et ensuite un concassage du matériau utilisant un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm.

[0050] En tant qu'autre solution technique préférée du procédé de la présente demande, le procédé comprend les étapes suivantes :

(1) addition d'un précurseur de carbone dur de 300 à 500 mesh dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffage du précurseur de carbone dur à 200-600°C à 3-5°C/min et maintien de la température pendant 3 à 6 h, puis chauffage du précurseur de carbone dur à 1200-1600°C à 5-10°C/min et maintien de la température pendant 1 à 3 h, et retour à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) concassage du carbone de frittage primaire aggloméré au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 10 mm, puis concassage du carbone de frittage primaire au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm, et finalement traitement du carbone de frittage primaire au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 3 à 6 μm , une Dv_{10} de 1 à 4 μm et une Dv_{99} de 10 à 15 μm ;

(3) mélange de la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) avec un précurseur de carbone dur de 300-500 mesh en un rapport en masse de 1/1 à 1/3,5 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) addition du mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffage du mélange à 200-600°C à 3-5°C/min et maintien de la température pendant 3 à 6 h, puis chauffage du mélange à 1200-1600°C à 5-10°C/min et maintien de la température pendant 1 à 3 h, et retour à la température ambiante pour obtenir un produit fini en carbone dur ; et

(5) concassage du produit fini en carbone dur aggloméré au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 10 mm, puis concassage du produit fini en carbone dur au moyen d'un concasseur à deux rouleaux jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm, et finalement traitement du produit fini en carbone dur au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 3 à 6 μm , une Dv_{10} de 1 à 4 μm et une Dv_{99} de 10 à 15 μm .

[0051] Dans un deuxième aspect, la présente demande met à disposition un matériau carboné préparé par le procédé selon le premier aspect.

[0052] Dans un troisième aspect, la présente demande met à disposition une batterie au

sodium-ion, et une électrode négative de la batterie au sodium-ion comprend le matériau carboné selon le deuxième aspect.

[0053] Comparée à la technique antérieure, la présente demande a l'effet avantageux suivant.

[0054] Dans la présente demande, en fonction de la caractéristique du précurseur de matériau carboné dont la conductivité thermique peut être significativement améliorée après un traitement de carbonisation à température élevée, une partie du précurseur de matériau carboné est pré-frittée pour obtenir un matériau en carbone, et le matériau en carbone est uniformément mélangé à un précurseur de matériau carboné et fritté pour préparer le produit fini en matériau carboné final. L'uniformité des performances du matériau carboné préparé par le procédé ci-dessus est visiblement améliorée, et la différence de performances est petite en différentes régions de la cizette.

[0055] Quand il est utilisé en tant que matériau d'électrode négative d'une batterie au sodium-ion, le matériau en carbone dur préparé par le procédé de la présente demande peut remarquablement améliorer la capacité de décharge spécifique et le rendement faradique initial.

Brève description des dessins

[0056] [Fig.1] La [Fig.1] est un diagramme schématique du frittage dans l'étape (4) de l'Exemple 1.

[0057] [Fig.2] La [Fig.2] est un diagramme schématique de régions d'une cizette dans un exemple de la présente demande, où H représente la hauteur, W représente la largeur, et L représente la longueur.

Description détaillée

[0058] Les solutions techniques de la présente demande sont davantage décrites ci-dessous par le biais de modes de réalisation spécifiques et en utilisant les dessins joints.

Exemple 1

[0059] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs précurseur de carbone dur de 300 mesh est introduit dans une cizette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour obtenir un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec un amidon de maïs précurseur de carbone dur de 300 mesh en un rapport en masse de 1/1 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour obtenir un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 2

[0060] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs précurseur de carbone dur de 300 mesh est introduit dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec un amidon de maïs de 300 mesh en un rapport en masse de 1/2 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour obtenir un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 3

[0061] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs précurseur de carbone dur de 300 mesh est introduit dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec un amidon de maïs de 300 mesh à un rapport en masse de 1/3 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 4

[0062] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) une poudre de coquilles de noix de coco de 300 mesh est ajoutée à une solution mixte d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique pour un lavage à l'acide, dans laquelle l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont tous deux une concentration de 1 mol/l et un rapport en volume de 1/1 et, après le lavage à l'acide, le produit est lavé par filtration avec aspiration jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre, et ensuite séché dans un four à 80°C pendant 12 h ;

(2) la poudre de coquilles de noix de coco obtenue dans l'étape (1) est introduite dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffée à

300°C à 3°C/min et maintenue à 300°C pendant 4 h, puis chauffée à 1500°C à 5°C/min et maintenue à 1500°C pendant 2 h, et ramenée à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(3) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(4) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (3) est mélangée avec la poudre de coquilles de noix de coco obtenue dans l'étape (1) en un rapport en masse de 1/3 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(5) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (4) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 300°C à 3°C/min et maintenu à 300°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(6) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 5

[0063] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) une poudre de résine phénolique de 300 mesh est introduite dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffée à 400°C à 3°C/min et maintenue à 400°C pendant 4 h, puis chauffée à 1500°C à 5°C/min et maintenue à 1500°C pendant 2 h, et ramenée à la température ambiante pour obtenir un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec une poudre de résine phénolique de 300 mesh en un rapport en masse de 1/3 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans

un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 400°C à 3°C/min et maintenu à 400°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 6

[0064] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) une poudre de polyéthylène de 300 mesh est introduite dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffée à 400°C à 3°C/min et maintenue à 400°C pendant 4 h, puis chauffée à 1500°C à 5°C/min et maintenue à 1500°C pendant 2 h, et ramenée à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec une poudre de polyéthylène de 300 mesh en un rapport en masse de 1/3 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 400°C à 3°C/min et maintenu à 400°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 7

[0065] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative

en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

- (1) une poudre d'acide humique de 300 mesh est ajoutée à une solution mixte d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique pour un lavage à l'acide, dans laquelle l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont tous deux une concentration de 1 mol/l et un rapport en volume de 1/1 et, après le lavage à l'acide, le produit est lavé par filtration avec aspiration jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre, et ensuite séché dans un four à 80°C pendant 12 h ;
- (2) la poudre d'acide humique obtenue dans l'étape (1) est introduite dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffée à 300°C à 3°C/min et maintenue à 300°C pendant 4 h, puis chauffée à 1500°C à 5°C/min et maintenue à 1500°C pendant 2 h, et ramenée à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;
- (3) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;
- (4) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (3) est mélangée avec la poudre d'acide humique obtenue dans l'étape (1) en un rapport en masse de 1/3 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;
- (5) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (4) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 300°C à 3°C/min et maintenu à 300°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et
- (6) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 8

[0066] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

- (1) une poudre de lignite de 300 mesh est ajoutée à une solution mixte d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique pour un lavage à l'acide, dans laquelle l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont tous deux une concentration de 1 mol/l et, après le lavage à l'acide, le produit est lavé par filtration avec aspiration jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre, et ensuite séché dans un four à 80°C pendant 12 h ;

(2) la poudre de lignite obtenue dans l'étape (1) est introduite dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffée à 300°C à 3°C/min et maintenue à 300°C pendant 4 h, puis chauffée à 1500°C à 5°C/min et maintenue à 1500°C pendant 2 h, et ramenée à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(3) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(4) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (3) est mélangée avec la poudre de lignite obtenue dans l'étape (1) en un rapport en masse de 1/3 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(5) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (4) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 300°C à 3°C/min et maintenu à 300°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(6) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 9

[0067] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs de 400 mesh est introduit dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 260°C à 4°C/min et maintenu à 260°C pendant 6 h, puis chauffé à 1400°C à 8°C/min et maintenu à 1400°C pendant 3 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 6 μm , une Dv_{10} de 3 μm et une Dv_{99} de 12,5 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec un amidon de maïs de 400 mesh en un rapport en masse de 1/3 pendant 5 min

dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 350°C à 3°C/min et maintenu à 350°C pendant 5 h, puis chauffé à 1450°C à 10°C/min et maintenu à 1450°C pendant 2,5 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 6 μm , une Dv_{10} de 3 μm et une Dv_{99} de 12,5 μm .

Exemple 10

[0068] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs de 300 mesh est introduit dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec un amidon de maïs de 300 mesh en un rapport en masse de 1/4 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est introduit dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple 11

[0069] Cet exemple présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs de 300 mesh est introduit dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le carbone de frittage primaire aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv50 de 5 µm, une Dv10 de 2 µm et une Dv99 de 12 µm ;

(3) la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) est mélangée avec un amidon de maïs de 300 mesh en un rapport en masse de 1/5 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) dans un four de frittage sous couverture d'azote, le mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) est chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone dur ; et

(5) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv50 de 5 µm, une Dv10 de 2 µm et une Dv99 de 12 µm.

Exemple 12

[0070] Cet exemple diffère de l'Exemple 1 en ce que, dans l'étape (3), la poudre de carbone de frittage primaire est mélangée avec un amidon de maïs de 300 mesh en un rapport en masse de 1/10.

Exemple comparatif 1

[0071] Cet exemple comparatif présente un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative en carbone dur d'une batterie au sodium-ion, qui comprend les étapes suivantes :

(1) un amidon de maïs de 300 mesh est introduit dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, chauffé à 230°C à 3°C/min et maintenu à 230°C pendant 4 h, puis chauffé à 1500°C à 5°C/min et maintenu à 1500°C pendant 2 h, et ramené à la température ambiante pour que soit obtenu un produit fini en carbone

dur ; et

(2) le produit fini en carbone dur aggloméré est concassé au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 5 mm, puis concassé au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 1 mm, et finalement traité au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 5 μm , une Dv_{10} de 2 μm et une Dv_{99} de 12 μm .

Exemple comparatif 2

[0072] Cet exemple comparatif diffère de l'Exemple 1 en ce que l'étape (1) et l'étape (2) ne sont pas effectuées, et un graphite ayant la même distribution de granulométrie que dans l'Exemple 1 est utilisé directement.

Qualité du produit fini

[0073] Le Tableau 1 montre les surfaces spécifiques des produits finis en carbone dur préparés dans les Exemples 1 à 11 et les Exemples comparatifs 1 et 2. Les données spécifiques ont été mesurées au moyen d'un testeur de surface spécifique. La surface spécifique intégrée est la surface spécifique mesurée après que les matériaux dans chaque région de la cazette (la cazette dans l'étape (4) des Exemples 1 à 3, 5, 6 et 9 à 11, la cazette dans l'étape (5) des Exemples 4, 7 et 8, et la cazette dans l'étape (1) des Exemples comparatifs 1 et 2) ont été mélangés uniformément (la [Fig.2] montre les régions dans la cazette dans le Tableau 1).

[0074] [Table 1]

Tableau 1 - Surface spécifique de produits en carbone dur

	Surface spécifique de la région supérieure A (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure B (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure C (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure D (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure A (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure B (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure C (m^2/g)	Surface spécifique de la région supérieure D (m^2/g)	Surface spécifique intégrée (m^2/g)
Exemple 1	3,7	3,6	3,7	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7
Exemple 2	3,7	3,6	3,7	3,6	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7
Exemple 3	3,7	3,6	3,7	3,6	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7

Exemple 4	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	3,0	3,0	2,9	3,0
Exemple 5	2,2	2,3	2,2	2,2	2,2	2,3	2,2	2,2	2,2
Exemple 6	1,6	1,7	1,6	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6	1,6
Exemple 7	4,3	4,3	4,4	4,3	4,3	4,4	4,3	4,3	4,3
Exemple 8	3,4	3,4	3,4	3,3	3,3	3,4	3,4	3,4	3,4
Exemple 9	3,5	3,5	3,5	3,4	3,4	3,5	3,5	3,5	3,5
Exemple 10	3,8	3,9	4,0	3,9	5,2	5,6	5,5	5,4	4,7
Exemple 11	3,9	4,2	4,1	4,0	6,3	6,8	6,6	6,4	5,3
Exemple 12	5,2	6,0	4,8	6,8	9,1	11,4	8,8	13,2	8,2
Exemple comparatif 1	5,7	6,6	5,3	7,4	9,7	12,0	9,4	13,8	8,8
Exemple comparatif 2	3,3	3,2	3,3	3,3	3,2	3,3	3,3	3,3	3,3

[0075] On peut voir d'après le Tableau 1 que les valeurs de surface spécifique de chaque région dans l'Exemple 1 sont proches les unes des autres, tandis que les valeurs de surface spécifique de chaque région dans l'Exemple comparatif 1 présentent une grande différence, et la surface spécifique intégrée de l'Exemple 1 est inférieure à celle de l'Exemple comparatif 1, ce qui indique que, comparé à un frittage en une seule étape, le procédé de frittage en deux étapes de la présente demande garantit la qualité de frittage des échantillons et améliore efficacement l'uniformité du produit fini en carbone dur. Par ailleurs, il est indiqué par les Exemples 1 à 12 que le procédé de frittage en deux étapes a un effet positif sur l'amélioration de l'uniformité du carbone dur de biomasse, du carbone dur de polymère organique, et du carbone dur minéral.

[0076] La différence des valeurs de surface spécifique de chaque région dans les Exemples

1, 2 et 3 est significativement inférieure à celle dans l'Exemple 12, ce qui indique que l'uniformité de chauffage de l'échantillon ne peut pas être garantie quand la proportion en masse du carbone de frittage primaire est relativement petite.

Performance électrochimique

[0077] Pour le test de performance électrochimique, on a utilisé une pile bouton. On a préparé une électrode de travail en mélangeant uniformément une substance active (spécifiquement le matériau en carbone préparé dans les Exemples 1 à 12 et les Exemples comparatifs 1 et 2), du carbone conducteur et de la carboxyméthylcellulose sodique dans de l'eau désionisée en un rapport en masse de 95/2/3, et en étalant le mélange sur une feuille de cuivre, et la contre-électrode était une feuille de sodium. On a préparé un électrolyte en dissolvant 1 mol/l de NaClO_4 dans un mélange solvant d'EC/PC (en un rapport en volume de 1/1) et en ajoutant 5 % en poids de FEC, et le séparateur était en fibres de verre. On a assemblé la pile bouton dans une boîte à gants où les teneurs en oxygène et en eau étaient toutes deux inférieures à 1 ppm. Le test de performance électrochimique de la pile a été effectué sur un poste de travail électrochimique.

[0078] Le Tableau 2 montre la performance électrochimique des produits finis en carbone dur préparés dans les Exemples 1 à 11 et les Exemples comparatifs 1 et 2, tableau dans lequel la capacité de charge initiale spécifique intégrée est la capacité de charge spécifique mesurée après que les matériaux de chaque région dans la cazette ont été mélangés uniformément.

[0079] [Table 2]

Tableau 2 - Comparaison de capacité de charge initiale spécifique de produits en carbone dur

	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure A (mAh/g)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure B (mAh/g)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure C (mAh/d)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure D (mAh/d)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure A (mAh/g)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure B (mAh/g)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure C (mAh/d)	Capacité de charge initiale spécifique de la région supérieure D (mAh/d)	Capacité de charge initiale spécifique (mAh/g)
Exemple	310	311	310	310	311	310	310	310	310

1									
Exemple 2	310	311	310	311	311	310	310	310	310
Exemple 3	310	311	310	311	311	310	310	310	310
Exemple 4	289	289	289	290	290	289	289	290	289
Exemple 5	303	302	303	303	303	302	303	303	303
Exemple 6	286	285	286	286	286	285	286	286	286
Exemple 7	275	275	274	275	275	274	275	275	275
Exemple 8	263	263	263	264	264	263	263	263	263
Exemple 9	274	274	274	275	275	274	274	274	274
Exemple 10	308	302	303	305	295	288	291	293	298
Exemple 11	305	297	298	300	287	279	282	286	292
Exemple 12	300	289	303	285	273	264	278	256	281
Exemple comparatif 1	286	276	290	270	260	249	263	243	266
Exemple comparatif 2	143	143	144	144	144	143	143	143	143

[0080] On peut voir d'après le Tableau 2 que les valeurs de capacité de charge initiale spécifique de chaque région dans l'Exemple 1 sont proches les unes des autres, tandis que les valeurs de capacité de charge initiale spécifique de chaque région dans l'Exemple comparatif 1 présentent une grande différence, et la capacité de charge initiale spécifique intégrée de l'Exemple 1 est supérieure à celle de l'Exemple

comparatif 1, ce qui indique que, comparé à un frittage en une seule étape, le procédé de frittage en deux étapes améliore l'uniformité du produit fini en carbone dur et aussi améliore la performance électrochimique des produits finis en carbone dur.

[0081] La différence de capacité de charge initiale spécifique de chaque région dans les Exemples 1, 2 et 3 est significativement inférieure à celle dans l'Exemple 12, ce qui indique que l'uniformité de performance électrochimique de l'échantillon ne peut pas être garantie quand la proportion en masse du carbone de frittage primaire est relativement petite.

[0082] Il est indiqué par les Exemples 1, 2, 3, 4, 5 et 6 que le procédé de frittage en deux étapes a un effet positif sur l'amélioration de l'uniformité des performances électrochimiques du carbone dur de biomasse, du carbone dur de polymère organique, et du carbone dur minéral.

[0083] Le demandeur déclare que, bien que les procédés détaillés de la présente demande soient illustrés par les exemples dans la présente demande, la présente demande n'est pas limitée aux procédés détaillés, ce qui signifie que la présente demande ne se fonde pas nécessairement sur les procédés détaillés devant être mis en application. Il devrait apparaître de façon évidente à l'homme du métier que toute modification à la présente demande, substitutions équivalentes des diverses matières premières des produits dans la présente demande, et additions d'ingrédients auxiliaires, choix de procédés spécifiques, etc., rentrent tous à l'intérieur de la portée de protection et de la portée de description de la présente demande.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé pour préparer un matériau carboné, comprenant :

- (1) la soumission d'une partie d'un précurseur de matériau carboné à un traitement de carbonisation pour obtenir un matériau en carbone ; et
- (2) le mélange et le frittage du matériau en carbone et de la partie restante du précurseur de matériau carboné pour que soit obtenu le matériau carboné.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur de matériau carboné comprend au moins l'un parmi l'amidon de maïs, les coquilles de noix de coco, la résine phénolique, le polyéthylène, l'acide humique, et la lignite ;

de préférence le précurseur de matériau carboné fait 300 à 500 mesh ;

de préférence le précurseur de matériau carboné est soumis à un pré-traitement avant utilisation, lequel prétraitement comprend : la mise en œuvre d'un lavage à l'acide au moyen d'une solution acide mixte d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique ;

de préférence l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont indépendamment une concentration de 0,5 à 1 mol/l ;

de préférence l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont un rapport en volume de (1-2)/(1-2) ;

de préférence le prétraitement est suivi d'un lavage, d'une séparation et d'un séchage.

[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le traitement de carbonisation dans l'étape (1) est réalisé sous une couverture de gaz protecteur, et le gaz protecteur est au moins l'un choisi parmi l'azote, l'argon et l'hélium ;

de préférence, dans l'étape (1), le traitement de carbonisation comprend un frittage à basse température et une carbonisation à température élevée ;

de préférence, dans l'étape (1), le frittage à basse température a une température de maintien de la chaleur de 200 à 600°C et un temps de maintien de la chaleur de 3 à 6 h ;

de préférence, dans l'étape (1), le frittage à basse température a une vitesse de montée en température de 3 à 5°C/min jusqu'à sa température de maintien de la chaleur ;

de préférence, dans l'étape (1), la carbonisation à température élevée a une température de maintien de la chaleur de 1200 à 1600°C et un temps

de maintien de la chaleur de 1 à 3 h ;
 de préférence, dans l'étape (1), la vitesse de montée en température est de 5 à 10°C/min dans le procédé de chauffage, de la température de maintien de la chaleur du frittage à basse température à la température de maintien de la chaleur de la carbonisation à température élevée ;
 de préférence, la concentration d'oxygène est inférieure à 200 ppm dans un procédé de maintien de la chaleur du traitement de carbonisation dans l'étape (1).

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel une étape (1') de raffinage est effectuée après l'étape de traitement de carbonisation dans l'étape (1) ;
 de préférence, quand le matériau en carbone obtenu par le traitement de carbonisation dans l'étape (1) est un agglomérat, une étape de concassage est requise avant le raffinage dans l'étape (1') ;
 de préférence, dans l'étape (1'), le raffinage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre satisfasse à l'exigence que la Dv50 soit de 3 à 6 µm, la Dv10 soit de 1 à 4 µm, et la Dv99 soit de 10 à 15 µm ;
 de préférence, dans l'étape (1'), le concassage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre soit inférieure à 2 mm.

[Revendication 5]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel, dans l'étape (2), le matériau en carbone et la partie restante du précurseur de matériau carboné ont un rapport en masse de 1/1 à 1/3,5, de préférence de 1/2,5 à 1/3,5 ;
 de préférence, dans l'étape (2), le mélange est effectué au moyen d'un mélangeur à tambour inverseur et a un temps de mélange de 1 à 5 min.

[Revendication 6]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le frittage dans l'étape (2) est effectué sous une couverture de gaz protecteur, et le gaz protecteur est au moins l'un choisi parmi l'azote, l'argon et l'hélium ;
 de préférence, dans l'étape (2), le frittage comprend un frittage à basse température et un frittage à température élevée ;
 de préférence, dans l'étape (2), le frittage à basse température a une température de maintien de la chaleur de 200 à 600°C et un temps de maintien de la chaleur de 3 à 6 h ;
 de préférence, dans l'étape (2), le frittage à basse température a une vitesse de montée en température de 3 à 5°C/min jusqu'à sa température de maintien de la chaleur ;
 de préférence, dans l'étape (2), le frittage à température élevée a une

température de maintien de la chaleur de 1200 à 1600°C et un temps de maintien de la chaleur de 1 à 3 h ;

de préférence, dans l'étape (2), la vitesse de montée en température est de 5 à 10°C/min dans le procédé de chauffage, de la température de maintien de la chaleur du frittage à basse température à la température de maintien de la chaleur du frittage à température élevée ;

de préférence, la concentration d'oxygène est inférieure à 200 ppm dans un procédé de maintien de la chaleur du frittage dans l'étape (2).

[Revendication 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel une étape (2') de raffinage est effectuée après le frittage dans l'étape (2) ; de préférence, quand le matériau carboné obtenu par le frittage dans l'étape (2) est un agglomérat, une étape de concassage est requise avant le raffinage dans l'étape (2') ;

de préférence, dans l'étape (2'), le raffinage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre satisfasse à l'exigence que la Dv_{50} soit de 3 à 6 μm , la Dv_{10} soit de 1 à 4 μm , et la Dv_{99} soit de 10 à 15 μm ;

de préférence, dans l'étape (2'), le concassage est effectué jusqu'à ce que la granulométrie de la poudre soit inférieure à 2 mm.

[Revendication 8]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, lequel procédé comprend :

(1) l'addition d'un précurseur de carbone dur de 300 à 500 mesh dans une cazette en graphite, dans un four de frittage sous couverture d'azote, le chauffage du précurseur de carbone dur à 200-600°C à 3-5°C/min et le maintien de la température pendant 3 à 6 h, puis le chauffage du précurseur de carbone dur à 1200-1600°C à 5-10°C/min et le maintien de la température pendant 1 à 3 h, et le retour à la température ambiante pour que soit obtenu un carbone de frittage primaire ;

(2) le concassage du carbone de frittage primaire aggloméré au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 10 mm, puis le concassage du carbone de frittage primaire au moyen d'un concasseur à deux cylindres jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm, et finalement le traitement du carbone de frittage primaire au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv_{50} de 3 à 6 μm , une Dv_{10} de 1 à 4 μm et une Dv_{99} de 10 à 15 μm ;

(3) le mélange de la poudre de carbone de frittage primaire obtenue dans l'étape (2) avec un précurseur de carbone dur de 300-500 mesh en un rapport en masse de 1/1 à 1/3,5 pendant 3 min dans un mélangeur à tambour inverseur ;

(4) l'addition du mélange uniforme obtenu dans l'étape (3) dans une cazette, dans un four de frittage sous couverture d'azote, le chauffage du mélange à 200-600°C à 3-5°C/min et le maintien de la température pendant 3 à 6 h, puis le chauffage du mélange à 1200-1600°C à 5-10°C/min et le maintien de la température pendant 1 à 3 h, et le retour à la température ambiante pour obtenir un produit fini en carbone dur ;
et

(5) le concassage du produit fini en carbone dur aggloméré au moyen d'un concasseur à mâchoires jusqu'à une granulométrie inférieure à 10 mm, puis concassage du produit fini en carbone dur au moyen d'un concasseur à deux rouleaux jusqu'à une granulométrie inférieure à 2 mm, et finalement traitement du produit fini en carbone dur au moyen d'un broyeur à circulation de gaz jusqu'à une Dv50 de 3 à 6 µm, une Dv10 de 1 à 4 µm et une Dv99 de 10 à 15 µm.

[Revendication 9] Matériau carboné préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

[Revendication 10] Batterie au sodium-ion, dans laquelle une électrode négative de la batterie au sodium-ion comprend le matériau carboné selon la revendication 9.

[Fig. 1]

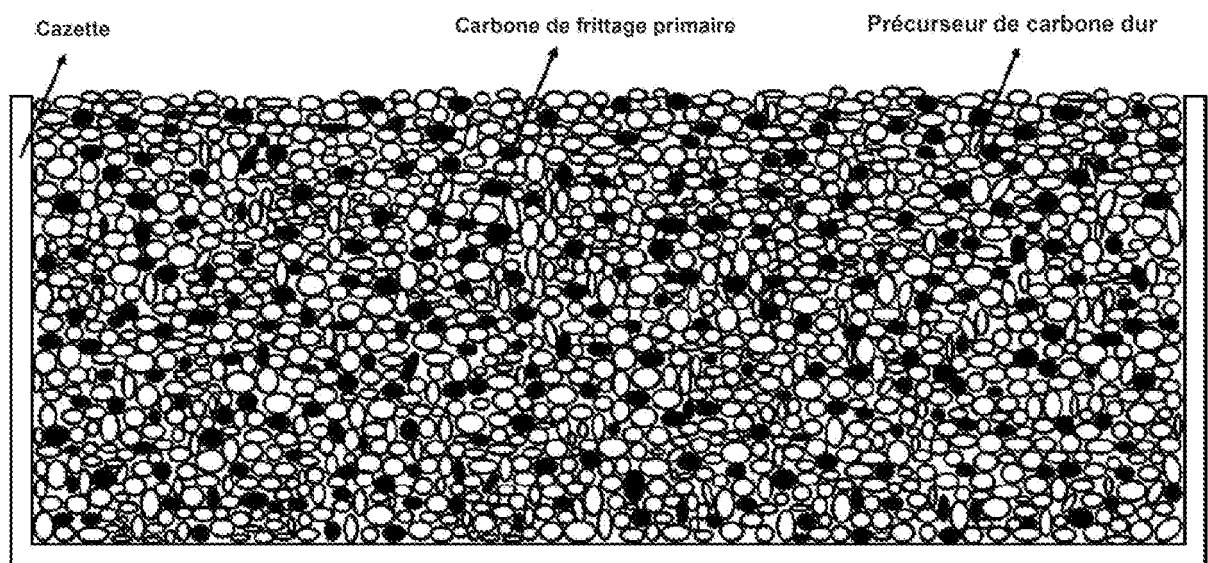


FIG. 1

[Fig. 2]

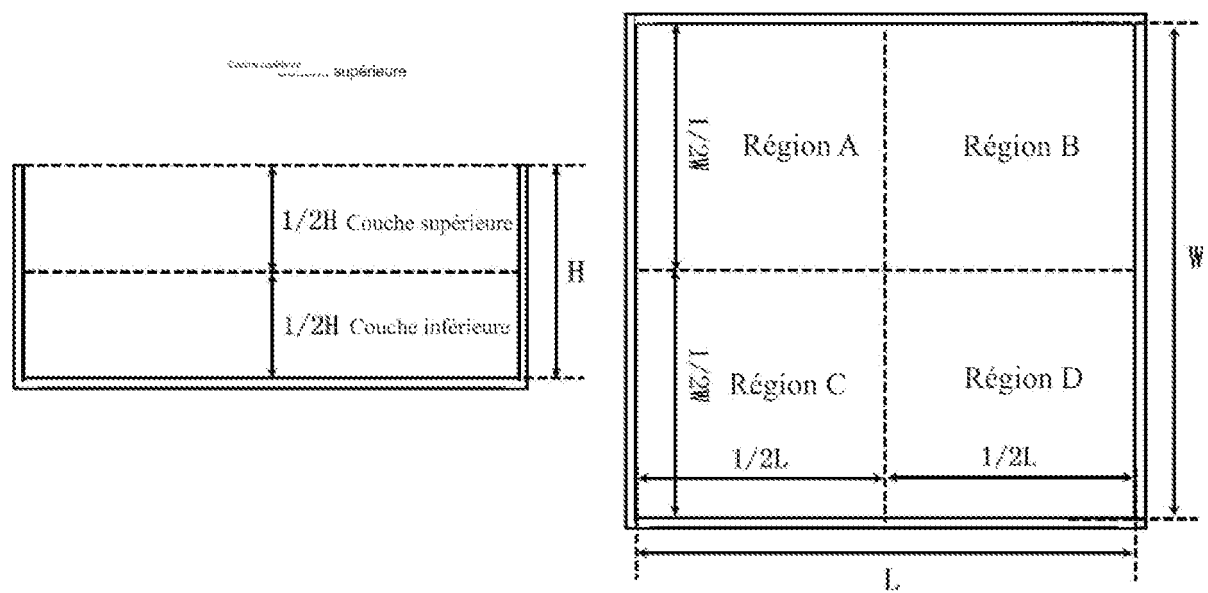


FIG. 2