

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 138 425

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

21 N° d'enregistrement national :

23 08156

51 Int Cl⁸ : C 01 C 3/12 (2023.01), C 01 D 13/00, H 01 M 4/136,
4/139, 4/58

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.07.23.

30 Priorité : 29.07.22 CN 202210914516.1.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

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 Techno-
logy Co., Ltd. Société de droit chinois — CN et HUNAN
BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.
Société de droit chinois — CN.

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

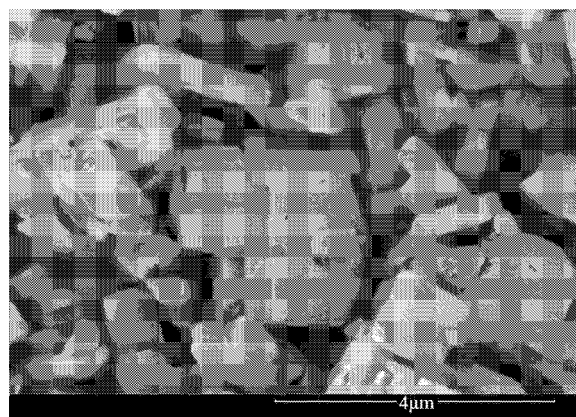
73 Titulaire(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology
Co., Ltd. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP
RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de
droit chinois.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 BLANC DE PRUSSE (PW) ENROBÉ ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELUI-CI.

57 La présente invention concerne le domaine technique
des nouvelles batteries de stockage d'énergie, et décrit le
blanc de Prusse (PW) enrobé et un procédé de préparation
et une utilisation de celui-ci. Le Blanc de Prusse enrobé a
pour formule chimique $K_xNa_{2-x}AFe(CN)_6$ et comprend un
noyau de $Na_2AFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage de
 $K_2AFe(CN)_6$; où x va de 0,06 à 0,6 et A est au moins un
élément choisi dans le groupe constitué de Ni^{2+} , Co^{2+} ,
 Mn^{2+} et Fe^{2+} .

Figure pour l'abrégé : figure 2



FR 3 138 425 - A1



Description

Titre de l'invention : BLANC DE PRUSSE (PW) ENROBÉ ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELUI-CI

- [0001] La présente invention concerne le domaine technique des nouvelles batteries de stockage d'énergie, et en particulier concerne un blanc de Prusse (« *Prussian White* » en anglais, ou PW) enrobé et un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci.
- [0002] Avec l'augmentation du prix du carbonate de lithium, les gains dégagés par les batteries lithium-ion (BLI) ont considérablement diminué. Comparativement aux matériaux de cathode lithium-ion, les matériaux de cathode sodium-ion ont un plus faible coût de fabrication. Dans les matériaux de cathode sodium-ion, le sodium est un élément couramment disponible, ce qui réduit significativement le coût de fabrication des matériaux et représente une option de plus en plus favorable dans l'industrie de stockage de l'énergie. En tant que matériau de cathode sodium-ion, le blanc de Prusse (PW) possède des propriétés d'absorption de l'eau élevées, ce qui a un fort impact négatif sur les performances de cyclage et de vitesse de charge d'une cellule. Il est donc très important de réduire la teneur en humidité et les propriétés d'absorption d'eau du Blanc de Prusse.
- [0003] L'enrobage est un procédé de modification des matériaux courant et il existe actuellement de nombreuses méthodes pour enrober le Blanc de Prusse. Le procédé suivant est un procédé d'enrobage conventionnel : un matériau à enrober est d'abord préparé par synthèse en phase liquide, filtration, lavage, séchage et autres, puis le matériau à enrober est placé dans un réacteur, de l'eau est ajoutée pour la mise en suspension, un agent d'enrobage est ajouté au réacteur pour permettre une réaction d'enrobage et le matériau résultant est filtré, lavé et séché pour obtenir un produit enrobé. Le procédé décrit ci-dessus est complexe et nécessite des étapes répétées, demande beaucoup de temps et présente un taux de pertes élevé. Dans certains procédés d'enrobage, pour simplifier les procédures et améliorer le rendement, une suspension incluant un matériau à enrober préparé par synthèse en phase liquide est laissée dans un réacteur et agité à une température spécifiée, puis un agent d'enrobage est ajouté pour permettre une réaction d'enrobage et le matériau résultant est filtré, lavé et séché pour obtenir le matériau enrobé désiré. Cependant, ces procédés présentent également de nombreux inconvénients. Par exemple, une suspension préparée par synthèse en phase liquide inclut un grand nombre d'impuretés de sel(s), qui entraveront une réaction d'enrobage, portant ainsi atteinte aux performances du produit fini. Par conséquent, lorsque ces procédés sont utilisés pour enrober du Blanc de Prusse, la pureté du Blanc de Prusse sera inévitablement compromise, ce qui portera

atteinte aux performances des batteries sodium-ion (BSI).

- [0004] Par conséquent, il est urgent de fournir du Blanc de Prusse enrobé avec un procédé de préparation simple, où le procédé de préparation peut considérablement réduire le temps de préparation et le matériau de Blanc de Prusse préparé peut améliorer les performances des BSI.
- [0005] La présente invention vise à résoudre au moins un des problèmes techniques existant dans l'art antérieur. De ce fait, la présente invention concerne du Blanc de Prusse enrobé et un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci. Le Blanc de Prusse enrobé selon la présente invention peut réduire l'absorption d'eau du Blanc de Prusse et améliorer les performances d'une BSI. De plus, le procédé de préparation est simple et permet de réduire considérablement le temps de préparation.
- [0006] Selon un premier aspect de la présente invention, il est fourni du Blanc de Prusse enrobé.
- [0007] En particulier, il est fourni du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_xNa_{2-x}AFe(CN)_6$, ledit Blanc de Prusse enrobé comprenant un noyau de $Na_2AFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage de $K_2AFe(CN)_6$; où x va de 0,06 à 0,6 et A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} .
- [0008] De préférence, dans la formule chimique, x va de 0,06 à 0,3.
- [0009] De préférence, le Blanc de Prusse enrobé est préparé de la façon suivante : sous l'effet d'une force centrifuge, lavage du Blanc de Prusse avec une solution de sel de potassium de telle sorte qu'au moins une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse soit remplacée par des ions potassium.
- [0010] Selon un deuxième aspect de la présente invention, il est fourni un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé.
- [0011] En particulier, le procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé comprend les étapes suivantes :
- [0012] sous l'effet d'une force centrifuge, lavage du Blanc de Prusse avec une solution de sel de potassium de telle sorte qu'au moins une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse soit remplacée par des ions potassium ; et lavage à l'eau et séchage pour obtenir le Blanc de Prusse enrobé, la force centrifuge étant générée avec une fréquence de rotation allant de 10 Hz à 60 Hz.
- [0013] La force centrifuge est générée avec une fréquence de rotation de préférence allant de 15 Hz à 50 Hz et, mieux encore, de 20 Hz à 40 Hz. Les résultats des tests montrent que, lorsque le Blanc de Prusse est lavé avec la solution de sel de potassium, le contrôle de la force centrifuge est l'un des facteurs importants qui influent sur l'efficacité de l'enrobage. Lorsque la fréquence de rotation est trop faible pendant le lavage, la solution de sel de potassium subit une force centrifuge insuffisante et il est donc difficile pour les ions potassium d'infiltrer le Blanc de Prusse ; et lorsque la

fréquence de rotation est trop élevée (c'est-à-dire que le nombre de tours par minute est trop élevé) pendant le lavage, l'effet centrifuge est trop fort et la solution de sel de potassium a donc tendance à être rapidement projetée hors de l'appareil centrifuge, de sorte que la durée de contact entre la solution de sel de potassium et le Blanc de Prusse est trop brève pour produire un effet d'enrobage important.

- [0014] Il convient de comprendre qu'un dispositif de production de la force centrifuge n'est pas limité et qu'une centrifugeuse est couramment utilisée dans un tel procédé. Une centrifugeuse peut être utilisée non seulement pour la procédure de lavage du Blanc de Prusse avec la solution de sel de potassium mais aussi pour la procédure de lavage à l'eau ultérieure, ce qui réduit le nombre de transferts de matériau et simplifie les procédures de préparation.
- [0015] De préférence, le sel de potassium dans la solution de sel de potassium est au moins un élément choisi dans le groupe constitué du sulfate de potassium, du nitrate de potassium, du chlorure de potassium et du citrate de potassium.
- [0016] La solution de sel de potassium a une concentration en sel de potassium allant de préférence de 0,3 mol/L à 3 mol/L et, mieux encore de 0,5 mol/L à 2 mol/L.
- [0017] De préférence, un pourcentage molaire de la solution de sel de potassium représente de 20 % à 100 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse, par exemple 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % et 90 %.
- [0018] Le lavage est effectué de préférence pendant 2 min à 15 min et mieux encore pendant 5 min à 10 min. Quand le Blanc de Prusse est lavé avec la solution de sel de potassium, le contrôle de la durée de lavage peut prévenir efficacement la détérioration d'une couche d'enrobage. Une fois que le Blanc de Prusse a été ajouté à la solution de sel de potassium, une réaction peut être terminée en quelques minutes seulement et, une fois la réaction terminée, une brève étape de vieillissement est effectuée (autrement dit le lavage inclut une réaction et une étape de vieillissement), de sorte qu'un important effet d'enrobage peut être obtenu. Si la durée de lavage est trop longue, les ions potassium initialement présents dans la couche d'enrobage à la surface du matériau migrent et se diffusent vers un espace intérieur du matériau dans la solution aqueuse, de sorte que la couche d'enrobage se détériore, de nombreux pores apparaissent à la surface du matériau et, dans une batterie préparée à partir du matériau, une zone de contact entre le matériau et un électrolyte augmente, entraînant une diminution de la stabilité.
- [0019] De préférence, le séchage est effectué à une température de 150 °C à 180 °C.
- [0020] Il faut comprendre que le Blanc de Prusse peut être acheté directement ou préparé par un procédé conventionnel.
- [0021] De préférence, le Blanc de Prusse est préparé au moyen du procédé suivant comprenant :

- [0022] dans une atmosphère de gaz protecteur, à mélanger une solution de ferrocyanure, une solution de sel métallique et une solution d'agent complexant pour permettre une réaction à une température allant de 40 °C à 95 °C, à vieillir la suspension obtenue après la réaction pendant 6 h à 48 h, à centrifuger et à éliminer une eau de lavage résultante pour obtenir le Blanc de Prusse.
- [0023] De préférence, la solution de ferrocyanure de sodium a une concentration en ferrocyanure de sodium allant de 0,3 mol/L à 0,6 mol/L.
- [0024] De préférence, un sel métallique dans la solution de sel métallique est un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué d'un sulfate, d'un nitrate, d'un acétate et d'un chlorure de nickel, de cobalt, de manganèse et de fer ferreux.
- [0025] De préférence, la solution de sel métallique a une concentration en sel métallique allant de 0,5 mol/L à 2 mol/L.
- [0026] De préférence, lorsque la réaction est effectuée, le pH est contrôlé et a une valeur allant de 6,5 à 9,5.
- [0027] De préférence, l'agent complexant est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de l'acide citrique, de l'acide maléique, de l'acide 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbique, de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), du citrate de sodium et de l'ammoniaque.
- [0028] De préférence, la solution d'agent complexant a une concentration en agent complexant allant de 0,5 mol/L à 5 mol/L.
- [0029] Plus précisément, le procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé inclut les étapes suivantes :
- [0030] (1) préparation d'une solution de ferrocyanure, d'une solution de sel métallique et d'une solution d'agent complexant, introduction d'un gaz protecteur dans un réacteur pour empêcher l'oxydation, augmentation de la température jusqu'à une température allant de 40 °C à 95 °C et ajout de la solution de ferrocyanure, de la solution de sel métallique et de la solution d'agent complexant au réacteur pour permettre une réaction, pendant laquelle une quantité ajoutée de la solution de ferrocyanure est contrôlée pour maintenir un pH à une valeur allant de 6,5 à 9,5 pendant la réaction ; et vieillissement de la suspension obtenue après la réaction pendant 6 h à 48 h, centrifugation et élimination d'un surnageant résultant pour obtenir le Blanc de Prusse ; et
- [0031] (2) disposition du Blanc de Prusse dans une centrifugeuse avec une fréquence de rotation contrôlée à une valeur allant de 10 Hz à 60 Hz et lavage du Blanc de Prusse avec une solution de sel de potassium de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse sont remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage ; et lavage à l'eau du Blanc de Prusse résultant pour éliminer les impuretés, et séchage du Blanc de Prusse à une température allant de 150 °C à 180 °C pour obtenir le Blanc de Prusse enrobé.

- [0032] Selon un troisième aspect de la présente invention, il est fourni une utilisation du Blanc de Prusse enrobé.
- [0033] En particulier, l'utilisation se rapporte à une utilisation du Blanc de Prusse enrobé dans la préparation d'un matériau de cathode de batterie.
- [0034] Il est fourni une feuille d'électrode positive comprenant le Blanc de Prusse enrobé tel que défini ci-avant.
- [0035] Selon un quatrième aspect de la présente invention, il est fourni une batterie sodium-ion.
- [0036] En particulier, il est fourni une batterie sodium-ion comprenant la feuille d'électrode positive telle que définie ci-avant.
- [0037] De préférence, le matériau de cathode de batterie est un matériau de cathode pour batterie sodium ion.
- [0038] Dans la solution technique proposée par la présente invention, sous l'effet d'une force centrifuge, le Blanc de Prusse est lavé avec une solution de sel de potassium. Lorsque la solution de sel de potassium circule à travers le Blanc de Prusse, en raison de la faible teneur en K_{SP} du Blanc de Prusse contenant du potassium, une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse peuvent être remplacés par des ions potassium dans la solution (un taux d'utilisation réel du sel de potassium va de 10 % à 30 % et à la fin 3 % à 30 % du sodium dans le Blanc de Prusse sont remplacés par du potassium) pour former une couche d'enrobage à la surface du Blanc de Prusse. Un noyau du Blanc de Prusse a une structure de $Na_2AFe(CN)_6$ et la couche d'enrobage a une structure de $K_2AFe(CN)_6$, où A est un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué du nickel, du cobalt, du manganèse et du fer ferreux. En outre, il y aura un faible degré d'adhérence à la surface du matériau, se formant du fait de la dissolution et de la recristallisation du matériau et ayant une structure cohérente avec la couche d'enrobage. Pendant le lavage permettant de préparer le Blanc de Prusse enrobé, du fait que K possède un rayon ionique légèrement plus grand que Na, lorsque Na est remplacé par K, les réseaux du matériau sont déformés pour réduire l'écartement et le canal. Une fois qu'il a été séché et extrait, le Blanc de Prusse non enrobé absorbe facilement l'humidité contenue dans l'air, ce qui donne un produit ayant une teneur en humidité légèrement plus élevée. Comme le canal des molécules d'eau est réduit en raison de la déformation du réseau de surface, après qu'il a été séché et extrait, le Blanc de Prusse enrobé préparé par l'étape de lavage présente une absorption d'eau significativement réduite, donnant un produit d'une teneur en humidité significativement réduite. En outre, la présence de la couche d'enrobage peut améliorer efficacement la stabilité structurelle du Blanc de Prusse enrobé pendant un procédé de charge-décharge, réduire les réactions parasites entre le Blanc de Prusse enrobé et un électrolyte, améliorer la stabilité d'interface et la performance de cyclage, et améliorer

considérablement les performances de vitesse de charge du Blanc de Prusse enrobé. Une capacité spécifique du Blanc de Prusse enrobé à une vitesse élevée est presque deux fois plus élevée que celle du Blanc de Prusse non enrobé.

[0039] Comparativement à l'art antérieur, la présente invention présente les effets bénéfiques suivants.

[0040] (1) Dans la présente invention, le Blanc de Prusse est lavé avec une solution de sel de potassium sous l'effet d'une force centrifuge, où une fréquence de rotation pour générer la force centrifuge et une durée de lavage sont contrôlées pour permettre un enrobage important sur le Blanc de Prusse, de sorte que le Blanc de Prusse enrobé avec un noyau de $\text{Na}_2\text{AFe}(\text{CN})_6$ et une couche d'enrobage de $\text{K}_2\text{AFe}(\text{CN})_6$ est obtenu. Le procédé d'enrobage déforme les réseaux du matériau pour réduire l'écartement et le canal, ce qui peut réduire efficacement l'absorption d'eau du Blanc de Prusse et contribuer à améliorer la stabilité du matériau de batterie. En outre, les performances de vitesse de charge d'une BSI préparée avec le matériau enrobé peuvent également être considérablement améliorées, en particulier une capacité spécifique de la batterie à une vitesse élevée (5 C) est presque deux fois plus élevée que celle d'une batterie préparée avec un matériau non enrobé.

[0041] (2) Le procédé de préparation proposé par la présente invention peut également éviter efficacement la migration et la diffusion des ions potassium dans la couche d'enrobage vers un espace intérieur du Blanc de Prusse, ce qui fait apparaître de nombreux pores à la surface du matériau. Par conséquent, le procédé de préparation peut réduire le risque de détérioration de la couche d'enrobage et améliorer la stabilité du matériau.

[0042] (3) Dans la présente invention, le Blanc de Prusse est lavé avec une solution de sel de potassium sous l'effet d'une force centrifuge, opération qui peut être effectuée dans une centrifugeuse. Autrement dit, une opération de lavage avec une solution de sel de potassium est ajoutée au procédé de lavage normal et l'opération ne doit pas nécessairement être réalisée dans un réacteur, ce qui réduit le nombre de transferts du matériau, simplifie les procédures de préparation, raccourcit la durée de préparation et réduit considérablement la main-d'œuvre, les ressources matérielles et le coût de production.

Brève description des dessins

[0043] [Fig.1] La [Fig.1] est un schéma de procédé de la préparation du Blanc de Prusse enrobé de l'Exemple 1 ;

[0044] [Fig.2] La [Fig.2] est une image par microscopie électronique à balayage (MEB) du Blanc de Prusse enrobé préparé dans l'Exemple 1 ;

[0045] [Fig.3] La [Fig.3] est une image MEB du Blanc de Prusse préparé dans l'Exemple comparatif 1 ; et

- [0046] [Fig.4] La [Fig.4] est une image MEB du Blanc de Prusse enrobé préparé dans l'Exemple comparatif 2.
- [0047] Les exemples ci-après sont donnés pour permettre à l'homme du métier de comprendre plus clairement les solutions techniques de la présente invention. Il convient de souligner que les exemples suivants ne limitent pas le cadre de protection de la présente invention.
- [0048] Sauf indication contraire, les matières premières, les réactifs ou dispositifs utilisés dans les exemples suivants peuvent être obtenus par des canaux commerciaux conventionnels ou par des méthodes connues existantes.
- [0049] **Exemple 1**
- [0050] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,2}Na_{1,8}MnFe(CN)_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2MnFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2MnFe(CN)_6$.
- [0051] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :
- [0052] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 1,6 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 65° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,5 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.
- [0053] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 20 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 8 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage (« *a coating utilization rate of the*

potassium sulfate » en anglais) était d'environ 20 % et qu'environ 10 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0054] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sel de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180 °C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,2}Na_{1,8}MnFe(CN)_6$.

[0055] Un schéma de procédé du procédé de préparation ci-dessus est représenté sur la [Fig.1].

[0056] **Exemple 2**

[0057] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,1}Na_{1,9}MnFe(CN)_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2MnFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2MnFe(CN)_6$.

[0058] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0059] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,4 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 2 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 75° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,2 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 12 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0060] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 20 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 25 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 6 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et

qu'environ 5 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0061] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sulfate de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180 °C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,1}Na_{1,9}MnFe(CN)_6$.

[0062] **Exemple 3**

[0063] Il a été prévu du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,08}Na_{1,92}Fe[Fe(CN)_6]$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2Fe[Fe(CN)_6]$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2Fe[Fe(CN)_6]$.

[0064] Il a été prévu un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0065] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate ferreux à 1,5 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 75° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate ferreux et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,5 fois le débit de la solution de sulfate ferreux et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,1 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 12 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0066] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 30 Hz, puis une solution de chlorure de potassium à 2 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du chlorure de potassium était égal à 60 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de chlorure de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 5 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 13 % et qu'environ 4 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0067] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le

lavage et l'enrobage avec la solution de chlorure de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 50 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180 °C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,08}Na_{1,92}Fe [Fe(CN)_6]$.

[0068] **Exemple 4**

[0069] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,08}Na_{1,92}CoFe(CN)_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2CoFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2CoFe(CN)_6$.

[0070] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0071] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,4 mol/L, une solution de sulfate de cobalt à 2 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 85° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de cobalt et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 2 fois le débit de la solution de sulfate de cobalt et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,0 pendant la réaction ; un matériau obtenu après la réaction a été vieilli dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtré dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0072] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 30 Hz, puis une solution de chlorure de potassium à 2 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du chlorure de potassium était égal à 60 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de chlorure de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 5 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 13 % et qu'environ 4 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0073] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de chlorure de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 50 % du volume de la suspension vieillie pour

éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180 °C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,08}Na_{1,92}CoFe(CN)_6$.

[0074] **Exemple 5**

[0075] Il a été prévu du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,1}Na_{1,9}MnFe(CN)_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2MnFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2MnFe(CN)_6$.

[0076] Il a été prévu un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0077] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,4 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 2 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 75° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,5 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 7,8 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 12 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0078] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 20 Hz, puis une solution de nitrate de potassium à 1 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du nitrate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de nitrate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 10 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et qu'environ 5 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0079] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de nitrate de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 170 °C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,1}Na_{1,9}$

MnFe(CN)_6 .

[0080] **Exemple 6**

[0081] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $\text{K}_{0,16}\text{Na}_{1,84}\text{MnFe(CN)}_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $\text{K}_2\text{MnFe(CN)}_6$.

[0082] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0083] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 1,6 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 65° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,5 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0084] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 40 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 5 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et qu'environ 8 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0085] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sel de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180°C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $\text{K}_{0,16}\text{Na}_{1,84}\text{MnFe(CN)}_6$.

[0086] **Exemple 7**

[0087] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $\text{K}_{0,12}\text{Na}_{1,88}$

MnFe(CN)_6 , incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $\text{K}_2\text{MnFe(CN)}_6$.

[0088] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0089] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 1,6 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 65° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,5 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0090] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 10 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 8 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et qu'environ 6 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0091] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sel de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180°C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $\text{K}_{0,12}\text{Na}_{1,88}\text{MnFe(CN)}_6$.

[0092] **Exemple 8**

[0093] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $\text{K}_{0,12}\text{Na}_{1,88}\text{MnFe(CN)}_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $\text{K}_2\text{MnFe(CN)}_6$.

[0094] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut

les étapes suivantes :

[0095] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 1,6 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 65° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,5 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0096] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 60 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 8 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et qu'environ 6 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0097] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sel de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180°C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,12}Na_{1,88}MnFe(CN)_6$.

[0098] **Exemple 9**

[0099] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,14}Na_{1,86}MnFe(CN)_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2MnFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2MnFe(CN)_6$.

[0100] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0101] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 1,6 mol/L et une solution de citrate

de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 65° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,5 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0102] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 20 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 3 min. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et qu'environ 7 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0103] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sel de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180°C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,14}Na_{1,86}MnFe(CN)_6$.

[0104] **Exemple 10**

[0105] Il a été préparé du Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,24}Na_{1,76}MnFe(CN)_6$, incluant une couche noyau ayant pour formule chimique $Na_2MnFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage ayant pour formule chimique $K_2MnFe(CN)_6$.

[0106] Il a été mis en œuvre un procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé, qui inclut les étapes suivantes :

[0107] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,5 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 1,6 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la

température a été augmentée à 65° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 1,2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,5 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 18 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration résultant a été laissé dans la centrifugeuse.

[0108] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : la centrifugeuse a été laissée tourner à 20 Hz, puis une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été introduite dans la centrifugeuse pour laver le gâteau de filtration, de sorte qu'une partie des ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse ont été remplacés par des ions potassium pour former une couche d'enrobage, où un pourcentage molaire du sulfate de potassium était égal à 50 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans la centrifugeuse, et le débit de la solution de sulfate de potassium a été déterminé pour que le gâteau de filtration de Blanc de Prusse soit lavé pendant 15 min. Une couche d'enrobage a été formée en remplaçant une partie des ions sodium sur la surface du Blanc de Prusse par des ions potassium. Il a été testé qu'un taux d'utilisation du sulfate de potassium dans l'enrobage était d'environ 20 % et qu'environ 12 % du sodium a été remplacé par du potassium.

[0109] (3) Lavage et séchage : un gâteau de filtration dans la centrifugeuse obtenu après le lavage et l'enrobage avec la solution de sel de potassium a été lavé à nouveau à l'eau pure dans un volume égal à 40 % du volume de la suspension vieillie pour éliminer les impuretés présentes dans le gâteau de filtration, puis séché à 180°C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,24}Na_{1,76}MnFe(CN)_6$.

[0110] **Exemple comparatif 1**

[0111] L'Exemple comparatif 1 était identique à l'Exemple 1, excepté que le gâteau de filtration n'a pas été lavé avec une solution de sel de potassium à l'étape (2) et qu'un produit de Blanc de Prusse non enrobé ayant pour formule chimique $Na_2MnFe(CN)_6$ a été préparé.

[0112] **Exemple comparatif 2**

[0113] Dans l'Exemple comparatif 2, le Blanc de Prusse enrobé a été préparé par un procédé d'enrobage traditionnel dans un réacteur, incluant spécifiquement les étapes suivantes :

[0114] (1) Synthèse du Blanc de Prusse : une solution de ferrocyanure de sodium à 0,4 mol/L, une solution de sulfate de manganèse à 2 mol/L et une solution de citrate de sodium à 2 mol/L ont été préparées ; une quantité appropriée d'eau pure a été ajoutée à un réacteur jusqu'à ce qu'une spatule de brassage y soit plongée, l'agitation a été

démarrée, de l'azote a été introduit dans le réacteur pour prévenir l'oxydation et la température a été augmentée à 75° C ; la solution de ferrocyanure de sodium, la solution de sulfate de manganèse et la solution de citrate de sodium ont été simultanément pompées à travers des pompes doseuses dans le réacteur pour permettre une réaction de précipitation, où le débit de la solution de citrate de sodium était égal à 2 fois le débit de la solution de sulfate de manganèse, et le débit de la solution de ferrocyanure de sodium a été contrôlé pour maintenir le pH à 8,2 pendant la réaction ; une suspension obtenue après la réaction a été vieillie dans un réservoir de vieillissement pendant 12 h puis filtrée dans une centrifugeuse ; et une liqueur mère résultante a été extraite et un gâteau de filtration de Blanc de Prusse résultant a été obtenu.

[0115] (2) Enrobage du Blanc de Prusse : le gâteau de filtration de Blanc de Prusse a été placé dans un réacteur, de l'eau a été ajoutée pour la mise en suspension, l'agitation a été démarrée et une solution de sulfate de potassium à 0,5 mol/L a été ajoutée au réacteur pour l'enrobage ; et une suspension résultante dans le réacteur a été vieillie pendant 30 min puis immédiatement filtrée et lavée en centrifugeuse pour obtenir un gâteau de filtration, et le gâteau de filtration a été séché à 180 °C pour obtenir un produit de Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_{0,2}Na_{1,8}MnFe(CN)_6$, où un pourcentage molaire de sulfate de potassium était égal à 10 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse dans le réacteur et le sulfate de potassium a réagi presque complètement.

[0116] **Test d'effet des produits**

[0117] Les produits de Blanc de Prusse préparés dans les Exemples 1 à 10 et les Exemples comparatifs 1 et 2 ont été testés.

[0118] Les méthodes de test et résultats de test spécifiques étaient les suivants :

[0119] (1) Les produits de Blanc de Prusse enrobés préparés dans l'Exemple 1 et l'Exemple comparatif 2 et le produit de Blanc de Prusse non enrobé préparé dans l'Exemple comparatif 1 ont été soumis à une analyse MEB.

[0120] La [Fig.2] est une image par microscopie électronique à balayage (MEB) du Blanc de Prusse enrobé préparé dans l'Exemple 1 et on sait qu'une petite quantité d'enrobage peut être observée sur une surface du matériau après l'opération d'enrobage dans la centrifugeuse. La [Fig.3] est une image MEB du Blanc de Prusse non enrobé préparé dans l'Exemple comparatif 1 et on sait que le matériau n'est pas enrobé et présente une surface lisse sans adhérence. La [Fig.4] est une image MEB du Blanc de Prusse enrobé préparé dans l'Exemple comparatif 2 et on sait qu'un grand nombre de pores apparaissent sur une surface du matériau et que la morphologie du matériau est sévèrement détériorée après l'opération d'enrobage dans le réacteur et le vieillissement pendant 30 min, qui est causé par la gravure par ions potassium dans le matériau ; et de même, un faible degré d'adhérence est généré du fait de la dissolution et de la recristallisation

sur une surface du matériau.

[0121] (2) Une granulométrie de chacun des produits de Blanc de Prusse préparés dans les Exemples 1 à 10 et dans les Exemples comparatifs 1 et 2 a été testée au moyen d'un granulomètre voie sèche.

[0122] (3) Une teneur en humidité (% en poids) de chacun des produits de Blanc de Prusse préparés dans les Exemples 1 à 10 et les Exemples comparatifs 1 et 2 a été testée à l'aide d'un analyseur automatique d'humidité, où les produits de Blanc de Prusse ont été séchés à 150 °C pendant 1 h.

[0123] (4) Les produits de Blanc de Prusse préparés dans les Exemples 1 à 10 et les Exemples comparatifs 1 et 2 ont été chacun fabriqués en une feuille d'électrode positive, et la feuille d'électrode positive a été assemblée en une demi-cellule bouton dans une boîte à gants avec le sodium comme électrode négative et une solution de NaPF_6 dans du carbonate de vinylène (EC)/diéthyl carbonate (DEC) comme électrolyte. Puis, dans une plage de tensions de 2,0 V à 4,0 V, la capacité de charge/décharge spécifique d'une batterie a été testée à 0,1 C et 5 C.

[0124] Les résultats des tests sont représentés dans le Tableau 1.

[0125] [Tableaux1]

Échantillon	D50 (μm)	Teneur en humidité (% en poids)	Capacité de décharge spécifique à 0,1 C (mAh/g)	Capacité de décharge spécifique à 5 C (mAh/g)
Exemple 1	2,77	0,5	154	117
Exemple 2	2,45	0,6	156	122
Exemple 3	2,55	0,6	151	111
Exemple 4	2,71	0,6	153	115
Exemple 5	2,52	0,5	152	113
Exemple 6	2,68	0,5	153	116
Exemple 7	2,55	0,8	152	92
Exemple 8	2,61	0,7	150	88
Exemple 9	2,73	0,7	152	103
Exemple 10	2,66	0,8	154	105
Exemple comparatif 1	2,72	1,1	155	62
Exemple comparatif 2	2,64	1,8	141	43

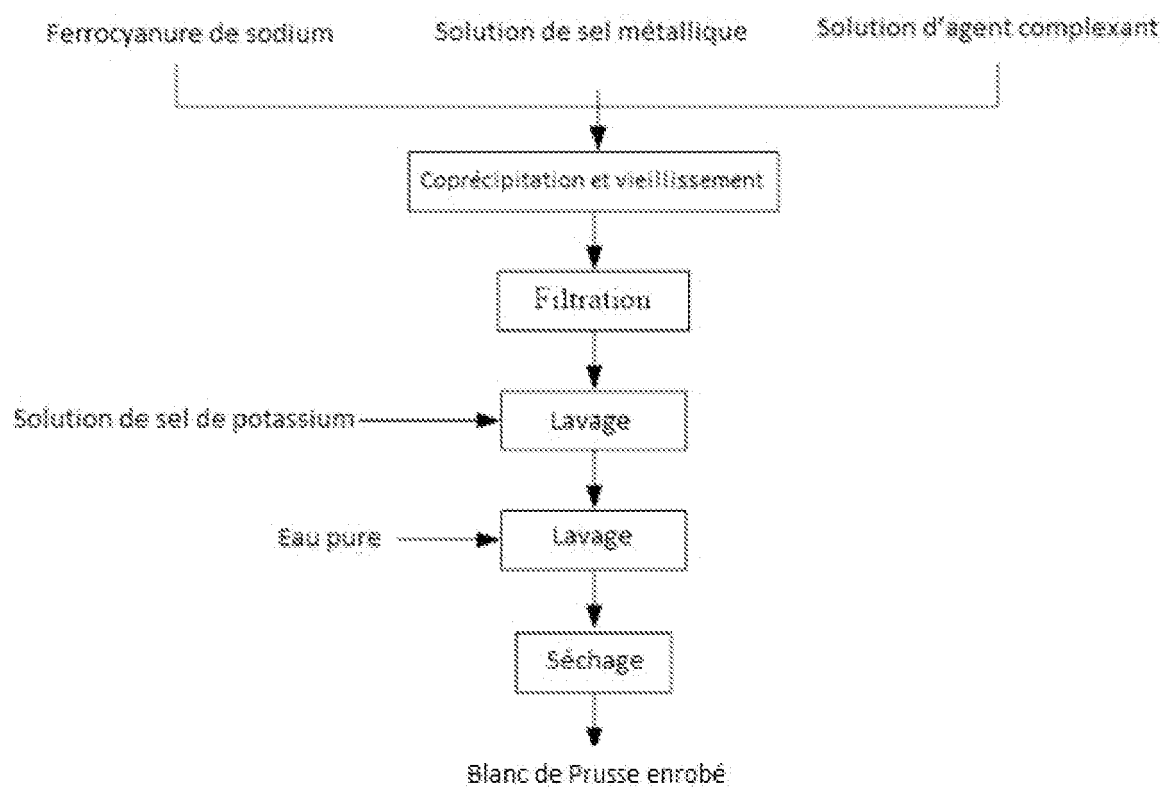
[0126] On voit dans le Tableau 1 que la morphologie et la capacité de décharge spécifique à 0,1 C du matériau de l'Exemple 1 ne sont pas très différentes de celles du matériau de l'Exemple comparatif 1, mais la teneur en humidité du matériau enrobé (Blanc de Prusse enrobé préparé dans l'Exemple 1) est considérablement réduite et la capacité de décharge spécifique à 5 C du matériau enrobé est significativement améliorée. Comparativement au produit de l'Exemple comparatif 1, le Blanc de Prusse enrobé préparé au moyen du procédé conventionnel de l'Exemple comparatif 2 possède un grand nombre de pores à sa surface, une teneur en humidité accrue, des capacités de décharge spécifique significativement réduites à 0,1 C et 5 C, et des performances fortement dégradées. Comparativement au produit de l'Exemple 1, les produits de Blanc de Prusse enrobé préparés dans les Exemples 2 à 6 ont un effet similaire et une teneur en humidité réduite ; et la capacité de décharge spécifique à 5 C de chacun des produits de Blanc de Prusse enrobé préparés dans les Exemples 2 à 6 est significativement accrue par rapport à l'Exemple comparatif 1. Comparativement à l'Exemple comparatif 1, la capacité de décharge spécifique à 5 C de chacun des produits de Blanc de Prusse enrobé préparés dans les Exemples 7 à 10 est significativement améliorée ; et la capacité de décharge spécifique à 0,1 C de chacun des produits de Blanc de Prusse enrobé préparés dans les Exemples 7 à 10 est équivalente à celle des Exemples 1 à 6 mais la teneur en humidité et la capacité de décharge spécifique à 5 C de chacun des produits de Blanc de Prusse enrobé préparés dans les Exemples 7 à 10 sont légèrement moins bonnes que celles des Exemples 1 à 6. On voit que le Blanc de Prusse enrobé préparé par lavage sous l'effet d'une force centrifuge dans la présente invention permet de réduire l'absorption d'eau et la teneur en humidité du Blanc de Prusse et d'améliorer significativement une capacité de charge/décharge spécifique d'une BSI préparée par le Blanc de Prusse enrobé à une vitesse de charge élevée ; et une fréquence de rotation pour générer la force centrifuge et une durée de lavage influenceront également sur la stabilité d'une BSI, notamment une capacité de décharge spécifique à une vitesse de charge élevée (5 C).

Revendications

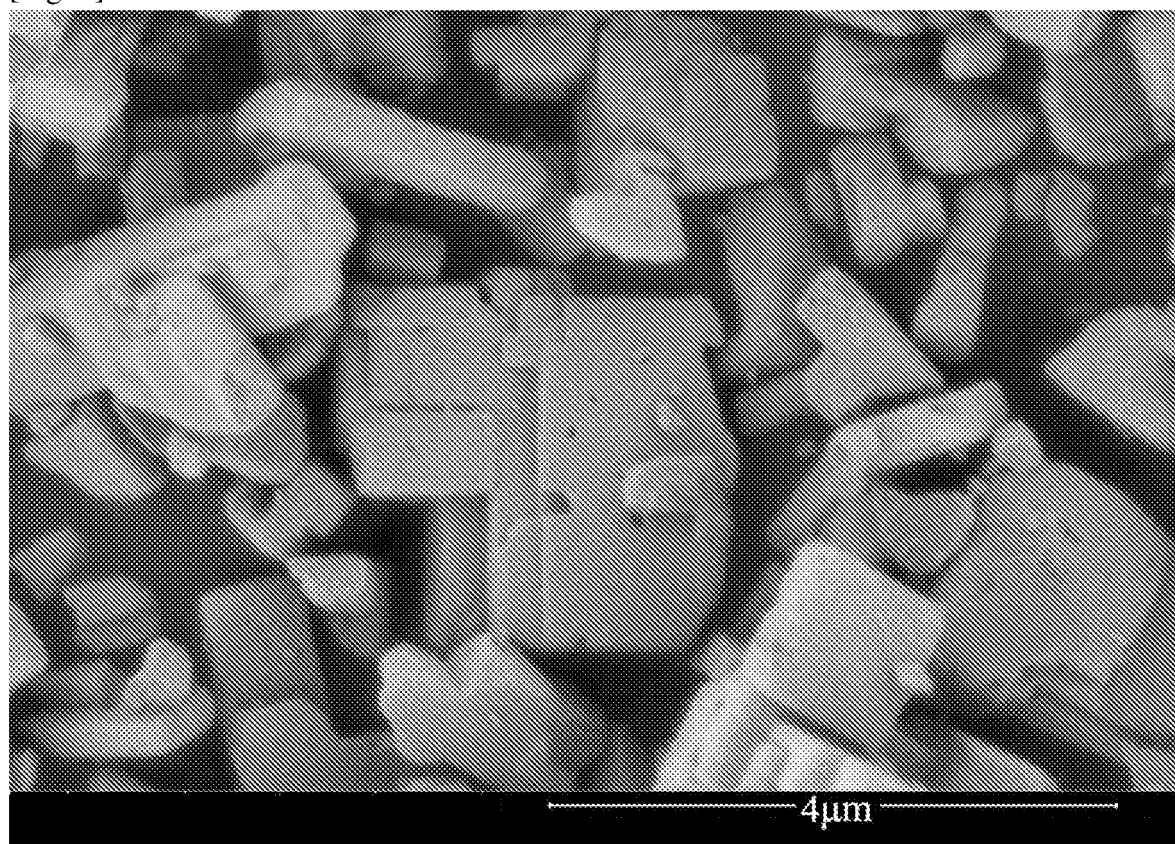
- [Revendication 1] Blanc de Prusse enrobé ayant pour formule chimique $K_xNa_{2-x}AFe(CN)_6$, ledit Blanc de Prusse enrobé comprenant un noyau de $Na_2AFe(CN)_6$ et une couche d'enrobage de $K_2AFe(CN)_6$; où x va de 0,06 à 0,6 et A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} .
- [Revendication 2] Blanc de Prusse enrobé selon la revendication 1, dans lequel, dans la formule chimique, x va de 0,06 à 0,3.
- [Revendication 3] Procédé de préparation du Blanc de Prusse enrobé selon la revendication 1 ou 2, comprenant les étapes suivantes :
sous l'effet d'une force centrifuge, lavage du Blanc de Prusse avec une solution de sel de potassium de telle sorte qu'au moins une partie d'ions sodium sur une surface du Blanc de Prusse soit remplacée par des ions potassium ; et lavage à l'eau et séchage pour obtenir le Blanc de Prusse enrobé, la force centrifuge étant générée avec une fréquence de rotation allant de 10 Hz à 60 Hz.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon la revendication 3, dans lequel la force centrifuge est générée avec une fréquence de rotation allant de 15 Hz à 50 Hz et de préférence de 20 Hz à 40 Hz.
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le sel de potassium dans la solution de sel de potassium est au moins un élément choisi dans le groupe constitué du sulfate de potassium, du nitrate de potassium, du chlorure de potassium et du citrate de potassium.
- [Revendication 6] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel la solution de sel de potassium présente une concentration en sel de potassium allant de 0,3 mol/L à 3 mol/L.
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel un pourcentage molaire de la solution de sel de potassium représente de 20 % à 100 % de la quantité de moles totale du Blanc de Prusse.
- [Revendication 8] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans lequel le lavage avec une solution de sel de potassium est effectué pendant 2 min à 15 min, et de préférence de 5 min à 10 min.
- [Revendication 9] Feuille d'électrode positive comprenant le Blanc de Prusse enrobé tel que défini à la revendication 1 ou 2.
- [Revendication 10] Batterie sodium-ion comprenant la feuille d'électrode positive telle que

définie à la revendication 9.

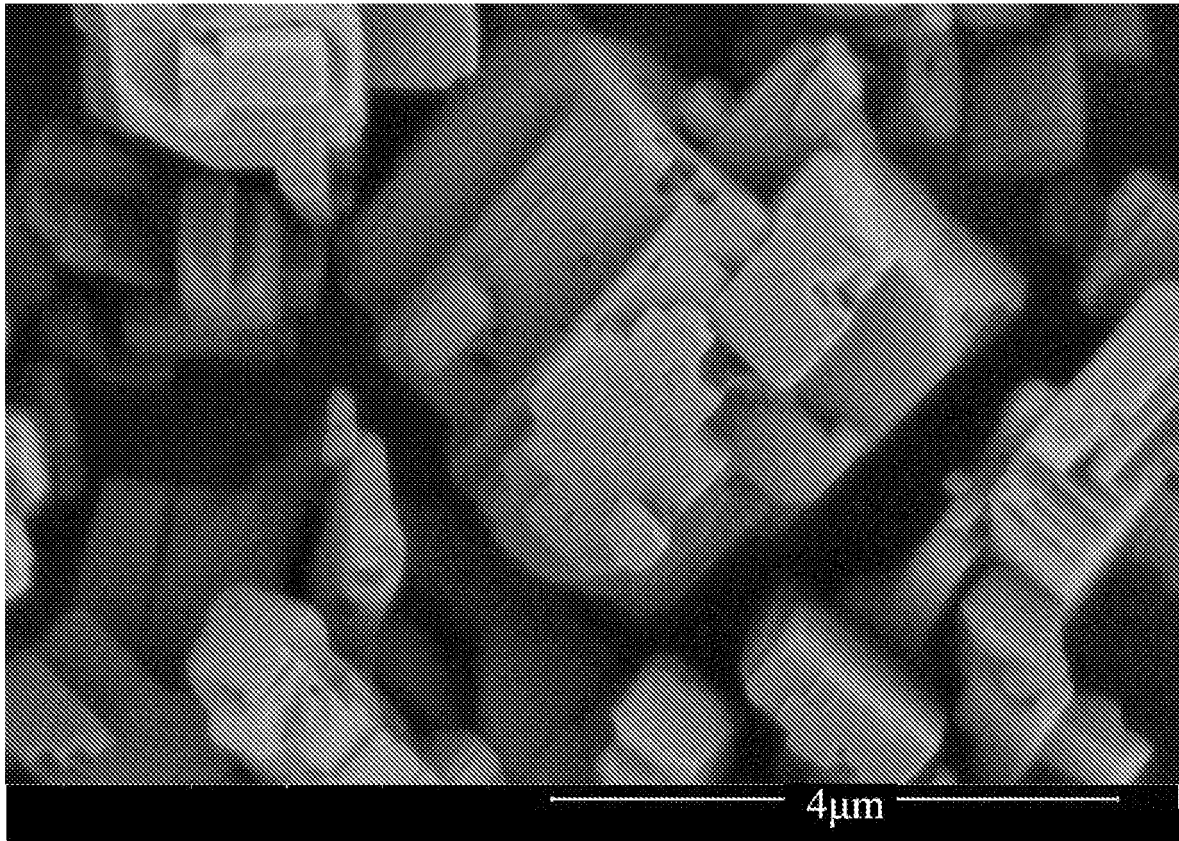
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

