

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 138 567

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

21 N° d'enregistrement national :

23 08157

51 Int Cl⁸ : H 01 M 10/054 (2023.01), H 01 M 4/58, 4/485, 4/36

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.07.23.

30 Priorité : 01.08.22 CN 202210915210.8.

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

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

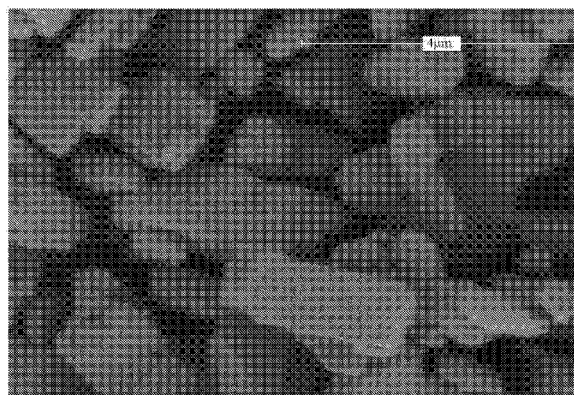
73 Titulaire(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 DÉRIVÉ DE PIGMENT DE PRUSSE MODIFIÉ ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELUI-CI.

57 La présente invention concerne un dérivé de pigment de Prusse modifié et un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci. Le dérivé de pigment de Prusse modifié comprend un composé vanadium et un dérivé de pigment de Prusse, dans lequel le composé vanadium est déposé sur une surface et/ou est dopé dans le dérivé de pigment de Prusse.

Figure de l'abrégé : figure 2



FR 3 138 567 - A1



Description

Titre de l'invention : DÉRIVÉ DE PIGMENT DE PRUSSE MODIFIÉ ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELUI-CI

- [0001] La présente invention concerne le domaine des matériaux de batterie et concerne en particulier un dérivé de pigment de Prusse modifié, un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci.
- [0002] Ces dernières années, les batteries lithium-ion (BLI) ont connu un développement rapide dans la nouvelle industrie de l'énergie et sont désormais largement utilisées dans les véhicules électriques, les dispositifs électroniques portables et les équipements intelligents du quotidien. Par conséquent, les ressources en lithium, déjà rares, s'épuisent de plus en plus. En outre, des problèmes tels que la pénurie en ressources lithium et l'augmentation des prix ont sérieusement entravé le développement des BLI. L'élément Na, qui fait partie du même groupe que Li, est présent en abondance dans la croûte terrestre, avec une étendue de distribution relativement large, et Na et Li présentent des propriétés physiques et chimiques similaires. Par conséquent, les batteries sodium-ion (BSI) devraient devenir une nouvelle solution de stockage de l'énergie pour remplacer les BLI.
- [0003] Les matériaux des dérivés de pigment de Prusse font actuellement partie des matériaux de cathode les plus prometteurs pour les BSI et présentent les caractéristiques des nanostructures à morphologie ouverte, i.e. de grands espaces entre les couches d'atomes et de grands canaux ioniques, une surface spécifique (SS) élevée et une fonctionnalisation contrôlable, qui sont propices à l'intercalation/désintercalation rapide des ions sodium. Par conséquent, les matériaux des dérivés de pigment de Prusse sont privilégiés et largement étudiés. Cependant, les matériaux des dérivés de pigment de Prusse présentent deux défauts critiques liés à leurs propres propriétés structurelles : 1. Il existe une grande quantité de molécules d'eau en réseau et d'eau coordonnée dans une structure de dérivé de pigment de Prusse, en conséquence de quoi le matériau proprement dit présente une teneur élevée en humidité, ce qui a un impact considérable sur les performances de vitesse de charge et les performances de cyclage d'une batterie. 2. Les propriétés d'absorption d'eau et d'oxydation à l'air d'un matériau de dérivé de pigment de Prusse ont un fort impact sur la capacité spécifique d'une batterie contenant un tel matériau, ce qui pose également un problème technique délicat qu'il est urgent de résoudre dans l'application des dérivés de pigment de Prusse en tant que matériaux de cathode.
- [0004] Pour surmonter les problèmes existant dans l'art antérieur, la présente invention a

pour premier objet de proposer un dérivé de pigment de Prusse modifié.

[0005] La présente invention a pour deuxième objet de proposer un procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié.

[0006] La présente invention a pour troisième objet de proposer un matériau de cathode.

[0007] La présente invention a pour quatrième objet de proposer une utilisation du dérivé de pigment de Prusse modifié dans une BSI ou une batterie potassium-ion (BPI).

[0008] Pour atteindre les objets ci-dessus, la présente invention adopte les solutions techniques suivantes.

[0009] Selon un premier aspect de la présente invention, un dérivé de pigment de Prusse modifié est proposé, comprenant un composé vanadium et un dérivé de pigment de Prusse, dans lequel le composé vanadium est déposé sur (« *is coated on* » en anglais) une surface et/ou est dopé dans le dérivé de pigment de Prusse. Il est entendu par « composé vanadium est déposé sur une surface » que le composé vanadium est déposé sur la surface du pigment de Prusse. Le pigment de Prusse est alors revêtu du composé vanadium.

[0010] Lorsque le composé vanadium est uniquement présent à la surface du dérivé de pigment de Prusse, le dérivé de pigment de Prusse modifié selon la présente invention est un dérivé de pigment de Prusse revêtu d'un composé vanadium. Lorsque le composé vanadium est uniquement présent à l'intérieur du dérivé de pigment de Prusse, le dérivé de pigment de Prusse modifié selon la présente invention est un dérivé de pigment de Prusse dopé au composé vanadium. Lorsque le composé vanadium est présent à la surface et à l'intérieur du dérivé de pigment de Prusse, le dérivé de pigment de Prusse modifié selon la présente invention est un dérivé de pigment de Prusse revêtu-dopé au composé vanadium.

[0011] Les matériaux de blanc de Prusse (« *Prussian White* » en anglais, ou PW) ou bleu de Prusse (« *Prussian Blue* » en anglais, ou PB) ont une excellente capacité de stockage du sodium, mais sont généralement caractérisés par des problèmes tels qu'un faible taux d'utilisation, un faible rendement, une faible performance de vitesse de charge et une instabilité du cyclage dans les applications pratiques. Dans la présente invention, un matériau de cathode à base de PB/PW est revêtu et/ou dopé avec un composé vanadium pour empêcher que le matériau de cathode à base de PB ne subisse le grave problème d'absorption d'eau et d'oxydation à l'air ; certains cations du composé vanadium entrent dans le cristal du pigment de Prusse et occupent les positions des molécules d'eau dans le réseau de celui-ci, réduisant ainsi les défauts structuraux du pigment de Prusse (les cations métalliques à grand rayon ionique occupent les positions des ions Na⁺ ou K⁺ dans les réseaux du pigment de Prusse, qui occupent plus d'espace, si bien que les molécules d'eau en réseau sont exclues, et l'élimination des molécules d'eau en réseau réduit les défauts du réseau) ; le revêtement et/ou le dopage

du composé vanadium sur la surface et/ou à l'intérieur du pigment de Prusse peut efficacement inhiber l'adsorption d'eau sur la surface, et le vanadium dans le composé vanadium possède des états de valence multiples, ce qui confère de nombreux potentiels d'oxydoréduction pour la charge/décharge d'une batterie et augmente par conséquent une capacité spécifique de la batterie ; et les cations à grand rayon ionique entrent dans les réseaux, ce qui augmente l'intervalle formé entre les canaux de transport des ions et améliore les performances de transport des ions sodium et des électrons. La présente invention réduit les défauts du dérivé de pigment de Prusse et améliore d'autant plus les performances électrochimiques du matériau, ce qui pallie le problème posé par les faibles performances de vitesse de charge, les faibles performances de cyclage et l'absorption d'eau élevée dans les pigments de Prusse.

- [0012] De préférence, le dérivé de pigment de Prusse a pour formule chimique $A_xB_yM_zN_a[(CN)_6]_b$,
- [0013] dans laquelle A est K ou Na ;
- [0014] B est K ou Na ;
- [0015] M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Cr et Zn ;
- [0016] N est Fe ou Zn ;
- [0017] $0,5 \leq x + y \leq 2$; z est choisi dans le groupe constitué de 1, 2 et 3 ; $0,5 \leq a \leq 3$; et $0,5 \leq b \leq 2$.
- [0018] De préférence, le dérivé de pigment de Prusse a pour formule chimique $A_xB_yM_zN_a[(CN)_6]_b$,
- [0019] dans laquelle A est Na ;
- [0020] B est K ;
- [0021] M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Cr et Zn ;
- [0022] N est Fe ou Zn ;
- [0023] $0,5 \leq x + y \leq 2$; $x > y$; z est choisi dans le groupe constitué de 1, 2 et 3 ; $0,5 \leq a \leq 3$; et $0,5 \leq b \leq 2$.
- [0024] Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, dans le dérivé de pigment de Prusse, une teneur en Na est supérieure à une teneur en K. Dans certains autres modes de réalisation de la présente invention, dans le dérivé de pigment de Prusse, une teneur en K peut être supérieure à une teneur en Na ; ou le dérivé de pigment de Prusse comprend seulement K.
- [0025] De préférence, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $0,8 \leq x + y \leq 2$; mieux encore, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $1 \leq x + y \leq 2$; d'une manière encore préférable, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $x + y \leq 2$; et mieux encore, dans la formule chimique du dérivé de

pigment de Prusse, $x + y = 2$.

[0026] De préférence, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, z vaut 1 ou 3 et, mieux encore, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, z vaut 1.

[0027] De préférence, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $0,7 \leq a \leq 3$; mieux encore, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $1 \leq a \leq 3$; d'une manière encore préférable, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, a vaut 1, 2 ou 3 ; et mieux encore, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, a vaut 1 ou 3.

[0028] De préférence, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $0,7 \leq b \leq 2$; mieux encore, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, $1 \leq b \leq 2$; et d'une manière encore préférable, dans la formule chimique du dérivé de pigment de Prusse, b vaut 1 ou 2.

[0029] De préférence, le dérivé de pigment de Prusse a pour formule chimique $A_xB_yM_zN_a[(CN)_6]_b$,

[0030] dans laquelle A est K ou Na ;

[0031] B est K ou Na ;

[0032] M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Cr et Zn ;

[0033] N est Fe ou Zn ;

[0034] $x + y = 2$; z vaut 1 ; a vaut 1 ou 3 ; et b vaut 1 ou 2.

[0035] De préférence, le composé vanadium est au moins un élément choisi dans le groupe constitué d'un vanadate de métal alcalin, d'un vanadate de métal alcalinoterreux et d'un vanadate de métal de transition (« *transition metal vanadate* » ou TMV en anglais, VMT en français).

[0036] De préférence, le vanadate de métal alcalin comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué du vanadate de lithium, du vanadate de sodium et du vanadate de potassium.

[0037] De préférence, le vanadate de métal alcalinoterreux comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué du vanadate de calcium, du vanadate de magnésium et du vanadate de strontium.

[0038] De préférence, le VMT comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué du vanadate de manganèse, du vanadate de fer, du vanadate de cobalt, du vanadate de nickel, du vanadate de cuivre, du vanadate de zinc et du vanadate d'argent.

[0039] De préférence, un rapport molaire du composé vanadium sur le dérivé de pigment de Prusse est de (0,1 à 20) : 100 ; et, mieux encore, le rapport molaire du composé vanadium au dérivé de pigment de Prusse est de (0,1 à 10) : 100.

[0040] Selon un deuxième aspect de la présente invention, il est proposé un procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié fourni dans le premier aspect de la

présente invention, comprenant l'étape suivante :

- [0041] mélange d'un pigment de Prusse avec un composé vanadium pour entraîner une réaction permettant d'obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié.
- [0042] De préférence, la réaction est spécifiquement réalisée de la façon suivante : exposition d'une solution de pigment de Prusse et d'une solution de composé de vanadium à une réaction en phase liquide.
- [0043] De préférence, la réaction en phase liquide est réalisée à une température allant de 0 °C à 80 °C ; mieux encore, la réaction en phase liquide est réalisée à une température allant de 5 °C à 80 °C ; et d'une manière encore préférable, la réaction en phase liquide est réalisée à une température allant de 5 °C à 40 °C.
- [0044] De préférence, la réaction en phase liquide est réalisée pendant 5 min à 80 min ; et, mieux encore, la réaction en phase liquide est réalisée pendant 10 min à 60 min. Ainsi, de préférence, la réaction en phase liquide est réalisée à une température allant de 0 °C à 80 °C pendant 5 min à 80 min.
- [0045] De préférence, la réaction en phase liquide est réalisée sous agitation à une vitesse de rotation de 50 tr/min à 450 tr/min ; mieux encore, la réaction en phase liquide est réalisée sous agitation à une vitesse de rotation de 100 tr/min à 400 tr/min ; et, d'une manière encore préférable, la réaction en phase liquide est réalisée sous agitation à une vitesse de rotation de 200 tr/min à 400 tr/min.
- [0046] De préférence, le pigment de Prusse comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué de $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_{0.84}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$, $\text{Na}_2\text{CrFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_2\text{CrFe}(\text{CN})_6$ et $\text{Na}_{1.63}\text{FeFe}(\text{CN})_6$.
- [0047] De préférence, le composé vanadium est préparé en mélangeant un composé contenant du vanadium avec une source de cations métalliques pour permettre une réaction. Mieux encore, le composé vanadium est préparé en effectuant les étapes suivantes de : mélange d'une solution d'un composé contenant du vanadium avec une solution de source de cations métalliques pour permettre une réaction, afin d'obtenir une solution d'un composé vanadium.
- [0048] De préférence, le composé contenant du vanadium est choisi dans le groupe constitué de l'orthovanadate, du pyrovanadate, du métavanadate et d'un oxyde de vanadium.
- [0049] De préférence, l'orthovanadate comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué du vanadate de sodium, du vanadate de potassium, du vanadate de lithium, du vanadate de manganèse, du vanadate de nickel, du vanadate de fer, du vanadate de cuivre, du vanadate de cobalt, du vanadate d'argent, du vanadate de chrome, du vanadate de calcium, du vanadate de magnésium, du vanadate d'étain et du vanadate de ruthénium. L'orthovanadate selon la présente invention n'est pas limité aux types

d'orthovanadate susmentionnés, et un autre vanadate métallique peut également être utilisé.

- [0050] De préférence, le métavanadate comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué du métavanadate d'ammonium (« *ammonium metavanadate* » en anglais, ou AMV), du métavanadate de sodium (« *sodium metavanadate* » en anglais, ou SMV), du métavanadate de potassium et du métavanadate d'argent.
- [0051] De préférence, le pyrovanadate comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué du pyrovanadate de sodium, du pyrovanadate d'ammonium et du pyrovanadate de potassium.
- [0052] De préférence, l'oxyde de vanadium est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de vanadium, du trioxyde de vanadium, du dioxyde de vanadium et du pentoxyde de vanadium.
- [0053] De préférence, le pigment de Prusse est préparé en solution pour être utilisé ; et mieux encore, un procédé de préparation de la solution de pigment de Prusse comprend : sous un gaz protecteur, le mélange du pigment de Prusse avec de l'eau.
- [0054] De préférence, le gaz protecteur est l'azote ou l'argon.
- [0055] De préférence, le procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié comprend en outre : l'ajout d'un tensioactif et/ou d'un additif.
- [0056] De préférence, le tensioactif et l'additif sont ceux couramment utilisés dans le domaine des batteries.
- [0057] De préférence, le procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié comprend en particulier les étapes suivantes de :
- [0058] (1) mélange d'un pigment de Prusse avec de l'eau, agitation d'un mélange obtenu, ajout du mélange à un réacteur et introduction d'un gaz protecteur pour obtenir une solution de pigment de Prusse ;
- [0059] (2) mélange d'un composé contenant du vanadium avec une solution de source d'ions métalliques pour permettre une réaction, afin d'obtenir une solution d'un composé vanadium ; et
- [0060] (3) mélange de la solution de composé de vanadium avec la solution de pigment de Prusse pour permettre une réaction à une température allant de 0 °C à 80 °C pendant 5 min à 80 min, filtration, lavage et séchage pour obtenir le dérivé de Prusse modifié.
- [0061] Selon un troisième aspect de la présente invention, un matériau de cathode est fourni, comprenant le dérivé de pigment de Prusse modifié fourni selon le premier aspect de la présente invention, tel que défini ci-avant.
- [0062] Selon un quatrième aspect de la présente invention, l'utilisation du dérivé de pigment de Prusse modifié fourni dans le premier aspect de la présente invention dans une BSI ou une BPI est fournie.
- [0063] Selon un cinquième aspect de la présente invention, l'utilisation du matériau de

cathode fourni dans le troisième aspect de la présente invention dans une batterie sodium-ion ou une batterie potassium-ion est fournie.

[0064] La présente invention présente les effets bénéfiques suivants : le dérivé de pigment de Prusse modifié selon la présente invention présente les caractéristiques de stabilité thermique élevée, de morphologie régulière et d'excellentes performances électro-chimiques.

[0065] En particulier, selon la présente invention, le dérivé de pigment de Prusse est revêtu et/ou dopé au composé vanadium de façon à obtenir une morphologie régulière du matériau. Les cations métalliques contenus dans le composé vanadium peuvent pénétrer rapidement dans les réseaux du dérivé de pigment de Prusse et occuper les positions initiales des molécules d'eau dans le réseau, ce qui réduit les défauts structuraux du matériau, augmente l'intégrité d'une structure cristalline du matériau et élimine les molécules d'eau en réseau à l'origine des défauts internes du matériau. En outre, le revêtement et/ou le dopage du composé vanadium peuvent prévenir l'absorption d'humidité et l'oxydation dans le dérivé de pigment de Prusse et augmenter la performance de vitesse de charge d'une batterie. Du fait que le vanadium est un élément métallique multivalent, le revêtement et le dopage au vanadium du matériau de cathode au pigment de Prusse peuvent créer des sites d'oxydoréduction multiples et améliorer la capacité théorique relative du matériau de batterie.

[0066] Le procédé de préparation selon la présente invention présente moins de procédures, des opérations simples et utilise des matières premières bon marché. La présente invention utilise une solution aqueuse comme solvant, ce qui est respectueux de l'environnement. En outre, un produit du procédé de préparation peut être facilement purifié et séparé, ce qui permet une production industrielle à grande échelle.

Brève description des dessins

[0067] [Fig.1] La [Fig.1] est une image par microscopie électronique à balayage (MEB) du blanc de Prusse (PW) à base de manganèse de l'Exemple 1.

[0068] [Fig.2] La [Fig.2] est une image MEB du dérivé de pigment de Prusse modifié de l'Exemple 1.

[0069] [Fig.3] La [Fig.3] est une image par microscopie électronique en transmission (MET) du dérivé de pigment de Prusse modifié de l'Exemple 1.

[0070] La mise en œuvre spécifique de la présente invention va être décrite plus en détail ci-après en référence aux dessins et exemples qui l'accompagnent, bien que la mise en œuvre et la protection de la présente invention ne soient pas limitées à ceux-ci. Il convient de noter que les procédés qui ne sont pas expressément décrits en détail ci-après peuvent être mis en œuvre ou compris par l'homme du métier en référence à l'art antérieur. Tous les réactifs ou instruments utilisés qui ne sont pas associés à un

fabricant donné sont des produits du commerce conventionnels.

[0071] Le blanc de Prusse (PW) à base de manganèse, le bleu de Prusse (PB) à base de nickel, le blanc de Prusse (PW) à base de cobalt, le blanc de Prusse (PW) à base de zinc et le blanc de Prusse (PW) à base de fer dans les exemples de la présente invention peuvent être chacun préparés en référence au procédé de préparation des complexes de Prusse de l'art antérieur.

[0072] **Exemple 1**

[0073] Un dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant un dérivé de PW avec $K_2V_6O_{16}$, où le dérivé de PW avait pour formule chimique $Na_{1.85}K_{0.15}MnFe(CN)_6$.

[0074] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

[0075] (1) 1 mol de PW à base de manganèse ($Na_2MnFe(CN)_6$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PW à base de manganèse dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 5 °C pour obtenir une solution A.

[0076] (2) 3 mol d'AMV et 1 mol de chlorure de potassium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre l'AMV et le chlorure de potassium dans l'eau déminéralisée et à les faire entièrement réagir pour obtenir une solution B.

[0077] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PW à base de manganèse et un mélange résultant a été agité lentement pour permettre une réaction à 5 °C, avant de le laisser reposer 10 min.

[0078] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $Na_{1.85}K_{0.15}MnFe(CN)_6 \cdot @ K_2V_6O_{16}$.

[0079] Des images MEB du PW à base de manganèse et du dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple ont été obtenues par MEB. Une image MEB du PW à base de manganèse a été représentée sur la [Fig.1] et une image MEB du dérivé de pigment de Prusse modifié a été représentée sur la [Fig.2]. On voit en comparant la [Fig.1] et la [Fig.2] que le dérivé de pigment de Prusse modifié a une surface plus régulière et moins de défauts structurels que le PW à base de manganèse.

[0080] Une image MET du dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été obtenue par MET et les résultats des tests ont été représentés sur la [Fig.3]. On voit en regardant la [Fig.3] que $K_2V_6O_{16}$ est appliqué avec réussite sur une surface de $Na_{1.85}K_{0.15}MnFe(CN)_6$ pour former une couche de revêtement d'une épaisseur d'environ 5 nm

à 10 nm sur $\text{Na}_{1.85}\text{K}_{0.15}\text{MnFe}(\text{CN})_6$.

[0081] **Exemple 2**

[0082] Un dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant du PW à base de manganèse avec Na_3VO_4 , où le PW à base de manganèse avait pour formule chimique $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$.

[0083] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

[0084] (1) 1 mol de PW à base de manganèse ($\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PW à base de manganèse dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 5 °C pour obtenir une solution A.

[0085] (2) 1 mol d'AMV et 3 mol de chlorure de sodium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre entièrement l'AMV et le chlorure de sodium dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution B.

[0086] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PW à base de manganèse et un mélange résultant a été agité en continu pour permettre une réaction à 5 °C, avant de le laisser reposer pendant 1 heure.

[0087] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6 \cdot x \text{Na}_3\text{VO}_4$.

[0088] **Exemple 3**

[0089] Un dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant un dérivé de bleu de Prusse (PB) avec KVO_3 , où le dérivé de PB avait pour formule chimique $\text{Na}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{NiFe}(\text{CN})_6$.

[0090] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

[0091] (1) 1 mol de PB à base de nickel ($\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PB à base de nickel dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 10 °C pour obtenir une solution A.

[0092] (2) 2 mol d'AMV et 2 mol de chlorure de potassium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre entièrement l'AMV et le chlorure de potassium dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution B.

- [0093] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PB à base de nickel et un mélange résultant a été agité en continu pour permettre une réaction à 10 °C, avant de le laisser reposer pendant 45 min.
- [0094] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $\text{Na}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{NiFe(CN)}_6 \cdot \text{KVO}_3$.
- [0095] **Exemple 4**
- [0096] Un dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant un dérivé de PW avec KVO_3 , où le dérivé de PW avait pour formule chimique $\text{Na}_{1.85}\text{K}_{0.15}\text{CoFe(CN)}_6$.
- [0097] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0098] (1) 1 mol de PW à base de manganèse ($\text{Na}_2\text{CoFe(CN)}_6$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PW à base de cobalt dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 3 °C pour obtenir une solution A.
- [0099] (2) 2 mol d'AMV et 2 mol de chlorure de potassium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre entièrement l'AMV et le chlorure de potassium dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution B.
- [0100] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PW à base de cobalt et un mélange résultant a été agité en continu pour permettre une réaction à 3 °C, avant de le laisser reposer pendant 20 min.
- [0101] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $\text{Na}_{1.85}\text{K}_{0.15}\text{CoFe(CN)}_6 \cdot \text{KVO}_3$.
- [0102] **Exemple 5**
- [0103] Un dérivé de blanc de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant un dérivé de PW avec KVO_3 , où le dérivé de PW avait pour formule chimique $\text{Na}_{1.75}\text{K}_{0.25}\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$.
- [0104] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0105] (1) 1 mol de PW à base de zinc ($\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PW à base de zinc

dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 10 °C pour obtenir une solution A.

[0106] (2) 2 mol de V_2O_3 et 2 mol de chlorure de potassium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre entièrement le V_2O_3 et le chlorure de potassium dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution B.

[0107] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PW à base de zinc et un mélange résultant a été agité en continu pour permettre une réaction à 10 °C, avant de le laisser reposer pendant 30 min.

[0108] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $Na_{1.75}K_{0.25}Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot @ KVO_3$.

[0109] **Exemple 6**

[0110] Un dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant un dérivé de PW avec KVO_3 , où le dérivé de PW avait pour formule chimique $Na_{1.56}K_{0.44}Fe Fe(CN)_6$.

[0111] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

[0112] (1) 1 mol de PW à base de fer ($Na_2FeFe(CN)_6 \cdot 3.1H_2O$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PW à base de fer dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 15 °C pour obtenir une solution A.

[0113] (2) 2 mol d'AMV et 2 mol de chlorure de potassium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre entièrement l'AMV et le chlorure de potassium dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution B.

[0114] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PW à base de fer et un mélange résultant a été agité en continu pour permettre une réaction à 15 °C, avant de le laisser reposer pendant 40 min.

[0115] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de blanc de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $Na_{1.56}K_{0.44}Fe Fe(CN)_6 \cdot @ KVO_3$.

[0116] **Exemple 7**

[0117] Un dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé en revêtant et en dopant un dérivé de PW avec Na_3VO_4 , où le dérivé de PW avait pour formule

chimique $\text{Na}_{0,84}\text{Ni} [\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,71}$.

[0118] En particulier, le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple a été préparé à l'aide d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

[0119] (1) 1 mol de PW à base de nickel ($\text{Na}_{0,84}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,71} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été pesée et ajoutée à 500 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement à une vitesse de rotation de 400 tr/min de façon à dissoudre entièrement le PW à base de nickel dans l'eau déminéralisée, puis incubé dans un bain de glace à 5 °C pour obtenir une solution A.

[0120] (2) 2 mol d'AMV et 6 mol de chlorure de sodium ont été pesées et ajoutées à 250 mL d'eau déminéralisée et un mélange résultant a été agité vigoureusement de façon à dissoudre entièrement l'AMV et le chlorure de sodium dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution B.

[0121] (3) La solution B a été lentement ajoutée goutte à goutte à la solution A contenant le PW à base de nickel et un mélange résultant a été agité en continu, chauffé lentement à 80 °C, avant de le laisser reposer pendant 20 min.

[0122] (4) Un mélange obtenu à l'étape (3) a été filtré et un résidu de filtration résultant a été lavé et séché jusqu'au lendemain dans une étuve à 80 °C pour obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié de cet exemple, représenté par la formule $\text{Na}_{0,84}\text{Ni} [\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,71} \cdot @ \text{Na}_3\text{VO}_4$.

[0123] Les dérivés de pigment de Prusse modifiés préparés dans les Exemples 1 à 7 pourraient être utilisés comme matériaux de cathode.

[0124] **Exemple comparatif 1**

[0125] Dans cet exemple comparatif, le PW à base de manganèse ($\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$) de l'Exemple 1 a été utilisé comme matériau de cathode.

[0126] Les matériaux préparés dans les Exemples 1 à 7 et l'Exemple comparatif 1 ont chacun été utilisés comme feuille d'électrode positive et la feuille d'électrode positive a été séchée dans une étuve à 80 °C pendant 3 h et découpée en un disque de 12 mm de diamètre. Une demi-cellule a été assemblée avec la feuille d'électrode sèche en tant qu'électrode positive, une feuille de sodium en tant qu'électrode négative (contre-électrode), une membrane composite en fibre de verre en tant que séparateur, et une solution mixte de 1 mol/L de NaPF_6 , de carbonate d'éthylène (EC), de diméthylcarbonate (DMC) et de diéthylcarbonate (DEC) (EC, DMC et DEC étaient présents selon un ratio volumique de 1:1:1) en tant qu'électrolyte. Les performances de décharge de la demi-cellule préparée ont été testées par un système de détection de batterie CT2001A, dans lequel une tension de coupure allait de 2,0 V à 4,0 V ; la demi-cellule a d'abord été chargée à 0,2 C à 4,0 V puis chargée à 4,0 V à une valeur de courant inférieure ou égale à 0,05 C ; et un test de performance de décharge a été réalisé à 0,1 C, 1 C, 3 C et 5 C. Les résultats des tests spécifiques ont été représentés

dans le Tableau 1 ci-après.

[0127] Tableau 1 : Propriétés électriques des matériaux préparés dans les Exemples 1 à 7 et l'Exemple comparatif 1

[Tableaux1]

Exemple	0,1 C(mAh/ g)	1 C(mAh/ g)	3 C(mAh/ g)	5 C(mAh/ g)	Plage de tension (V)
Exemple comparatif 1	130,1	105,3	97,9	64,2	2 à 4
Exemple 1	154,6	145,7	121,5	113,1	2 à 4
Exemple 2	162,2	151,9	140,6	122,7	2 à 4
Exemple 3	140,8	124,1	102,6	94,6	2 à 4
Exemple 4	160,4	144,2	135,4	125,9	2 à 4
Exemple 5	145,4	123,8	110,2	103,2	2 à 4
Exemple 6	146,7	129,5	114,9	105,3	2 à 4
Exemple 7	161,4	154,6	137,5	120,1	2 à 4

[0128] On voit dans le Tableau 1 que, comparativement au matériau de cathode au PW à base de manganèse de l'Exemple comparatif 1, les dérivés de pigment de Prusse modifiés préparés dans les Exemples 1 à 7 de la présente invention sont chacun revêtus et dopés avec un composé vanadate. Du fait que le vanadium est un élément métallique multivalent, le revêtement et le dopage au vanadium du matériau du dérivé de pigment de Prusse peuvent créer des sites d'oxydoréduction multiples et améliorer la capacité théorique relative du matériau de batterie, améliorant ainsi considérablement les propriétés électriques d'une batterie.

[0129] La teneur en eau de chacun des dérivés de pigment de Prusse modifiés préparés dans les Exemples 1 à 7 a été testée avant et après le dépôt du revêtement et les résultats des tests spécifiques ont été notés dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0130] Tableau 2 : Résultats des tests de teneur en eau des dérivés de pigment de Prusse modifiés dans les Exemples 1 à 7

[Tableaux2]

Exemple	Teneur en eau (%)	
	Avant le dépôt du revêtement	Après le dépôt du revêtement
Exemple 1	1,2	0,45
Exemple 2	0,89	0,23
Exemple 3	0,96	0,51
Exemple 4	0,82	0,44
Exemple 5	0,73	0,29
Exemple 6	1,15	0,46
Exemple 7	0,91	0,39

[0131] On voit dans le Tableau 2 qu'après dépôt du revêtement d'un dérivé de pigment de Prusse avec un composé vanadate selon la présente invention, la teneur en eau du matériau du dérivé de pigment de Prusse peut être considérablement réduite, indiquant que les cations métalliques dans le composé vanadate peuvent entrer rapidement dans les réseaux du dérivé de pigment de Prusse et occuper les positions des molécules d'eau en réseau initiales afin d'éliminer les molécules d'eau dans le réseau à l'origine des défauts internes du dérivé de pigment de Prusse, ce qui réduit les défauts internes du matériau du dérivé de pigment de Prusse et augmente l'intégrité d'une structure cristalline du matériau du dérivé de pigment de Prusse.

[0132] Les exemples de la présente invention sont décrits en détail plus haut, mais la présente invention n'est pas limitée à ceux-ci. Diverses modifications peuvent être apportées dès lors qu'elles ne s'écartent pas de l'objet de la présente invention et qu'elles restent dans le champ des connaissances de l'homme du métier. En outre, en l'absence de contradiction, les exemples de la présente invention et les caractéristiques décrites dans ceux-ci peuvent être associés les uns aux autres.

Revendications

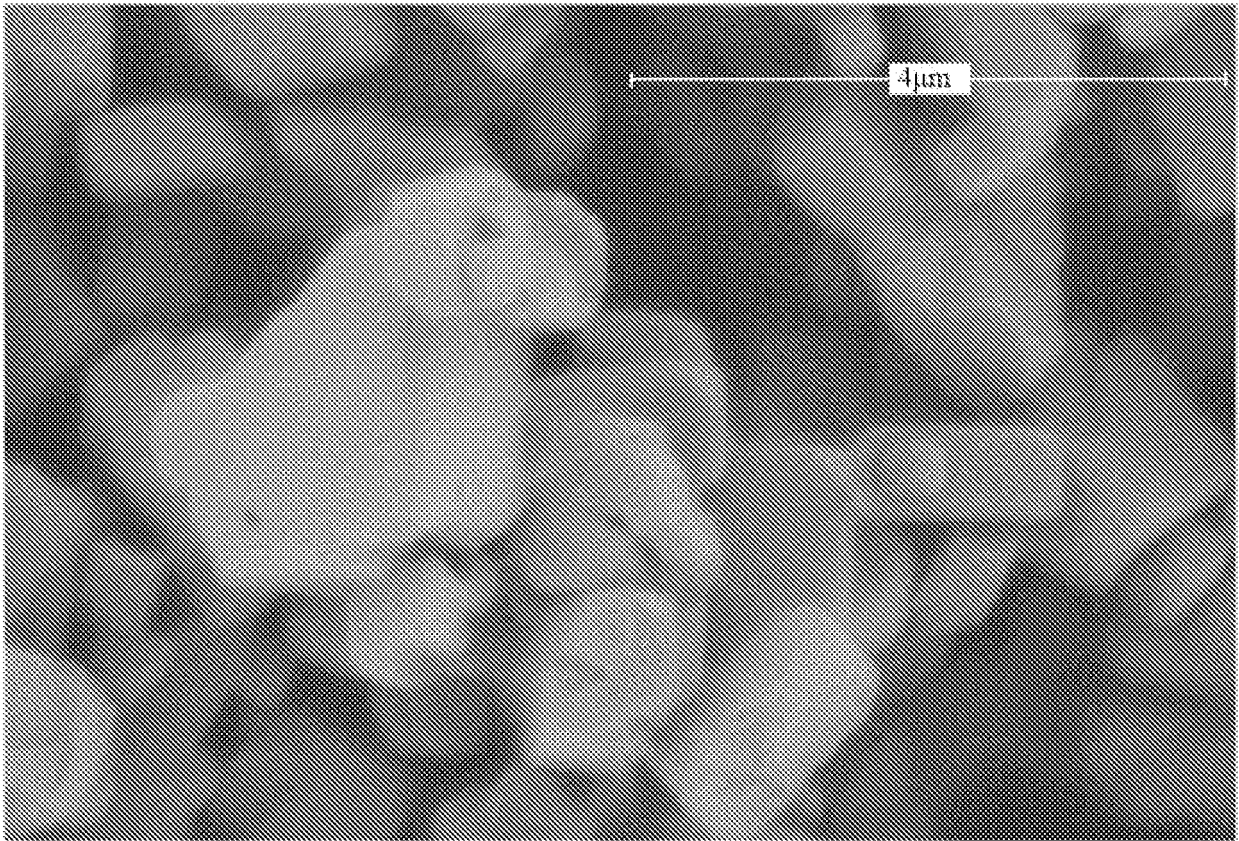
- [Revendication 1] Dérivé de pigment de Prusse modifié, comprenant un composé vanadium et un dérivé de pigment de Prusse, dans lequel le composé vanadium est déposé sur une surface et/ou est dopé dans le dérivé de pigment de Prusse.
- [Revendication 2] Dérivé de pigment de Prusse modifié selon la revendication 1, dans lequel le dérivé de pigment de Prusse a pour formule chimique $A_xB_yM_zN_a[(CN)_6]_b$,
 dans laquelle A est K ou Na ;
 B est K ou Na ;
 M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Cr et Zn ;
 N est Fe ou Zn ;
 $0,5 \leq x + y \leq 2$; z est choisi dans le groupe constitué de 1, 2 et 3 ; $0,5 \leq a \leq 3$; et $0,5 \leq b \leq 2$.
- [Revendication 3] Dérivé de pigment de Prusse modifié selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé vanadium est au moins un élément choisi dans le groupe constitué d'un vanadate de métal alcalin, d'un vanadate de métal alcalinoterreux et d'un vanadate de métal de transition .
- [Revendication 4] Dérivé de pigment de Prusse modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel un rapport molaire du composé vanadium sur le dérivé de pigment de Prusse est de (0,1 à 20) : 100.
- [Revendication 5] Procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant l'étape suivante : mélange d'un pigment de Prusse avec un composé vanadium pour entraîner une réaction permettant d'obtenir le dérivé de pigment de Prusse modifié.
- [Revendication 6] Procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié selon la revendication 5, dans lequel la réaction est spécifiquement réalisée de la façon suivante : exposition d'une solution de pigment de Prusse et d'une solution de composé de vanadium à une réaction en phase liquide.
- [Revendication 7] Procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié selon la revendication 6, dans lequel la réaction en phase liquide est réalisée à une température allant de 0 °C à 80 °C pendant 5 min à 80 min.
- [Revendication 8] Procédé de préparation du dérivé de pigment de Prusse modifié selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel le pigment de Prusse comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué

de $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_{0.84}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$, $\text{Na}_2\text{CrFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_2\text{CrFe}(\text{CN})_6$ et $\text{Na}_{1.63}\text{FeFe}(\text{CN})_6$.

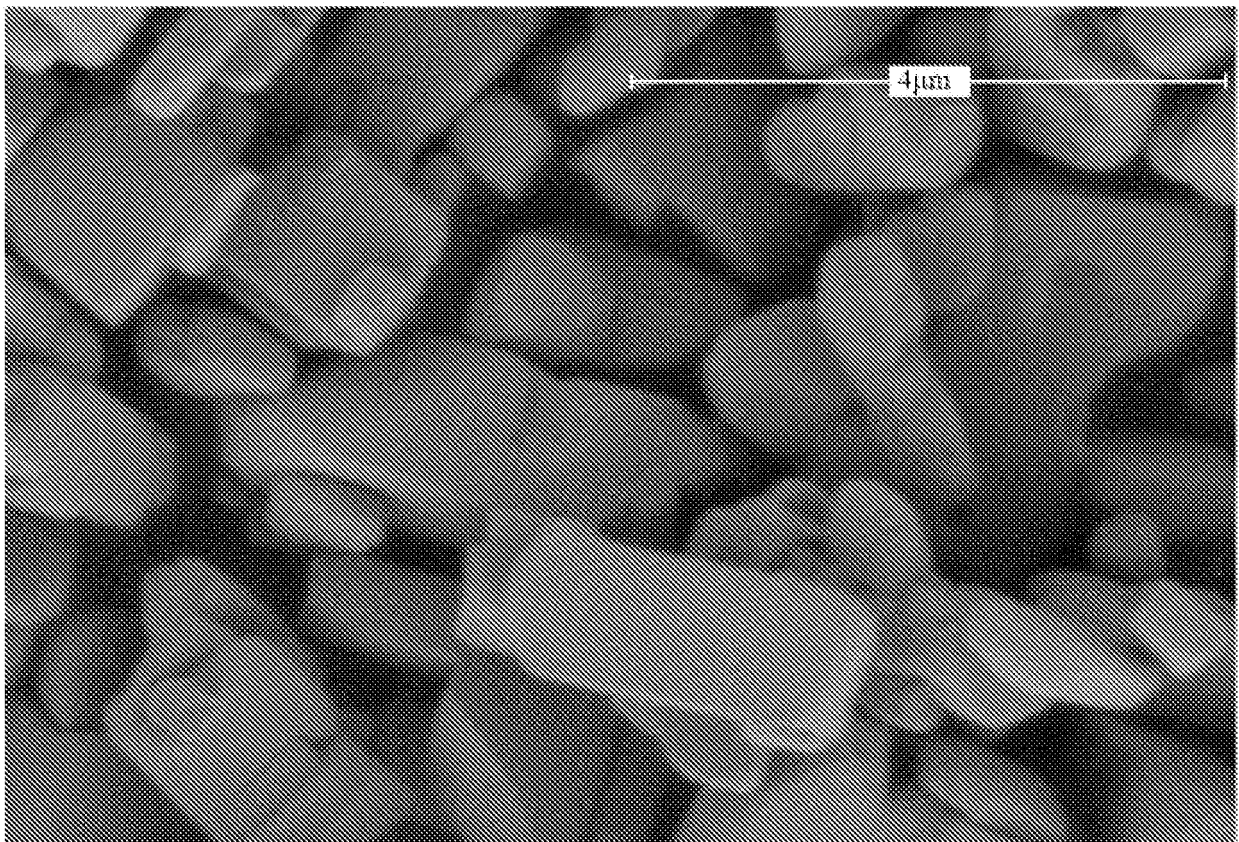
[Revendication 9] Matériau de cathode comprenant le dérivé de pigment de Prusse modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

[Revendication 10] Utilisation du matériau de cathode selon la revendication 9 dans une batterie sodium-ion ou une batterie potassium-ion.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

