

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 143 208
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 23 13050
51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/36 (2024.01), H 01 M 10/054

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 24.11.23. 30 Priorité : 08.12.22 CN 2022115734591.	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.
43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.	72 Inventeur(s) : YU Haijun, LI Aixia, XIE Yinghao et LI Changdong.
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.	73 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois.
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :	74 Mandataire(s) : Laurent & Charras.
○ Demande(s) d'extension :	

54 MATÉRIAU DE CATHODE AU BLANC OU BLEU DE PRUSSE ET PROCÉDÉ DE RÉPARATION D'UN DÉFAUT DE CELUI-CI.

57 L'invention concerne un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse et un procédé de réparation de défaut de celui-ci, et la divulgation concerne le domaine technique des batteries au sodium. Le procédé de réparation des défauts dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse comprend l'ajout goutte à goutte d'une seconde solution à une première solution pour une réaction de co-précipitation afin de former un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, dans lequel la première solution contient un ferrocyanure avec une concentration de 1 à 2 mol/L, et la seconde solution contient un sel de métal de transition divalent soluble ; et l'abaissement d'une température entre 20°C et 30°C au dernier stade de la réaction, puis la réalisation d'un vieillissement. Selon la présente demande, l'augmentation de la concentration du ferrocyanure dans la première solution est bénéfique pour réduire les quantités de défauts de lacune, d'eau coordonnée et d'eau de cristallisation. En abaissant la température pour précipiter le ferrocyanure n'ayant pas réagi sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse et en effectuant une réaction supplémentaire pendant le vieillissement pour réduire le nombre de défauts de lacune, un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse avec une excellente stabilité de cyclage et capacité de gramme peut être obtenu.

FR 3 143 208 - A1



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAU DE CATHODE AU BLANC OU BLEU DE PRUSSE ET PROCÉDÉ DE RÉPARATION D'UN DÉFAUT DE CELUI-CI

Domaine technique

[0001] La présente divulgation concerne le domaine technique des batteries au sodium, et en particulier un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse et un procédé de réparation d'un défaut de celui-ci.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Avec le développement de l'économie et de la société, une grande variété de dispositifs de stockage d'énergie ont émergé, tels que les batteries lithium-ion, qui sont largement utilisées en tant que dispositifs de stockage d'énergie relativement matures dans des domaines tels que l'électronique grand public et les véhicules électriques. Cependant, comme les ressources en lithium sont rares dans les réserves et centrées sur la région Amérique, il est difficile de répondre aux besoins des batteries lithium-ion dont le développement est rapide. Par conséquent, il est nécessaire de développer d'autres nouveaux systèmes de stockage d'énergie, parmi lesquels les batteries sodium-ion sont considérées comme l'une des meilleures perspectives. Les batteries sodium-ion incluent un système d'oxyde de métal de transition, un système au blanc ou bleu de Prusse et un système de polyanions, etc., parmi lesquels le système au blanc ou bleu de Prusse présente des avantages économiques et de sécurité importants et de grandes valeurs d'application. Cependant, il reste encore quelques problèmes techniques à résoudre de toute urgence.

[0003] Les procédés de préparation des batteries sodium-ion au blanc ou bleu de Prusse incluent principalement un procédé de co-précipitation, un procédé hydrothermique et un procédé de mélange mécanique, etc. Pour le procédé de co-précipitation et le procédé hydrothermique, puisque les $\text{Na}_2\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ a une K_{sp} plus petite et est précipité rapidement, une quantité substantielle de matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse contenant du $[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ est facilement produite. À cet égard, les sites de lacune de Mn exposés se lieront en outre facilement à de l'eau dans le système réactionnel pour former de l'eau coordonnée, qui se liera davantage à de l'eau de cristallisation pour occuper des sites de stockage d'ions sodium, ce qui entraînera une diminution de la capacité spécifique. En outre, pendant le cyclage d'une batterie, l'eau de cristallisation et l'eau interstitielle dévient du matériau de cathode et réagissent en outre avec un électrolyte, ce qui conduit à une diminution de la performance de cyclage de la batterie. Par conséquent, la manière de réduire les lacunes de $[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ a été un

problème important pour les batteries sodium-ion au blanc ou bleu de Prusse.

[0004] Un procédé de réduction du taux de réaction est généralement appliqué dans la technique antérieure pour améliorer la cristallinité du matériau de cathode au bleu ou blanc de Prusse et réduire les lacunes de $[M_2(CN)_6]$. Par exemple, la morphologie du blanc de Prusse est régulée en commandant les types de sel de sodium dans une réaction, un taux de titrage et une vitesse de rotation dans une solution, et un matériau de cathode avec une teneur en eau plus faible, moins de défauts et une teneur en sodium plus élevée a été préparé avec succès. Cependant, le procédé décrit ci-dessus va entraîner un temps de réaction considérablement prolongé, en augmentant ainsi la consommation d'énergie et en réduisant le rendement.

[0005] Compte tenu de cela, la présente divulgation est proposée par la présente.

[0006] RÉSUMÉ

[0007] La présente divulgation vise à fournir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse et un procédé de réparation d'un défaut de celui-ci.

[0008] La présente divulgation est mise en œuvre par la solution technique suivante.

[0009] Selon un premier aspect de la présente divulgation, un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse est fourni, comprenant les étapes suivantes :

ajouter, goutte à goutte, une seconde solution à une première solution pour une réaction de co-précipitation afin de former un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, dans lequel la première solution contient un ferrocyanure avec une concentration de 1 à 2 mol/L, et la seconde solution contient un sel de métal de transition divalent soluble ; et

après que la réaction de co-précipitation ait lieu tant qu'aucun précipité n'a été généré, abaisser la température, de sorte que le ferrocyanure n'ayant pas réagi dans la solution soit précipité sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse ; puis effectuer un vieillissement, de sorte que le ferrocyanure réagisse avec le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse pour réduire les défauts de lacune.

[0010] Dans un autre mode de réalisation, la température de la première solution est de 55°C à 80°C, et la température est abaissée entre 20°C et 30°C.

[0011] Dans un mode de réalisation en variante, le ferrocyanure est caractérisé par au moins l'une des caractéristiques (1) à (3) :

la caractéristique (1) : la solubilité saturée du ferrocyanure est de 50 % à 100 % ;

la caractéristique (2) : la concentration du ferrocyanure est de 1,2 à 2 mol/L ; et

la caractéristique (3) : le ferrocyanure est le ferrocyanure de sodium.

[0012] Dans un autre mode de réalisation, la concentration d'une source de sodium soluble est de 0,1 à 2 mol/L, et la source de sodium soluble est au moins une source choisie dans le groupe constitué par le chlorure de sodium, le citrate de sodium et le carbonate

de sodium.

[0013] Dans un autre mode de réalisation, le sel de métal de transition divalent soluble comprend de 0,5 à 0,7 mol/L de sulfate de manganèse et de 0,5 à 0,7 mol/L de citrate de sodium.

[0014] Dans un mode de réalisation en variante, la seconde solution est caractérisée par au moins une des caractéristiques (4) à (6) :

la caractéristique (4) : la température de la seconde solution est de 55°C à 80°C ;

la caractéristique (5) : la seconde solution comprend en outre 0,1 à 5 mol/L d'un agent de réduction, et l'agent de réduction comprend au moins un parmi l'acide ascorbique, le sulfite de sodium et le sulfate ferreux ; et

la caractéristique (6) : la seconde solution comprend en outre de 1 à 10 mol/L d'un agent complexant, et l'agent complexant comprend au moins un parmi l'acide citrique, l'acide éthylènediamine tétraacétique et l'ammoniaque.

[0015] Dans un mode de réalisation en variante, le temps de vieillissement est de 4 à 10 h.

[0016] Dans un mode de réalisation en variante, après le vieillissement, le procédé comprend en outre une réalisation d'une séparation solide-liquide, un lavage du précipité pour éliminer le ferrocyanure en excès à partir de la surface, puis un séchage.

[0017] Dans un mode de réalisation en variante, le lavage comprend 2 à 3 fois un lavage à l'eau déionisée et 2 à 3 fois à l'acétonitrile.

[0018] Dans un mode de réalisation en variante, le séchage comprend un séchage dans une étuve de séchage sous vide entre 140°C et 160°C pendant 10 à 14 h.

[0019] Selon un second aspect de la présente divulgation, un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse est fourni, qui est préparé par le procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents.

[0020] La présente divulgation présente les effets bénéfiques suivants.

[0021] Selon la présente divulgation, une première solution contenant une concentration élevée de ferrocyanure est ajoutée, goutte à goutte, à une seconde solution contenant un sel de métal de transition divalent pour une réaction. Étant donné que la concentration du ferrocyanure dans la première solution est supérieure à celle d'une réaction de co-précipitation classique, la génération de défauts de lacune $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ peut être réduite, et le ferrocyanure à concentration élevée peut également remplacer l'eau coordonnée formée, en réduisant ainsi finalement les quantités de défauts de lacune, d'eau coordonnée et d'eau de cristallisation dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse générées dans la précipitation. En outre, en abaissant la température au dernier stade de la réaction, le ferrocyanure dans la solution peut être précipité sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, et pendant le vieillissement, le ferrocyanure réagit davantage avec le matériau de cathode au blanc

ou bleu de Prusse, en réduisant ainsi davantage le nombre de défauts de lacunes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Étant donné que le ferrocyanure de sodium est très différent en termes de solubilité du matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse, le ferrocyanure en excès peut être éliminé dans le processus de lavage du précipité avec de l'eau déionisée. Le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse obtenu par le procédé décrit ci-dessus présente une meilleure stabilité de cyclage et une meilleure capacité en grammes.

Brève description des dessins

[0022] Afin d'illustrer plus clairement les solutions techniques des modes de réalisation de la présente divulgation, les dessins nécessaires pour illustrer les modes de réalisation vont être décrits brièvement ci-dessous. Il convient de comprendre que les dessins décrits qui suivent ne sont que quelques modes de réalisation de la présente divulgation et, par conséquent, ne doivent pas être considérés comme une limitation de la portée. Pour l'homme du métier, d'autres dessins pertinents peuvent également être réalisés selon ces dessins sans travail créatif.

[0023] La [Fig.1] est un motif de diffraction de rayons X (DRX) d'un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut fourni dans l'exemple 1 selon la présente demande ; et

[0024] la [Fig.2] est une image de DRX d'un matériau de cathode fourni dans l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation ;

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE MODES DE RÉALISATION

[0026] Afin de clarifier les buts, les solutions techniques et les avantages des modes de réalisation de la présente divulgation, les solutions techniques des modes de réalisation de la présente divulgation vont être décrites clairement et entièrement ci-dessous. Pour les conditions spécifiques qui ne sont pas indiquées dans les modes de réalisation, les conditions habituelles ou les conditions suggérées par le fabricant sont suivies. Lorsque le fabricant du réactif ou de l'instrument utilisé n'est pas indiqué, le réactif et l'instrument sont tous des produits habituels disponibles dans le commerce.

[0027] La présente divulgation fournit un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes :

[0028] S1. Préparation d'une première solution.

[0029] Un ferrocyanure soluble présentant une concentration de 1 à 2 mol/L et une source de sodium soluble sont dissous dans de l'eau pour obtenir une première solution.

[0030] De préférence, la concentration du ferrocyanure est de 1,2 à 2 mol/L ; une solubilité saturée du ferrocyanure est de 50 % à 100 % ; et le ferrocyanure est le ferrocyanure de sodium. La concentration de la source de sodium soluble est de 0,1 à 2 mol/L, et la source de sodium soluble est au moins un parmi le chlorure de sodium, le citrate de

sodium et le carbonate de sodium. La température de la première solution est de 55°C à 80°C.

[0031] S2. Préparation d'une seconde solution.

[0032] Un sel de métal de transition divalent soluble est dissous dans de l'eau pour obtenir une seconde solution, le sel de métal de transition divalent soluble comprenant de 0,5 à 0,7 mol/L de sulfate de manganèse et de 0,5 à 0,7 mol/L de citrate de sodium. Le citrate de sodium peut agir en tant qu'agent complexant et agent réducteur.

[0033] La seconde solution comprend en outre de 0,1 à 5 mol/L d'un agent réducteur, et l'agent réducteur comprend au moins un parmi l'acide ascorbique, le sulfite de sodium et le sulfate ferreux ; et la seconde solution comprend en outre de 1 à 10 mol/L d'un agent complexant, et l'agent complexant comprend au moins un parmi l'acide citrique, l'acide éthylènediamine tétraacétique et l'ammoniaque. La température de la seconde solution est de 55°C à 80°C.

[0034] S3. Réaction de co-précipitation.

[0035] La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, à la première solution pour une réaction de co-précipitation afin de former un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse.

[0036] Selon la présente divulgation, étant donné que la concentration du ferrocyanure dans la première solution est supérieure à celle pour une réaction de co-précipitation habituelle, la génération de défauts de lacunes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ peut être réduite, et le ferrocyanure à concentration élevée peut également remplacer l'eau coordonnée formée, en réduisant ainsi au final les quantités de défauts de lacunes, d'eau coordonnée et d'eau de cristallisation dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse générées dans la précipitation. La température de réaction pour la réaction de co-précipitation est de 55°C à 80°C, et la réaction se poursuit tant qu'aucun précipité n'a été généré.

[0037] S4. Refroidissement pour une précipitation.

[0038] Dans la dernière étape de la réaction, la réaction se poursuit avec la température abaissée entre 20°C et 30°C pendant 0,5 à 2 h jusqu'à ce que la précipitation soit complète, de sorte que le ferrocyanure n'ayant pas réagi dans la solution est précipité sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse ;

[0039] Étant donné que la solubilité du ferrocyanure est fortement influencée par la température, à mesure que la température diminue, la solubilité du ferrocyanure diminue, et à ce moment-là, le ferrocyanure n'ayant pas réagi peut être précipité et déposé sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse.

[0040] S5. Vieillissement.

[0041] Après le refroidissement, un vieillissement est effectué à température ambiante pendant 4 à 10 heures. Ce traitement de vieillissement peut conduire à une réaction supplémentaire entre le ferrocyanure et le matériau de cathode au blanc ou bleu de

Prusse de manière à réduire le nombre de défauts de lacune de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

[0042] S6. Post-traitement.

[0043] Après vieillissement, une séparation solide-liquide est effectuée, le précipité est lavé pour éliminer le ferrocyanure en excès à partir de la surface, puis séché pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut.

[0044] La séparation liquide/solide peut comprendre une filtration, une centrifugation, un passage au filtre-pressé et d'autres procédés, tant que la séparation liquide/solide est réalisée. Le lavage comprend 2 à 3 fois un lavage à l'eau déionisée et 2 à 3 fois à l'acétonitrile. Étant donné que le ferrocyanure de sodium est très différent en termes de solubilité du matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse, le lavage à l'eau déionisée peut éliminer complètement le ferrocyanure en excès à partir de la surface, en améliorant ainsi la pureté du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut. De plus, le séchage comprend un séchage dans une étuve de séchage sous vide entre 140°C et 160°C pendant 10 à 14 h.

[0045] Le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse préparé par le procédé de préparation décrit ci-dessus présente une meilleure stabilité de cyclage et une meilleure capacité en grammes.

[0046] Les caractéristiques et les performances de la présente divulgation vont être décrites plus en détail conjointement avec les exemples qui suivent.

[0047] Exemple 1

[0048] Cet exemple a fourni un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes.

[0049] 1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 1 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 20°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut. Un motif de diffraction de rayons X (DRX) de celui-ci est représenté dans la [Fig.1], à partir duquel il est possible de voir que le matériau préparé dans l'exemple 1 est à l'état de phase monoclinique.

[0050] Exemple 2

[0051] Cet exemple a fourni un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes.

[0052] 1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 1,2 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 20°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut.

[0053] Exemple 3

[0054] Cet exemple a fourni un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes.

[0055] 1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 1,2 mole de ferrocyanure de sodium et 1,5 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 70°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,7 mole de sulfate de manganèse et 0,7 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 70°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 25°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 8 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 160°C et séché pendant 10 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut.

[0056] Exemple 4

[0057] Cet exemple a fourni un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes.

[0058] 1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 2 moles de ferrocyanure de sodium

et 2 moles de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 80°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,7 mole de sulfate de manganèse et 0,7 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 80°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 30°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 10 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 140°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut.

[0059] Exemple 5

[0060] Cet exemple a fourni un procédé de réparation de défauts dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes.

[0061] 1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 1,2 mole de ferrocyanure de sodium et 1,5 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 70°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,7 mole de sulfate de manganèse, 0,7 mole de citrate de sodium, 2 moles d'acide ascorbique et 5 moles d'acide citrique ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 70°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 25°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 8 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 160°C et séché pendant 10 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse à faible défaut.

[0062] Exemple comparatif 1

Procédé de préparation d'un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse comprenant les étapes suivantes :

1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 0,3 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C

pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse. Un motif de DRX de celui-ci est représenté dans la [Fig.2], à partir duquel il est possible de voir que le matériau préparé dans l'exemple comparatif 1 est à l'état de phase monoclinique. En comparant la [Fig.1] à la [Fig.2], il est possible de voir que le matériau préparé dans l'exemple 1 présentait une valeur de crête plus forte, une largeur totale plus étroite à mi-hauteur, une meilleure cristallinité et un niveau de défaut plus faible.

[0063] Exemple comparatif 2

Procédé de préparation d'un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse comprenant les étapes suivantes :

1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 1 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse.

[0064] Exemple comparatif 3

Procédé de préparation d'un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse comprenant les étapes suivantes :

1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 0,3 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été

général. La température de réaction a été abaissée à 20°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse.

[0065] Exemple comparatif 4

Procédé de préparation d'un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse comprenant les étapes suivantes :

1 L d'eau désionisée a été ajouté dans un réacteur, 0,3 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 40°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau désionisée avec un volume de 0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse.

[0066] Exemple comparatif 5

Procédé de préparation d'un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse comprenant les étapes suivantes :

1 L d'eau déionisée a été ajouté dans un réacteur, 0,3 mole de ferrocyanure de sodium et 1 mole de chlorure de sodium ont été ajoutées, et le mélange a été chauffé à 60°C, agité et dissous pour obtenir une première solution. 0,6 mole de sulfate de manganèse et 0,6 mole de citrate de sodium ont été dissoutes dans 250 mL d'eau déionisée à 60°C pour obtenir une seconde solution. La seconde solution a été ajoutée, goutte à goutte, dans le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique à un débit de 1 ml/min, et le mélange a été agité de manière continue, et après la fin de la réaction, un précipité a été généré. La température de réaction a été abaissée à 10°C pour une réaction supplémentaire pendant 0,5 heure, de telle sorte qu'une précipitation supplémentaire est survenue dans le réacteur. Après 6 h de vieillissement, un précipité a été obtenu par filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau déionisée avec un volume de

0,5 fois celui du précipité, puis deux fois avec de l'acétonitrile, transféré dans une étuve de séchage sous vide à 150°C et séché pendant 12 h pour obtenir un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse.

[0067] Afin de vérifier les performances des matériaux de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse à base de manganèse préparés dans les exemples 1 à 5 de la présente divulgation, des demi-cellules sodium-ion ont été assemblées dans une boîte à gants avec le produit préparé par l'intermédiaire du procédé de chaque exemple en tant que cathode, un sodium métallique en tant qu'anode, une fibre de verre en tant séparateur et une solution d'hexafluorophosphate de sodium dans EC/DEC comme solution électrolytique, et les demi-cellules sodium-ion ont été soumises à un test de charge-décharge à une tension de fonctionnement de 2 à 4 V à des densités de courant différentes, tandis que les produits des exemples comparatifs 1 à 5 ont été utilisés en tant qu'échantillons témoins et soumis au même test. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1 ci-dessous.

[0068] [Tableau 1] Tableau statistique des résultats des tests de charge-décharge de différents échantillons

Échantillon	Capacité de décharge spécifique à 0,1 C après le premier cycle (mAh/g)	Capacité de décharge spécifique à 0,1 C après 200 cycles (mAh/g)	Taux de rétention de capacité à 0,1 C après 200 cycles
Exemple 1	156,2	145,9	93,4 %
Exemple 2	160,4	150,3	93,7 %
Exemple 3	161,7	151,5	93,7 %
Exemple 4	161,9	151,2	93,4 %
Exemple 5	161,5	152,2	94,2 %
Exemple comparatif 1	143,4	122,6	85,5 %
Exemple comparatif 2	148,6	133,1	89,6 %
Exemple comparatif 3	142,7	121,0	84,8 %
Exemple comparatif 4	146,5	127,8	87,2 %
Exemple comparatif 5	147,2	130,1	88,4 %

[0069] Selon les données du tableau 1, il est possible de voir que les exemples 1 à 5 étaient supérieurs aux exemples comparatifs 1 à 5 en termes de capacité en grammes et de stabilité de cyclage. En comparant l'exemple 1 à l'exemple 2, il est possible de voir qu'une augmentation supplémentaire de la concentration de ferrocyanure de sodium

pourrait améliorer la capacité en grammes et la stabilité de cyclage. A partir des exemples 3 et 4, il est possible de voir qu'en ajustant les paramètres impliqués dans le procédé dans des plages spécifiques, une bonne capacité en grammes et une bonne stabilité de cyclage pourraient encore être obtenues. En comparant l'exemple 3 à l'exemple 5, il est possible de voir qu'en ajoutant l'agent réducteur et l'agent complexant à la seconde solution, la capacité en grammes et la stabilité de cyclage pourraient être encore améliorées. De plus, l'exemple 1 et l'exemple comparatif 2 étaient supérieurs aux exemples comparatifs 1 et 3 en termes de capacité en grammes et de stabilité de cyclage. La raison en était que la concentration du ferrocyanure utilisé était supérieure à celle du système de réaction de co-précipitation habituel, la génération de défauts de lacune de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pouvait être réduite, et le ferrocyanure à concentration élevée pouvait également remplacer l'eau coordonnée formée, en réduisant ainsi finalement les quantités de défauts de lacune, d'eau coordonnée et d'eau de cristallisation dans le matériau cathodique au blanc ou bleu de Prusse générées dans la précipitation. La capacité en grammes et la stabilité de cyclage de l'exemple 1 ont été améliorées davantage par rapport à l'exemple comparatif 2, car dans l'exemple 1, après la précipitation pour former le matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse, le ferrocyanure de sodium dans la solution a été précipité uniformément sur la surface du matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse en abaissant la température de réaction, et pendant le vieillissement, le ferrocyanure de sodium précipité sur la surface du matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse pouvait continuer à réagir, en réparant ainsi les lacunes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dans le matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse et en améliorant encore la capacité en grammes et la stabilité de cyclage. Dans l'exemple comparatif 3, bien qu'un traitement de refroidissement ait également été effectué après la précipitation, la concentration initiale de ferrocyanure de sodium était trop faible pour produire un précipité de ferrocyanure de sodium, de sorte que les défauts de lacune ne pouvaient pas être réparés davantage pendant le vieillissement. Par conséquent, la capacité en grammes et la stabilité de cyclage de l'exemple comparatif 3 étaient toutes deux inférieures à celles de l'exemple 1. En outre, à partir des exemples comparatifs 4 et 5, il est possible de voir qu'après co-précipitation, la température devait être abaissée à une plage de température spécifique dans le traitement de refroidissement. Lorsque la température était supérieure à la plage de 20 à 30°C définie dans la présente demande, le refroidissement était insuffisant et le ferrocyanure n'ayant pas réagi dans le système ne pouvait pas être complètement précipité sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, ce qui entraînait un faible degré de réduction des défauts de lacune. Alors que lorsque la température était inférieure à la plage de 20 à 30°C définie dans la présente demande, le ferrocyanure précipitait rapidement et n'était pas déposé uni-

formément sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, et la réduction des défauts de lacune était faible.

[0070] En conclusion, dans la présente divulgation, une première solution contenant une concentration élevée de ferrocyanure est ajoutée, goutte à goutte, à une seconde solution contenant un sel de métal de transition divalent pour une réaction. Étant donné que la concentration du ferrocyanure dans la première solution est supérieure à celle d'une réaction de co-précipitation classique, la génération de défauts de lacune de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ peut être réduite, et le ferrocyanure à concentration élevée peut également remplacer l'eau coordonnée formée, en réduisant ainsi finalement les quantités de défauts de lacune, d'eau coordonnée et d'eau de cristallisation dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse générées dans la précipitation. En outre, en abaissant la température au dernier stade de la réaction, le ferrocyanure dans la solution peut être précipité sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, et pendant le vieillissement, le ferrocyanure réagit davantage avec le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, en réduisant ainsi davantage le nombre de défauts de lacunes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Étant donné que le ferrocyanure de sodium est très différent en termes de solubilité du matériau de cathode de sodium au blanc ou bleu de Prusse, le ferrocyanure en excès peut être éliminé dans le processus de lavage du précipité avec de l'eau déionisée. Le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse obtenu par le procédé décrit ci-dessus présente une meilleure stabilité de cyclage et une meilleure capacité en grammes.

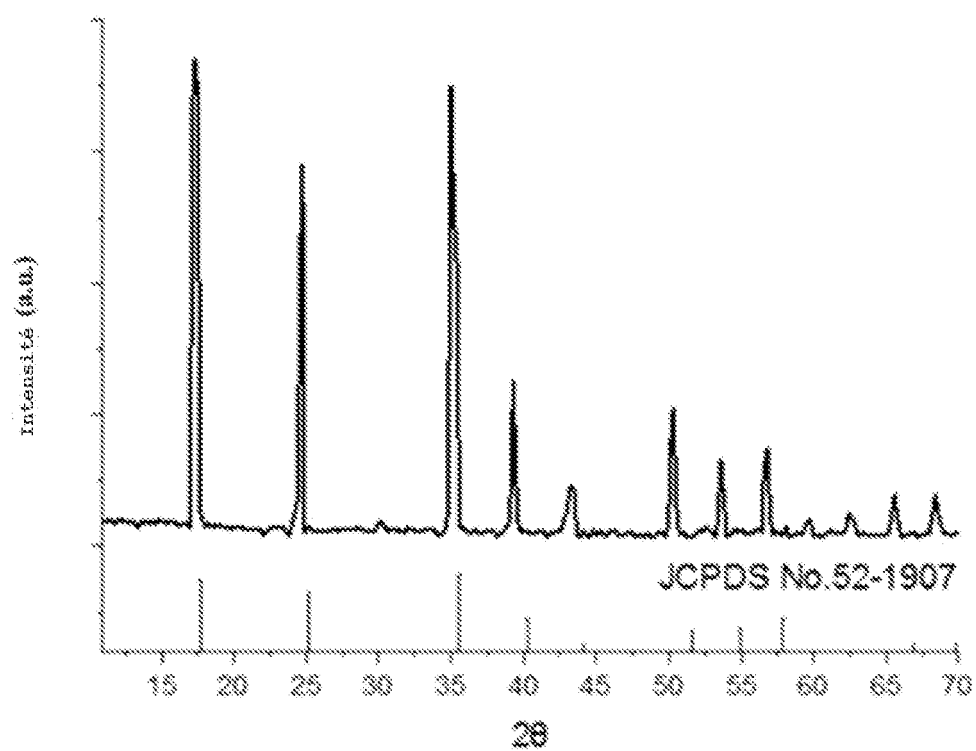
[0071] Les contenus décrits ci-dessus ne sont que des exemples préférés de la présente divulgation, mais ne visent pas à limiter la présente divulgation. Pour l'homme du métier, diverses modifications et variations peuvent être apportées à la présente divulgation. De quelconques modifications, remplacements équivalents, et améliorations, etc., effectués dans l'esprit et les principes de la présente divulgation doivent entrer dans la portée de protection de la présente divulgation.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de réparation d'un défaut dans un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, comprenant les étapes suivantes :
 ajouter, goutte à goutte, une seconde solution à une première solution pour une réaction de co-précipitation afin de former un matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, dans lequel la première solution contient un ferrocyanure avec une concentration de 1 à 2 mol/L, et la seconde solution contient un sel de métal de transition divalent soluble ;
 et
 après que la réaction de co-précipitation ait lieu tant qu'aucun précipité n'a été généré, abaisser la température, de sorte que le ferrocyanure n'ayant pas réagi dans la solution soit précipité sur la surface du matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse ; puis effectuer un vieillissement, de sorte que le ferrocyanure réagisse avec le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse pour réduire les défauts de lacune.
- [Revendication 2] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel la température de la première solution est de 55°C à 80°C, et la température est abaissée entre 20°C et 30°C.
- [Revendication 3] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 2, dans lequel le ferrocyanure est caractérisé par au moins l'une des caractéristiques (1) à (3) :
 la caractéristique (1) : la solubilité saturée du ferrocyanure est de 50 % à 100 % ;
 la caractéristique (2) : la concentration du ferrocyanure est de 1,2 à 2 mol/L ; et
 la caractéristique (3) : le ferrocyanure est le ferrocyanure de sodium.
- [Revendication 4] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel la première solution contient en outre une source de sodium soluble à une concentration de 0,1 à 2 mol/L, et la source de sodium soluble est au moins un parmi le chlorure de sodium, le citrate de sodium et le carbonate de sodium.
- [Revendication 5] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel le sel de métal de transition divalent soluble comprend de 0,5 à 0,7 mol/L de sulfate de manganèse et de 0,5 à 0,7 mol/L de citrate de sodium.

- [Revendication 6] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel la seconde solution est caractérisée par au moins l'une des caractéristiques (4) à (6) :
- la caractéristique (4) : la température de la seconde solution est de 55°C à 80°C ;
- la caractéristique (5) : la seconde solution comprend en outre 0,1 à 5 mol/L d'un agent de réduction, et l'agent de réduction comprend au moins un parmi l'acide ascorbique, le sulfite de sodium et le sulfate ferreux ; et
- la caractéristique (6) : la seconde solution comprend en outre de 1 à 10 mol/L d'un agent complexant , et l'agent complexant comprend au moins un parmi l'acide citrique, l'acide éthylènediamine tétraacétique et l'ammoniaque.
- [Revendication 7] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel le temps de vieillissement est de 4 à 10 h.
- [Revendication 8] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel, après le vieillissement, le procédé comprend en outre la réalisation d'une séparation solide-liquide, un lavage du précipité pour éliminer le ferrocyanure en excès à partir de la surface, puis un séchage.
- [Revendication 9] Procédé de réparation d'un défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon la revendication 1, dans lequel le lavage comprend 2 à 3 fois un lavage à l'eau déionisée et 2 à 3 fois à l'acétonitrile,
- de préférence, le séchage comprend un séchage dans une étuve de séchage sous vide entre 140°C et 160°C pendant 10 à 14 h.
- [Revendication 10] Matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse, préparé par le procédé de réparation de défaut dans le matériau de cathode au blanc ou bleu de Prusse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

