

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 137 215

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

21 N° d'enregistrement national :

23 06506

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/38 (2023.01), H 01 M 10/054

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.06.23.

30 Priorité : 28.06.22 CN 202210745653.7.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.12.23 Bulletin 23/52.

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) : ZHANG Miao, RUAN Dingshan, LI
Changdong, MAO Linlin et ZHENG Shuang.

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) : ETNA.

54 Procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux pour batterie à ions sodium et article et
utilisation de celui-ci.

57 La présente divulgation divulgue un procédé de pré-
paration d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie
à ions sodium, ainsi qu'un article et son utilisation, apparte-
nant au domaine des matériaux de batterie. Dans le procé-
dé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la
batterie à ions sodium de la présente divulgation, le gluco-
nate est utilisé avec du glucose comme source de carbone
et, dans le même temps l'efficacité de la formation de pores
est contrôlée dans le processus de pyrolyse du carbone en
régulant le type de gluconate. Le matériau de carbone dur
poreux finalement préparé présente une structure poreuse
uniformément répartie et une taille adaptée au comporte-
ment de désentrelacement des ions sodium dans le proces-
sus de charge et de décharge. Le produit résultant peut
présenter une capacité élevée et une stabilité de cycle éle-
vée lorsqu'il est utilisé dans une batterie à ions sodium. La
présente divulgation divulgue également un matériau
d'anode de carbone dur poreux pour la batterie à ions so-
dium préparé par le procédé de préparation du matériau de
carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

FR 3 137 215 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux pour batterie à ions sodium et article et utilisation de celui-ci

Domaine technique

[0001] La présente divulgation concerne le domaine des matériaux de batterie, en particulier un procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, ainsi qu'un article et son utilisation.

CONTEXTE

[0002] En tant que l'un des quatre principaux composants d'une batterie à ions sodium, le matériau de l'anode joue un rôle important dans l'amélioration de la densité énergétique et de la durée de vie de la batterie. Toutefois, du fait que le rayon ionique d'un ion sodium est plus grand que celui d'un ion lithium, les matériaux d'anode en graphite largement utilisés dans les batteries à ions lithium ne peuvent pas être directement utilisés dans les batteries à ions sodium. Il est donc nécessaire de développer un nouveau matériau d'anode pour l'intercalation et la désintercalation des ions sodium ayant un rayon ionique relativement grand ($r = 0,113 \text{ nm}$).

[0003] Parmi les nombreux matériaux d'anode pour le stockage du sodium, les matériaux à base de carbone dur sont considérés comme les matériaux d'anode les plus prometteurs pour les batteries à ions sodium en raison de leurs avantages tels qu'une capacité spécifique élevée et une longue durée de vie. Le carbone dur contient deux types de nanorégions : l'une est une région de carbone graphitisée avec un grand espacement de plan cristallin et ordonné à courte distance ($d = 0,37 \text{ à } 0,4 \text{ nm}$), et l'autre est constituée de micropores entre les régions de graphite. Ces deux régions peuvent conduire la réaction de stockage du sodium, la région microporeuse étant le principal site actif de la réaction de stockage du sodium. Par conséquent, la conception d'une structure de canal appropriée est la clé pour obtenir des matériaux d'anode en carbone dur de haute performance.

RÉSUMÉ

[0004] En se basant sur les lacunes de la technologie existante, l'objet de la présente divulgation est de fournir un procédé de préparation pour un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, qui utilise le gluconate avec le glucose comme source de carbone, et qui contrôle dans le même temps l'efficacité de la formation de pores dans le processus de pyrolyse du carbone en régulant le gluconate. Le matériau de carbone dur poreux finalement préparé présente une structure de pores uniformément répartie et une taille adaptée au comportement de désintercalation des ions

sodium dans le processus de charge et de décharge. Le produit résultant peut présenter une capacité élevée et une grande stabilité de cycle lorsqu'il est appliqué à la batterie à ions sodium.

- [0005] Afin d'atteindre l'objectif susmentionné, la solution technique utilisée dans la présente divulgation est la suivante.
- [0006] Procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, comprenant les étapes suivantes :
- [0007] (1) dissoudre le gluconate et le glucose dans l'eau pour préparer une solution organique A ayant un rapport molaire gluconate/glucose de 0,8 à 1,2 ;
- [0008] (2) lyophiliser la solution organique A pour obtenir un lyophilisat B ;
- [0009] (3) maintenir le lyophilisat B à 400-800°C pendant 1-3 h dans une atmosphère inerte, et laver le produit obtenu avec une solution acide par filtration par aspiration pour obtenir un précurseur C ;
- [0010] (4) maintenir le précurseur C à 1200-1600°C pendant 1-3 h dans une atmosphère inerte, puis conduire le refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.
- [0011] Dans l'art antérieur, lors de la préparation du matériau de carbone dur poreux, outre la sélection d'une source de carbone amorphe appropriée, un agent de formation de pores à base de sels métalliques peut également être introduit en même temps. Au cours du processus de pyrolyse du carbone, l'agent de formation de pores peut entièrement ajuster la structure de trame de carbone, ce qui rend le produit final riche en pores. Cependant, l'expérience de l'inventeur a révélé que lorsque le glucose est sélectionné comme source de carbone, aucun agent de formation de pores ne peut obtenir l'effet de formation de pores idéal. Si les agents de formation de pores tels que le sel d'oxalate de métal et le sel de citrate de métal sont utilisés pour la formation de pores, la densité réelle et la surface spécifique des matériaux de carbone dur poreux finalement préparés sont relativement importantes ; et, lorsque les matériaux de carbone dur poreux sont utilisés dans les matériaux d'anode des batteries à ions sodium, non seulement la capacité de décharge spécifique est faible, mais l'efficacité coulombienne est également faible et la stabilité du cycle est médiocre. Par conséquent, dans le procédé décrit dans la solution technique de la présente divulgation, le gluconate est utilisé comme matériau brut en combinaison avec le glucose, et agit à la fois comme une source de carbone et un agent de formation de pores. Avant la calcination à haute température, une étape de préchauffage à une température appropriée est en outre introduite dans la solution technique de la présente divulgation, ce qui permet de contrôler efficacement le nombre, la taille et la distribution des oxydes métalliques dans le matériau brut, jouant ainsi un rôle dans la régulation du nombre, de la taille et de la distribution des pores dans les matériaux de carbone dur. Le procédé de pré-

paration présente des étapes opérationnelles simples, n'implique pas d'exigences techniques élevées ni d'exigences élevées en termes d'équipement, et peut permettre une production industrielle à grande échelle.

- [0012] De préférence, le gluconate est au moins un gluconate choisi dans le groupe constitué par le gluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de zinc, le gluconate ferreux et le gluconate de cuivre.
- [0013] Plus préférablement, le gluconate est le gluconate de magnésium.
- [0014] Après un criblage expérimental effectué par l'inventeur, il s'est avéré que les types de gluconate susmentionnés permettent d'obtenir un effet de formation de pores idéal, ce qui rend la structure de la trame de carbone du matériau de carbone dur poreux finalement préparé adaptée à la désintercalation dans le processus de transport d'ions de sodium.
- [0015] De préférence, lors du traitement de lyophilisation à l'étape (2), la température est de -50°C à -80°C , le degré de vide est de 10 à 20 Pa, et le traitement de lyophilisation dure de 12 à 36 h.
- [0016] L'expérience de l'inventeur montre que l'étape de lyophilisation a un impact important sur la propriété de formation des pores du produit. Le préchauffage et le traitement à haute température après le traitement de lyophilisation de la source de carbone peuvent augmenter la densité volumique des pores fermés du produit, ce qui est plus propice à l'effet de désintercalation des ions sodium.
- [0017] De préférence, l'atmosphère inerte de l'étape (3) est l'une quelconque choisie dans le groupe constitué de l'azote, de l'argon et de l'hélium, et la vitesse de chauffage pendant la conservation de la chaleur est de $3\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- [0018] Lorsque la source de carbone est préchauffée, le glucose peut être efficacement carbonisé et clivé pour former un squelette de carbone préliminaire. Pendant ce temps, les sels métalliques pénètrent dans le squelette de carbone au cours de ce processus et forment des oxydes métalliques pour réguler la structure des pores, et le contrôle d'une vitesse de chauffage appropriée peut efficacement rendre la distribution de tels agents de formation de pores plus uniforme.
- [0019] De préférence, la solution acide utilisée pour le lavage à l'étape (3) est au moins une solution choisie dans le groupe constitué d'une solution d'acide chlorhydrique et d'une solution d'acide sulfurique, et la concentration molaire de la solution d'acide est de 0,5-1 mol/L.
- [0020] Les oxydes métalliques présents dans le matériau précurseur peuvent être efficacement éliminés par la solution acide à la concentration susmentionnée. Il convient de noter que le lavage avec la solution acide n'est pas limité aux conditions susmentionnées. Tant que le même effet de traitement peut être obtenu, d'autres réactifs peuvent également être utilisés.

- [0021] De préférence, l'atmosphère inerte de l'étape (4) est l'une quelconque choisie dans le groupe constitué de l'azote, de l'argon et de l'hélium, et la vitesse de chauffage pendant la conservation de la chaleur est de 5-10°C/min.
- [0022] Auxdites températures et vitesse de chauffage, le matériau précurseur peut être efficacement transformé en matériau de carbone dur avec une distribution appropriée de pores.
- [0023] Un autre objet de la présente divulgation comprend de fournir un matériau d'anode de carbone dur poreux de batterie à ions sodium préparé par le procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium, et une batterie à ions sodium préparée en utilisant le matériau d'anode de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.
- [0024] Le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium préparé par le procédé de la présente divulgation a une faible densité réelle, qui peut atteindre 1,4 g/cm³, ou moins, la densité volumique de pores fermés maximale peut, dans le même temps, approcher 0,3 cm³/g, de sorte que le matériau de carbone dur poreux présente une excellente performance électrochimique lorsqu'il est appliqué aux batteries à ions sodium.
- [0025] L'effet bénéfique de la présente divulgation est le suivant.
- [0026] La présente divulgation propose un procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux pour une batterie à ions sodium, qui utilise du gluconate associé à du glucose comme source de carbone, tout en contrôlant l'efficacité de la formation des pores dans le processus de pyrolyse du carbone en régulant le gluconate. Le matériau de carbone dur poreux finalement préparé présente une structure de pores uniformément répartie et une taille adaptée au comportement de désentrelacement des ions sodium dans le processus de charge et de décharge. Le produit obtenu peut présenter une capacité élevée et une stabilité de cycle élevée lorsqu'il est appliqué à la batterie à ions sodium. La présente divulgation fournit également un matériau d'anode de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium préparé par le procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium, et une batterie à ions sodium préparée en utilisant le matériau d'anode de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

Brève description des dessins

- [0027] La [Fig.1][Fig.1] est une image au microscope électronique à balayage d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium selon la présente divulgation.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

- [0028] Afin de mieux expliquer l'objet, la solution technique et les avantages de la présente divulgation, celle-ci sera décrite plus en détail ci-dessous en combinaison avec des

exemples spécifiques et des exemples comparatifs, dont le but est de comprendre le contenu de la divulgation en détail, plutôt que de limiter la divulgation. Tous les autres exemples obtenus par les personnes ayant une connaissance ordinaire du domaine sans travail créatif font partie du champ de protection de la divulgation. Sauf indication contraire, les réactifs expérimentaux et les instruments conçus dans les exemples et les exemples comparatifs de la présente divulgation sont tous des réactifs et des instruments courants.

[0029] Exemple 1

[0030] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, où le procédé comprend les étapes suivantes :

[0031] (1) 166 g de gluconate de magnésium et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 0,8) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

[0032] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;

[0033] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0034] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau en carbone dur poreux de la batterie à ions sodium. Le produit obtenu a été observé au microscope électronique à balayage. Comme le montre la [Fig.1], le matériau a une morphologie uniforme et ne présente pas d'agglomération évidente.

[0035] Exemple 2

[0036] La différence entre cet exemple et l'exemple 1 est que la quantité de gluconate de magnésium ajoutée est de 208 g.

[0037] Exemple 3

[0038] La différence entre cet exemple et l'exemple 1 est que la quantité de gluconate de magnésium ajoutée est de 249 g.

[0039] Exemple 4

[0040] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, où le procédé comprend les étapes suivantes :

[0041] (1) 215 g de gluconate de calcium et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

- [0042] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;
- [0043] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et
- [0044] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.
- [0045] Exemple 5
- [0046] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, où le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0047] (1) 228 g de gluconate de zinc et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;
- [0048] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;
- [0049] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et
- [0050] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.
- [0051] Exemple 6
- [0052] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, où le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0053] (1) 223 g de gluconate ferreux et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;
- [0054] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;
- [0055] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement

à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L, par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0056] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

[0057] Exemple 7

[0058] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, où le procédé comprend les étapes suivantes :

[0059] (1) 227 g de gluconate de cuivre et 90 g de glucose (rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

[0060] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;

[0061] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat soit à pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0062] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

[0063] Exemple 8

[0064] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

[0065] (1) 109 g de gluconate de sodium et 90 g de glucose (rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

[0066] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;

[0067] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0068] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min

sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

[0069] Exemple 9

[0070] Exemple de procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, d'un article et de son utilisation selon la présente divulgation, dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :

[0071] (1) 117 g de gluconate de potassium et 90 g de glucose (dans un rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

[0072] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;

[0073] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0074] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

[0075] Exemple 10

[0076] La différence entre cet exemple et l'exemple 1 réside dans le fait qu'à l'étape (3), le lyophilisat B est chauffé à 400°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 3 h

[0077] Exemple 11

[0078] La différence entre cet exemple et l'exemple 1 réside dans le fait qu'à l'étape (3), le lyophilisat B est chauffé à 800°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 1 h.

[0079] Exemple comparatif 1

[0080] Matériau de carbone dur poreux et son procédé de préparation, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0081] (1) 100 g de glucose ont été chauffés à 600°C à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur ; et

[0082] (2) le précurseur a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous

atmosphère d'azote, et soumis au maintien de la température pendant 2 h, puis au refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux.

[0083] Exemple comparatif 2

[0084] Matériau de carbone dur poreux pour batterie à ions sodium et son procédé de préparation, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0085] (1) 208 g de gluconate de magnésium et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

[0086] (2) la solution organique A a été placée dans une boîte d'évaporation pour séchage à 60°C pendant 24 heures afin d'obtenir une substance séchée B ;

[0087] (3) la substance séchée B a été chauffée à 600°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumise à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0088] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

[0089] Exemple comparatif 3

[0090] Matériau de carbone dur poreux pour batterie à ions sodium et son procédé de préparation, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0091] (1) 107 g de citrate de magnésium et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 1) ont été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;

[0092] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;

[0093] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration ; le filtrat avait à pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et

[0094] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.

[0095] Exemple comparatif 4

[0096] Matériau de carbone dur poreux pour batterie à ions sodium et son procédé de préparation, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0097] (1) 74 g d'oxalate de magnésium et 90 g de glucose (à un rapport molaire de 1) ont

- été dissous dans 1500 ml d'eau désionisée pour préparer une solution organique A ;
- [0098] (2) la solution organique A a été placée dans un lyophilisateur pour une lyophilisation à -70°C et 15 Pa pendant 24 h afin d'obtenir un lyophilisat B ;
- [0099] (3) le lyophilisat B a été chauffé à 600°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h, puis à un refroidissement à température ambiante, et le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L par filtration par aspiration jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre pour obtenir un précurseur C ; et
- [0100] (4) le précurseur C a été chauffé à 1500°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 2 h puis à un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.
- [0101] Exemple comparatif 5
- [0102] La différence entre cet exemple comparatif et l'exemple 1 réside dans le fait qu'à l'étape (3), le lyophilisat B est chauffé à 900°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 0,5 h.
- [0103] Exemple comparatif 6
- [0104] La différence entre cet exemple comparatif et l'exemple 1 réside dans le fait qu'à l'étape (3), le lyophilisat B est chauffé à 300°C à une vitesse de 3°C/min sous atmosphère d'azote, et soumis à un maintien en température pendant 4 h.
- [0105] Exemple d'effet 1
- [0106] Afin de vérifier la qualité des produits préparés par le procédé de préparation de la présente divulgation, les densités réelles et les densités volumiques de pores fermés des produits dans divers exemples et exemples comparatifs ont été testées, la densité réelle étant directement testée à l'aide d'un densimètre réel, et la densité volumique de pores fermés étant calculée selon une formule de calcul suivante : densité volumique de pores fermés = $1/\text{densité réelle} - 1/2,26$. Les résultats des tests sont présentés dans le tableau 1.

[0107] [Tableaux1]

Arti cles	Ex em ple 1	Ex em ple 2	Ex em ple 3	Ex em ple 4	Ex em ple 5	Ex em ple 6	Ex em ple 7	Ex em ple 8	Ex em ple 9	Ex em ple 10	Ex em ple 11	Exe mpl e com para tif 1	Exe mpl e com para tif 2	Exe mpl e com para tif 3	Exe mpl e com para tif 4	Exe mpl e com para tif 5	Exe mpl e com para tif 6
Densité réelle (g/cm ³)	1,398	1,375	1,354	1,416	1,427	1,433	1,438	1,533	1,536	1,401	1,394	1,538	1,448	1,545	1,551	1,511	1,524
Densité volumique des pores fermés (cm ³ /g)	0,273	0,285	0,297	0,264	0,259	0,256	0,253	0,210	0,209	0,271	0,275	0,208	0,249	0,205	0,203	0,219	0,214

[0108] Le tableau 1 montre que les matériaux de carbone dur poreux des batteries à ions sodium préparés par les produits des différents exemples ont une densité réelle relativement faible et une densité volumique de pores fermés relativement importante, et présentent des modifications significativement améliorées par rapport au produit préparé de manière conventionnelle dans l'exemple comparatif 1 par l'utilisation de glucose. Parmi eux, l'exemple 3 a le meilleur effet ; et par rapport aux exemples 1 à 7, les exemples 8 et 9 utilisent du gluconate non préféré, et l'amélioration de la structure des pores dans le produit obtenu est très limitée. Les densités volumiques des pores fermés des exemples 10 et 11 sont proches de celle de l'exemple 1. Le procédé conventionnel de traitement par préséchage est utilisé dans le produit de l'exemple

comparatif 2, et la densité volumique de pores fermés du produit obtenu est nettement plus faible, ce qui indique que le traitement par préséchage d'une source de carbone a un impact plus important sur la structure des pores d'un produit final. Pour les exemples comparatifs 3 et 4, d'autres sels métalliques conventionnels sont utilisés pour remplacer le gluconate, et les résultats de caractérisation du produit obtenu ne sont pas très différents de ceux de l'exemple comparatif 1, ce qui indique que n'importe quel agent de formation de pores à base de sels métalliques ne convient pas pour préparer le matériau de carbone poreux de la batterie à ions sodium de la présente divulgation. En outre, il existe une grande différence entre les densités volumiques des pores fermés des exemples comparatifs 10 et 11 et celle de l'exemple 1, ce qui indique qu'une température et un temps de frittage initiaux affecteront la structure des pores du produit final, et qu'il est difficile d'obtenir l'effet désiré lorsque le degré de frittage est trop élevé ou trop faible.

[0109] En outre, les surfaces spécifiques des produits dans divers exemples et exemples comparatifs sont testées (testées directement avec le testeur de surface spécifique), et les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

[0110] [Tableaux2]

Arti cles	Ex em ple 1	Ex em ple 2	Ex em ple 3	Ex em ple 4	Ex em ple 5	Ex em ple 6	Ex em ple 7	Ex em ple 8	Ex em ple 9	Ex em ple 10	Ex em ple 11	Exe mpl e com para tif 1	Exe mpl e com para tif 2	Exe mpl e com para tif 3	Exe mpl e com para tif 4	Exe mpl e com para tif 5	Exe mpl e com para tif 6
Sur fac e spé cifi que (cm /g) ²	2,2	3,1	4,5	7,3	7,9	8,6	9,5	14,2	16,5	2,2	2,3	35,8	2,9	41,6	43,7	9,8	9,2

[0111] Le tableau 2 montre que la surface spécifique du produit de chaque exemple est réduite par rapport à celle du produit de l'exemple comparatif 1 et que l'effet d'amélioration de la structure des pores est évident. En revanche, les surfaces spécifiques des produits des exemples comparatifs 3 et 4 sont plus importantes.

[0112] Exemple d'effet 2

[0113] Afin de vérifier la performance électrochimique du produit de la présente divulgation, chaque matériau de carbone dur poreux préparé a été utilisé comme matériau d'anode de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium, chaque matériau a été préparé dans une batterie à ions sodium (une feuille de sodium a été utilisée comme contre-électrode), et le test de performance électrochimique a été effectué avec une densité de courant de 20 mA/g et une tension de travail de 0-2 V. Les résultats ont été indiqués dans le tableau 3.

[0114] [Tableaux3]

Articles	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3	Exemple comparatif 4	Exemple comparatif 5	Exemple comparatif 6
Capacité spécifique de décharge initiale (mAh/g)	418	439	464	425	417	414	413	346	345	414	421	385	383	389	388	398	390
Efficacité coulombienne initiale (%)	87,1	86,5	84,5	82,9	82,4	82,0	81,5	80,7	79,8	87,3	86,5	72,1	86,8	70,2	69,5	77,6	78,2

[0115] Le tableau 3 montre que, à l'exception des exemples 8 et 9, la capacité spécifique de décharge initiale du produit dans chaque exemple est plus élevée, atteignant plus de

400 mAh/g, et la capacité spécifique de décharge est la plus élevée dans l'exemple 3. En termes d'efficacité coulombienne, l'efficacité coulombienne du produit de chaque exemple est considérablement améliorée par rapport à celle du produit de l'exemple comparatif 1, et l'efficacité coulombienne de l'exemple 1 est la plus élevée. En revanche, bien que l'efficacité coulombienne du produit de l'exemple comparatif 2 soit plus élevée, sa capacité spécifique de décharge initiale est relativement faible, ce qui indique que davantage d'ions sodium ne sont pas désintercalés efficacement au cours du processus de charge et de décharge initiales. Les capacités spécifiques de décharge et l'efficacité coulombienne des produits des exemples comparatifs 3 et 4 sont faibles, ce qui indique que les matériaux de carbone dur poreux préparés avec des agents de formation de pores en sels métalliques non préférés sont difficiles à utiliser dans les matériaux d'anode des batteries à ions sodium. Pour les produits des exemples comparatifs 5 et 6, l'effet du pré-frittage n'est pas idéal dans le processus de préparation, et il est également difficile d'atteindre la performance idéale.

[0116] Enfin, il convient de noter que les exemples ci-dessus servent uniquement à illustrer les solutions techniques de la divulgation et non à limiter le champ de protection de la présente divulgation. Bien que la présente divulgation ait été décrite en détail en référence aux exemples préférés, les personnes ayant une compétence ordinaire dans le domaine doivent comprendre que les solutions techniques de la présente divulgation peuvent être modifiées ou remplacées de manière équivalente sans s'écarter de l'essence et de la portée des solutions techniques de la présente divulgation.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau de carbone dur poreux d'une batterie à ions sodium, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- (1) dissoudre du gluconate et du glucose dans de l'eau pour préparer une solution organique A comportant un rapport molaire de gluconate sur glucose de 0,8 à 1,2 ;
 - (2) lyophiliser la solution organique A pour obtenir un lyophilisat B ;
 - (3) maintenir le lyophilisat B à 400-800°C pendant 1-3 h dans une atmosphère inerte, et laver le produit obtenu avec une solution d'acide par filtration par succion pour obtenir un précurseur C ; et
 - (4) maintenir le précurseur C à 1200-1600°C pendant 1-3 h dans l'atmosphère inerte, et ensuite conduire un refroidissement pour obtenir le matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium.
- [Revendication 2] Procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 1, dans lequel le gluconate est au moins l'un choisi dans le groupe constitué par le gluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de zinc, le gluconate ferreux et le gluconate de cuivre.
- [Revendication 3] Procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 2, dans lequel le gluconate est le gluconate de magnésium.
- [Revendication 4] Procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 1, dans lequel, pendant le traitement par lyophilisation de l'étape (2), la température est de -50°C à -80°C, le degré de vide est de 10 à 20 Pa, et le traitement par lyophilisation dure pendant 12 à 36 h.
- [Revendication 5] Procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 1, dans lequel l'atmosphère inerte de l'étape (3) est l'une quelconque choisie dans le groupe constitué par l'azote, l'argon et l'hélium, et la vitesse de chauffage pendant la conservation de chaleur est de 3 à 5 °C/min.
- [Revendication 6] Procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 1, dans lequel la solution d'acide utilisée pour le lavage à l'étape (3) est au moins l'une choisie dans le groupe constitué par une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'acide sulfurique, et une concentration molaire de la solution acide est de 0,5 à 1 mol/L.

- [Revendication 7] Procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 1, dans lequel l'atmosphère inerte de l'étape (4) est l'une quelconque choisie dans le groupe constitué par l'azote, l'argon et l'hélium, et la vitesse de chauffage pendant la conservation de chaleur est de 5-10°C/min.
- [Revendication 8] Matériau d'anode de carbone dur poreux de batterie à ions sodium préparé par le procédé de préparation du matériau de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- [Revendication 9] Feuille d'anode pour une batterie à ions sodium, comprenant le matériau d'anode de carbone dur poreux de la batterie à ions sodium selon la revendication 8.
- [Revendication 10] Batterie à ions sodium, comprenant la feuille d'anode pour la batterie à ions sodium selon la revendication 9.

[Fig. 1]

