

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 139 949

②① N° d'enregistrement national : 23 06736

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 4/04 (2023.01), H 01 M 4/48, C 01 G 29/00,
H 01 M 4/131, 10/052

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.06.23.

③③ Priorité : 15.09.22 CN 202211121072.2.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.24 Bulletin 24/12.

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.*

⑥③ 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, NINGDE 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) : ZHENG Ziliang, WANG Yubin, LIAO
Zhejun, YANG Yunguang et LI Changdong.

⑦③ Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECH-
NOLOGY CO., LTD Société de droit chinois, NINGDE BRUNP
RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD Société de droit
chinois, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD Société de droit chinois.

⑦④ Mandataire(s) : LAURENT & CHARRAS.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION ET UTILISATION D'UN MATERIAU D'ELECTRODE NEGATIVE A BASE DE
BISMUTH.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration et l'utilisation d'un matériau d'électrode négative à
base de bismuth, qui appartiennent au domaine technique
de la préparation de matériau inorganique et de la nano-
énergie. Le procédé de préparation du matériau d'électrode
négative à base de bismuth fourni par la présente divulga-
tion comprend la préparation d'une solution aqueuse conte-
nant du bismuthate, l'ajustement de la valeur de pH de la
solution aqueuse entre 11 et 13, et la réalisation d'une réac-
tion hydrothermique. Le matériau d'électrode négative à
base de bismuth préparé par le procédé de préparation peut
améliorer efficacement la performance électrochimique du
matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu.
L'invention concerne en outre un matériau d'électrode néga-
tive à base de bismuth préparé par le procédé de prépara-
tion, et l'utilisation de celui-ci.

FR 3 139 949 - A1



Description

Titre de l'invention : ProcEdE de prEparation et utilisation d'un matEriau d'Electrode nEgative à base de bismuth

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des procédés de préparation de matériau inorganique et de la nano-énergie, et en particulier un procédé de préparation et une utilisation d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Afin de répondre à la demande croissante de véhicules à énergie nouvelle et de produits électroniques portables, le développement de dispositifs de stockage d'énergie avec une densité de puissance et une densité d'énergie élevées est l'une des principales orientations actuelles de la recherche et du développement.

[0003] En tant que matériau fonctionnel important, l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) a été intensivement étudié en raison de ses caractéristiques uniques, telles qu'une bande interdite semi-conductrice, un indice de réfraction élevé, une constante diélectrique élevée, une conductivité d'oxygène élevée, une résistivité, une photoconductivité et une photoluminescence, et trouve une large application dans les domaines techniques, y compris les matériaux de conversion photoélectrique, les matériaux supraconducteurs haute température, les matériaux de céramiques électroniques, les matériaux ignifuges, la fabrication de verre d'ingénierie nucléaire et les combustibles de réacteur nucléaire. En raison de l'excellente stabilité électrochimique et de la bonne réversibilité d'oxydoréduction, l'oxyde de bismuth est également considéré comme un matériau d'électrode d'accumulateur potentiel. Cependant, lors d'une application dans le matériau d'électrode d'accumulateur, les capacités spécifiques du bismuth élémentaire et du Bi_2O_3 sont relativement faibles.

[0004] Par conséquent, il est nécessaire de développer un procédé de préparation pour un matériau d'oxyde de bismuth de telle sorte qu'un matériau d'électrode à base de bismuth avec une grande capacité spécifique puisse être obtenu par des conditions de préparation simples et légères.

[0005] RESUME

[0006] La présente divulgation vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques existant dans la technique antérieure. Selon la présente divulgation, un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth est fourni, qui est capable d'augmenter efficacement la capacité du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu.

[0007] Selon la présente divulgation, un matériau d'électrode négative à base de bismuth est

fourni, préparé par le procédé de préparation ci-dessus, ainsi que l'utilisation de celui-ci.

- [0008] Selon un premier aspect de la présente divulgation, un mode de réalisation fournit un procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth, qui comprend les étapes suivantes :
- [0009] préparer une solution aqueuse contenant du bismuthate, ajuster la valeur de pH de la solution aqueuse entre 11 et 13, et effectuer une réaction hydrothermique.
- [0010] Les mécanismes du procédé de préparation sont les suivants :
- [0011] Le bismuthate subit une réaction hydrothermique dans des conditions alcalines, et une cristallisation survient pendant le processus. Plus spécifiquement, un cation de bismuthate est libéré, et le BiO_2 restant est converti en BiO_{2-x} . Le matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu présente de nombreux défauts (lacunes d'oxygène) sur la surface.
- [0012] Le procédé de préparation selon l'invention présente au moins les effets bénéfiques suivants :
- [0013] (1) le BiO_{2-x} présentant les défauts est d'une structure stratifiée typique assemblée par des hexagones, et est un composé contenant du bismuth de haute valence et présente une bande interdite étroite (1,67 eV) et une bonne réponse au spectre complet. En outre, il présente une excellente activité photocatalytique (propriété photoélectrochimique) et une bonne stabilité, et présente également les avantages suivants : respect de l'environnement, faible toxicité, faible coût et performances photocatalytiques élevées. Cependant, le BiO_{2-x} présentant les défauts est rarement utilisé comme matériau d'électrode négative pour une batterie lithium-ion.
- [0014] Par comparaison à du Bi_2O_3 , le BiO_{2-x} présente des lacunes d'oxygène, et ces lacunes d'oxygène lui permettent d'avoir une densité d'énergie plus élevée, un coefficient de diffusion chimique plus élevé et un facteur de sécurité plus élevé lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode négative pour un accumulateur.
- [0015] (2) Selon la recherche de la présente divulgation, il est constaté que la cristallinité, la taille de particule et la lacune d'oxygène du BiO_{2-x} sont liées à la valeur de pH du système de réaction hydrothermique, et affectent la capacité de stockage de lithium lorsque du BiO_{2-x} est utilisé en tant que matériau d'électrode négative.
- [0016] (3) Le procédé de préparation fourni par la présente divulgation est simple dans le processus, dans lequel le BiO_{2-x} peut être obtenu en une étape par un processus hydrothermique, et il est facile à utiliser, léger en matière de conditions et bon en termes de répétabilité. De plus, les matières premières du procédé de préparation sont vertes et respectueuses de l'environnement, peu toxiques et peu coûteuses.
- [0017] Selon la présente divulgation, en ajustant la valeur de pH entre 11 et 13, la cristallinité du produit obtenu est significativement améliorée, et la capacité de stockage

de lithium du produit obtenu est également améliorée.

- [0018] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le bismuthate comprend du bismuthate de sodium. Par comparaison à d'autres types de bismuthate, le bismuthate de sodium est plus propice à la formation d'un oxyde de bismuth déficient en oxygène dans des conditions alcalines, ce qui réduit la difficulté de mise en œuvre du procédé de préparation.
- [0019] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé de préparation de la solution aqueuse comprend un mélange du bismuthate avec de l'eau, puis un chauffage et une agitation.
- [0020] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, une température de chauffage et d'agitation est de 60 à 80°C.
- [0021] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, une température de chauffage et d'agitation est d'environ 70°C.
- [0022] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la vitesse de chauffage et d'agitation est de 200 à 800 tr/min.
- [0023] Selon des modes de réalisation préférés de la présente divulgation, la vitesse de chauffage et d'agitation est d'environ 400 tr/min.
- [0024] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le temps de chauffage et d'agitation est de 30 à 50 minutes.
- [0025] Selon des modes de réalisation préférés de la présente divulgation, le temps de chauffage et d'agitation est d'environ 30 minutes.
- [0026] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un instrument utilisé pour chauffer et agiter comprend au moins un parmi un agitateur magnétique et un agitateur mécanique (une palette entraînée mécaniquement).
- [0027] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, une concentration du bismuthate dans la solution aqueuse est d'environ 0,1 à 0,2 mol/L.
- [0028] Selon certains modes de réalisation de la présente invention, la valeur de pH est ajustée par au moins un réactif d'ajustement de pH choisi parmi une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium.
- [0029] De préférence, le réactif d'ajustement de pH est une solution aqueuse de l'hydroxyde de sodium.
- [0030] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la concentration du réactif d'ajustement de pH est d'environ 3 mol/L. Le réactif d'ajustement de pH présente une concentration élevée, et la concentration de la solution aqueuse du sel de bismuth ne serait pas fortement affectée pendant l'ajustement d'une valeur de pH, et en outre, les performances du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu ne seraient pas affectées.
- [0031] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé de pré-

paration du réactif d'ajustement de pH comprend un mélange d'au moins un parmi de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de potassium avec de l'eau pour agitation.

- [0032] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la vitesse d'agitation est de 200 à 800 tr/min.
- [0033] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, la vitesse d'agitation est d'environ 400 tr/min.
- [0034] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le temps d'agitation est de 30 à 50 minutes.
- [0035] Selon des modes de réalisation préférés de la présente divulgation, le temps d'agitation est d'environ 30 minutes.
- [0036] Sous la vitesse d'agitation, le temps d'agitation et la température d'agitation ci-dessus, un soluté peut être entièrement dissous dans la solution aqueuse et le réactif d'ajustement de pH, respectivement, pour former un système de dispersion avec une texture uniforme de manière à fournir un support pour former un matériau d'électrode négative à base de bismuth avec une texture et une taille de particule uniformes dans la réaction hydrothermique ultérieure.
- [0037] Cependant, tant que le soluté peut être dissous complètement, le procédé d'agitation ci-dessus et la vitesse d'agitation ne sont pas la seule manière.
- [0038] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé d'ajustement de la valeur de pH comprend l'agitation et le mélange du réactif d'ajustement et de la solution aqueuse.
- [0039] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la vitesse d'agitation et de mélange est de 200 à 500 tr/min.
- [0040] Selon des modes de réalisation de la présente divulgation, le temps d'agitation et de mélange est égal ou supérieur à 30 minutes. Ainsi, le taux de transfert de masse peut être augmenté, et la vitesse et l'uniformité de la réaction hydrothermique peuvent être augmentées indirectement.
- [0041] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, la valeur de pH de la solution aqueuse est d'environ 12 après ajustement.
- [0042] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la température pour la réaction hydrothermique est de 180 à 200°C.
- [0043] Dans la plage de températures ci-dessus, il est avantageux que la nucléation critique du matériau d'électrode négative à base de bismuth soit propice à une augmentation du taux de croissance, et soit propice également à une augmentation de la cristallinité et de l'uniformité de taille de particule.
- [0044] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la durée de la réaction hydrothermique est de 4 à 12 heures.
- [0045] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un contenant pour la

réaction hydrothermique est constitué de polytétrafluoroéthylène. Ainsi, la pollution du système réactionnel causée par le contenant peut être évitée, et la corrosion du contenant par le système réactionnel peut être empêchée en même temps.

- [0046] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé de préparation comprend en outre la réalisation d'une séparation solide-liquide après la réaction hydrothermique, et le lavage et le séchage d'un solide obtenu.
- [0047] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, avant la séparation solide-liquide, le procédé de préparation comprend en outre le refroidissement du système après la réaction hydrothermique.
- [0048] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la température après refroidissement est la température ambiante (10 à 50°C). Ainsi, des dommages lors d'opérations ultérieures, comme une séparation solide-liquide, peuvent être évités.
- [0049] Selon des modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé de séparation solide-liquide comprend au moins une parmi une centrifugation, une sédimentation statique et une filtration.
- [0050] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le lavage comprend au moins un lavage à l'eau, un lavage à l'éthanol absolu et un lavage à l'acétone.
- [0051] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le lavage comprend un lavage à l'eau, un lavage à l'éthanol absolu et un lavage à l'acétone en séquence. Par conséquent, les substances inorganiques hydrosolubles n'ayant pas réagi sont éliminées par lavage à l'eau, et l'humidité résiduelle dans le solide peut être éliminée par lavage à l'éthanol absolu et lavage à l'acétone. De plus, en profitant de l'évaporation rapide de l'éthanol absolu et de l'acétone, le séchage ultérieur est accéléré, et le durcissement d'un produit solide après séchage peut être évité.
- [0052] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, une température de séchage est de 60 à 90°C.
- [0053] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un procédé de séchage est un séchage à pression négative.
- [0054] Selon un deuxième aspect de la présente divulgation, un mode de réalisation fournit un matériau d'électrode négative à base de bismuth préparé par le procédé de préparation, dans lequel le matériau d'électrode négative à base de bismuth a pour formule chimique BiO_{2-x} , dans laquelle $0 < x < 2$.
- [0055] Le matériau d'électrode négative à base de bismuth selon un mode de réalisation de la présente divulgation présente au moins les effets bénéfiques suivants :
- [0056] Selon la formule chimique, il est possible de savoir que le matériau d'électrode négative à base de bismuth fourni par la présente divulgation présente une certaine quantité de lacunes d'oxygène, c'est-à-dire qu'il présente une bande interdite plus étroite et une activité plus élevée en même temps, et peut stocker plus d'ions lithium

pendant une charge et une décharge ; et la capacité est augmentée considérablement. C'est-à-dire que par rapport au Bi ou Bi_2O_3 traditionnel en tant que matériau d'électrode négative, la capacité du matériau d'électrode négative à base de bismuth selon la présente divulgation est augmentée.

- [0057] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau d'électrode négative à base de bismuth hérite de la structure spéciale du bismuthate, en particulier du bismuthate de sodium, et présente spécifiquement une structure stratifiée unique et une unité $[\text{Bi-O}]$, et est ainsi plus propice à l'intercalation et à l'extraction d'ions lithium, de sorte qu'un produit résultant est plus approprié pour le matériau d'électrode négative à base de bismuth.
- [0058] Selon des modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau d'électrode négative à base de bismuth présente une capacité spécifique par gramme égale ou supérieure à 1000 mAh/g.
- [0059] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, le matériau d'électrode négative à base de bismuth présente une capacité spécifique par gramme égale ou supérieure à 1112 mAh/g.
- [0060] Pour la capacité spécifique par gramme, un courant de test est inférieur ou égal à 100 mA/g, et une tension de test de celui-ci est de 0,01 à 3 V (Vs Li/Li^+).
- [0061] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau d'électrode négative à base de bismuth a une structure en paillettes.
- [0062] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un diamètre de paillettes de la structure en paillettes est de 200 à 1000 nm.
- [0063] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, il existe des lacunes d'oxygène dans le matériau d'électrode négative à base de bismuth.
- [0064] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un état de valence de bismuth dans le matériau d'électrode négative à base de bismuth comprend une valence +3 et une valence +5.
- [0065] Selon un troisième aspect de la présente divulgation, un mode de réalisation prévoit une plaque d'électrode négative, dans laquelle une matière première pour la préparation de la plaque d'électrode négative comprend la matière d'électrode négative à base de bismuth.
- [0066] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la matière première pour la préparation de la plaque d'électrode négative comprend en outre un agent conducteur, un liant et un solvant.
- [0067] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, l'agent conducteur comprend au moins un parmi du noir de carbone, du graphène et du noir d'acétylène.
- [0068] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le liant comprend du fluorure de polyvinylidène (PVDF).

- [0069] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le solvant comprend de la N-méthylpyrrolidone (NMP).
- [0070] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un rapport du matériau d'électrode négative à base de bismuth, de l'agent conducteur et du liant est (70 à 96): (1,5 à 15): (1,5 à 15) en poids.
- [0071] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, le rapport du matériau d'électrode négative à base de bismuth, de l'agent conducteur et du liant est de 75:15:10 en poids.
- [0072] Selon un quatrième aspect de la présente divulgation, un mode de réalisation fournit un accumulateur, dans lequel l'accumulateur comprend le matériau d'électrode négative à base de bismuth.
- [0073] Comme tous les accumulateurs ont reçu l'application du matériau d'électrode négative à base de bismuth selon les modes de réalisation ci-dessus, les accumulateurs présentent tous les effets bénéfiques du matériau d'électrode négative à base de bismuth.
- [0074] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, l'accumulateur comprend au moins une parmi une batterie lithium-ion, une batterie lithium-métal, une batterie sodium-ion et une batterie sodium-métal.
- [0075] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, l'accumulateur peut être utilisé dans au moins l'un des domaines des accumulateurs, des batteries de stockage d'énergie et des batteries 3C (petite électronique domestique).
- [0076] Sauf indication contraire, « environ » dans la présente divulgation signifie une plage d'erreur de $\pm 2\%$, par exemple, la signification réelle de « environ 100 » est de $100 \pm 2\% \times 100$.
- [0077] D'autres caractéristiques et avantages de la présente divulgation vont être établis dans la description ci-dessous, et en partie, vont apparaître de la description, ou peuvent être appris par la mise en pratique de la présente divulgation.

Brève description des dessins

- [0078] Les aspects et avantages ci-dessus et/ou supplémentaires de la présente divulgation vont apparaître et vont être facilement appréciés à partir de la description des modes de réalisation en combinaison avec les dessins annexés, dont :
- [0079] [Fig.1] est un motif de diffraction des rayons X (DRX) d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;
- [0080] [Fig.2] est une image de microscope électronique à balayage (SEM) d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;

- [0081] [Fig.3] est une image de SEM du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;
- [0082] [Fig.4] est une image de microscope électronique à transmission (TEM) d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;
- [0083] [Fig.5] est une image de microscope électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;
- [0084] [Fig.6] est une image de SEM d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation ;
- [0085] [Fig.7] est une image de SEM d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation ;
- [0086] [Fig.8] est une image de SEM d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation ;
- [0087] [Fig.9] est un diagramme de courbe de charge-décharge d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;
- [0088] [Fig.10] est un graphique de courbe de voltampérométrie cyclique d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 de la présente divulgation ;
- [0089] [Fig.11] est un diagramme de courbe de charge-décharge d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation ; et
- [0090] [Fig.12] est un graphique de courbe de voltampérométrie cyclique d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation.

DESCRIPTION DETAILLEE

- [0091] La conception de la présente divulgation et les effets techniques produits par la présente divulgation vont être décrits en détail ci-après en référence aux modes de réalisation à des fins de compréhension complète des buts, caractéristiques et effets de la présente divulgation. Il apparaîtra à l'homme du métier que les modes de réalisation de la présente divulgation illustrés ne sont que des modes de réalisation partiels de la présente divulgation, mais pas tous les modes de réalisation. Tous les autres modes de réalisation obtenus par l'homme du métier sans efforts créatifs sur la base des modes de réalisation de la présente divulgation illustrée entrent dans le champ de protection de la présente divulgation.
- [0092] Dans la description de la présente divulgation, « plusieurs » signifie un ou plusieurs,

et « de nombreux » signifie deux ou plus. De plus, « supérieur(e) à », « inférieur(e) à », « dépassant », etc., sont compris comme n'incluant pas la valeur indiquée.

« Au-dessus », « au-dessous », « y compris », et similaires sont compris comme incluant le nombre. S'il existe des termes tels que « premier (e) » et « second (e) », ils sont utilisés uniquement dans le but de distinguer des caractéristiques techniques et ne doivent pas être compris comme une indication ou une implication d'une importance relative ou une implication du nombre de caractéristiques indiquées ou une implication de l'ordre des caractéristiques indiquées.

[0093] Mode de réalisation 1

[0094] Dans ce mode de réalisation, un matériau d'électrode négative à base de bismuth a été préparé par le processus comprenant les étapes spécifiques suivantes.

[0095] S1. Tout d'abord, 2 mmoles de NaBiO_3 ont été pesées et mélangées avec 20 ml d'eau désionisée, et chauffées à 70°C par un agitateur magnétique avec une vitesse d'agitation de 400 tr/min pendant 30 minutes pour obtenir une solution aqueuse de bismuthate ; et 2,4 g de NaOH ont été pesés et dissous dans 20 ml d'eau désionisée pour une agitation à une vitesse de 400 tr/min pendant 30 minutes pour obtenir un réactif d'ajustement de pH.

[0096] S2. Le réactif d'ajustement a été versé dans la solution aqueuse de bismuthate à une température de 70°C , puis a été agité à une vitesse de 400 tr/min pendant 30 minutes ; et une valeur de pH d'un mélange a été mesurée à 12.

[0097] S3. Le mélange obtenu à l'étape S2 a été versé dans un réacteur en polytétrafluoroéthylène de 100 mL, et le réacteur en polytétrafluoroéthylène a été scellé, avant réalisation d'une réaction hydrothermique dans une étuve à 180°C pendant 6 heures (c'est-à-dire une durée de maintien d'une température constante dans l'étuve).

[0098] S4. Après refroidissement du réacteur à une température ambiante (50°C ou moins, il serait préférable de ne pas se brûler les mains), un mélange résultant a été centrifugé pour recueillir un composant solide ;

[0099] Le composant solide a été lavé : d'abord, le composant solide a été lavé 3 fois avec de l'eau désionisée, puis a été lavé 3 fois avec de l'éthanol absolu, et après chaque lavage, un réactif de lavage et le solide ont été séparés par centrifugation, puis le solide obtenu a été soumis à un lavage suivant ; et

[0100] Enfin, le solide résultant a été séché à 80°C pendant 24 heures (dans une étuve à vide) pour obtenir du BiO_{2-x} .

[0101] Exemple comparatif 1

[0102] Dans cet exemple comparatif, un matériau d'électrode négative à base de bismuth a été préparé. L'exemple comparatif était spécifiquement différent du mode de réalisation 1 en ce sens que :

[0103] (1) À l'étape S1, le procédé de préparation du réactif d'ajustement était le suivant :

3,2 g de NaOH ont été pesés et dissous dans 20 ml d'eau désionisée pour mélange, puis un mélange a été agité à une vitesse de 400 tr/min pendant 30 minutes ; et

[0104] (2) Une valeur de pH du mélange obtenu à l'étape S2 était de 14.

[0105] Exemple d'application 1

[0106] Dans cet exemple d'application, une plaque d'électrode négative a été préparée par le procédé comprenant les étapes spécifiques suivantes.

[0107] Les matériaux d'électrode négative à base de bismuth obtenus dans le mode de réalisation 1 et l'exemple comparatif 1 ont été utilisés comme matière active, respectivement. La matière active, un noir de carbone conducteur et un liant (PVDF) ont été broyés selon un rapport massique de 7,5:1,5:1, puis 3 mL de N-méthylpyrrolidone (NMP) ont été ajoutés pour préparer une suspension. Ensuite, la bouillie a été uniformément appliquée en revêtement sur une feuille de cuivre, puis la feuille a été séchée dans une étuve de séchage par soufflage à 80°C pendant une nuit pour obtenir les plaques d'électrode négative.

[0108] Exemple d'application 2

[0109] Dans cet exemple d'application, les plaques d'électrode négative obtenues dans l'exemple d'application 1 ont été utilisées comme matière première pour préparer une pile bouton pour le test. Les étapes spécifiques ont été décrites comme suit :

[0110] Dans une boîte à gants sans eau et sans oxygène (une teneur en eau et en oxygène est < 0,01 PPM), un boîtier d'électrode positive d'une pile bouton a été placé à plat avec une ouverture tournée vers le haut sur une plaque de base, et la plaque d'électrode négative obtenue dans l'exemple d'application 1 a été placée au centre du boîtier d'électrode positive ; puis 2 à 3 gouttelettes (avec une quantité de chaque gouttelette étant d'environ 0,05 mL) d'électrolyte ont été déposées avec un compte-gouttes pour infiltrer la surface de la plaque d'électrode négative, et puis un séparateur (Celgard 2400film) a été serré pour recouvrir la plaque d'électrode négative ; 2 à 3 gouttelettes d'électrolyte ont été en outre déposées pour infiltrer la surface du séparateur ; et puis une feuille de lithium métallique a été serrée et placée au centre du séparateur, et recouverte d'un boîtier d'électrode négative pour sceller, de manière à obtenir une pile bouton. La pile bouton a été nommée avec le mode de réalisation spécifique pour préparer le matériau d'électrode négative à base de bismuth.

[0111] Exemple de test :

[0112] Dans le premier aspect de cet exemple de test, une phase du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 a été caractérisée spécifiquement par un test de diffraction de rayons X (XRD).

[0113] Il ressort des résultats que le matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 présente des pics caractéristiques évidents à des valeurs 2θ de 28,2°, 32,6°, 46,9°, 55,6°, 58,3°, 68,5°, 75,6° et 77,9°, qui sont tout à fait

conformes à une carte standard (JCPDS n ° 47-1057) de BiO_{2-x} . Les pics de diffraction ci-dessus correspondent respectivement aux plans cristallins de diffraction de (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) et (420) de BiO_{2-x} ; Dans un motif de XRD, aucun autre pic divers n'apparaît, et l'intensité de chaque pic de diffraction est élevée (une demi-largeur de pic est faible). Il est indiqué que l'échantillon synthétisé est du BiO_{2-x} en phase pure et présente une bonne cristallinité. Le motif spécifique est illustré à la [Fig.1].

- [0114] Dans le deuxième aspect de cet exemple de test, les morphologies des matériaux d'électrode négative à base de bismuth obtenus dans le mode de réalisation 1 et l'exemple 1 ont été caractérisées spécifiquement par microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission ordinaire (TEM) et microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM).
- [0115] Il ressort des résultats que le matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 présente une structure en paillettes avec un diamètre de paillettes principalement réparti dans la plage de 200 à 1000 nm. En même temps, des franges de treillis claires et équidistantes sont également représentées dans l'image HR-TEM. Ceci prouve encore que la cristallinité du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu par la présente divulgation est bonne, ce qui est cohérent avec le motif XRD. Les images d'apparence spécifique sont représentées sur les figures 2 à 5.
- [0116] La morphologie du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 montre qu'une partie de la structure lamellaire présente une mauvaise cristallinité. Il est envisageable qu'il existe une possibilité que des atomes tombent. Par conséquent, les performances électrochimiques du matériau d'électrode négative à base de bismuth dans l'exemple comparatif 1 peuvent être inférieures à celles du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1. Les motifs de test spécifiques sont représentés sur les figures 6 à 8.
- [0117] Dans le troisième aspect de cet exemple de test, la pile bouton obtenue dans le mode de réalisation d'application 2 a été testée pour caractériser les performances électrochimiques des matériaux d'électrode négative à base de bismuth obtenus dans le mode de réalisation 1 et l'exemple comparatif 1. Plus précisément, la courbe de charge-décharge des 5 cycles initiaux et la courbe de voltampérométrie cyclique (graphique CV) des 3 cycles initiaux ont été testées.
- [0118] Il ressort des résultats que lorsque la tension de cycle est de 0,01 à 3,0 V et la densité de courant de charge-décharge est de $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, la capacité spécifique par gramme de décharge du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 est jusqu'à 1112 mAh/g. Il est possible de s'attendre à ce que si la structure et le rapport de la batterie sont optimisés, la capacité spécifique par gramme du matériau d'électrode négative à base de bismuth fourni par la présente divulgation soit

supérieure à 1112 mAh/g. Le diagramme de test spécifique est représenté sur la [Fig.9]. Dans les mêmes conditions, la capacité spécifique par gramme du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 est d'environ 960 mAh/g, ce qui est nettement inférieur à celle du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1. Ceci prouve en outre que : une valeur de pH du système de mélange pendant la réaction hydrothermique a un effet important sur la performance électrochimique du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu. Plus spécifiquement, la valeur de pH du système de mélange a un impact sur les performances de cristallisation, affectant ainsi les performances électrochimiques du matériau d'électrode négative à base de bismuth. Le motif de test spécifique est illustré sur la [Fig.11].

[0119] Les résultats du test CV du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans le mode de réalisation 1 dans une fenêtre de tension de 0,01 à 3 V (Vs Li/Li₊) montrent que : il existe des pics d'oxydation évidents aux valeurs de tension de 1,0 V, 1,7 V et 2,4 V, tandis qu'il existe des pics de réduction aux valeurs de tension de 0,5 V, 1,15 V, 1,35 V et 1,8 V. Ces réactions d'oxydoréduction correspondent à une désintercalation d'ions lithium, et les mécanismes réactionnels sont les suivants :

[0120] $\text{BiO}_{2-x} + (5-2x)\text{Li}^+ + (5-2x)\text{e}^- \rightarrow \text{LiBi} + (5-2x)\text{Li}_2\text{O}$;

[0121] $\text{LiBi} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{Bi}$;

[0122] $\text{Li}_2\text{Bi} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_3\text{Bi}$;

[0123] $\text{Li}_2\text{Bi} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_5\text{Bi}$.

[0124] Il ressort des mécanismes ci-dessus que le comportement de stockage d'énergie électrochimique du matériau d'électrode négative à base de bismuth BiO_{2-x} fourni par la présente divulgation est similaire à celui du Bi élémentaire, c'est-à-dire que le BiO_{2-x} est réduit en Bi pendant le premier cycle de décharge tandis que les ions lithium sont progressivement insérés, puis les ions lithium sont progressivement libérés pendant la charge. Par rapport au Bi_2O_3 , plus d'ions lithium peuvent être stockés, et la capacité est considérablement augmentée. Le graphique CV obtenu dans le mode de réalisation 1 est illustré sur la [Fig.10].

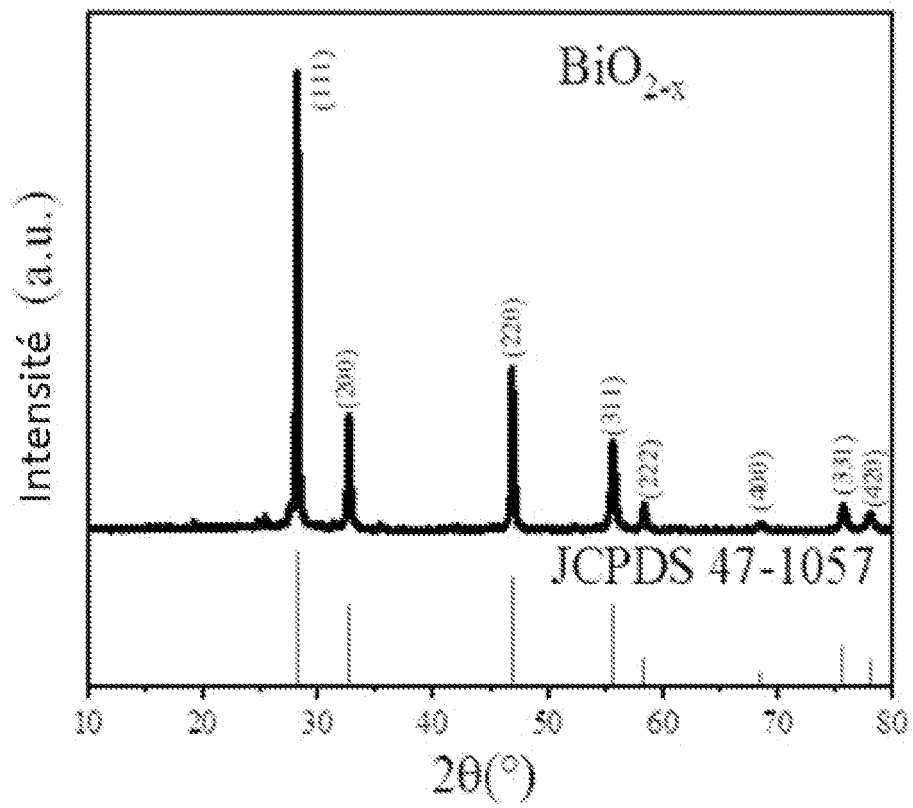
[0125] Les résultats du test CV du matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif 1 montrent qu'il existe des pics d'oxydation évidents aux valeurs de tension de 0,97 V, 1,8 V et 2,35 V, alors qu'il existe des pics de réduction aux valeurs de tension de 0,18 V, 0,92 V, 1,16 V et 1,6 V. Il est possible d'en déduire que le matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu dans l'exemple comparatif présente une transition de phase irréversible pendant le processus de charge et de décharge, de sorte que les performances électrochimiques en tant que matériau d'électrode négative sont médiocres. Le motif de test spécifique est illustré sur la [Fig.12].

- [0126] En conclusion, le procédé de préparation fourni par la présente divulgation peut produire un matériau de type paillette ayant une bonne propriété de cristallisation. Le matériau peut présenter d'excellentes performances électrochimiques lorsqu'il est utilisé en tant que matériau actif d'électrode négative pour un accumulateur. Il est possible de s'attendre à ce que le matériau d'électrode négative à base de bismuth obtenu par la présente divulgation possède une large perspective d'application dans les domaines des batteries de puissance, des batteries de stockage d'énergie et des batteries 3C.
- [0127] Les modes de réalisation de la présente divulgation sont décrits en détail ci-dessus en référence aux dessins annexés. Cependant, la présente divulgation n'est pas limitée aux modes de réalisation mentionnés ci-dessus, et divers changements peuvent être apportés sans sortir du but de la présente divulgation au sein des connaissances possédées par l'homme du domaine technique auquel la présente divulgation appartient. En outre, les modes de réalisation de la présente divulgation et les caractéristiques dans les modes de réalisation peuvent être combinés les uns avec les autres sans conflit.

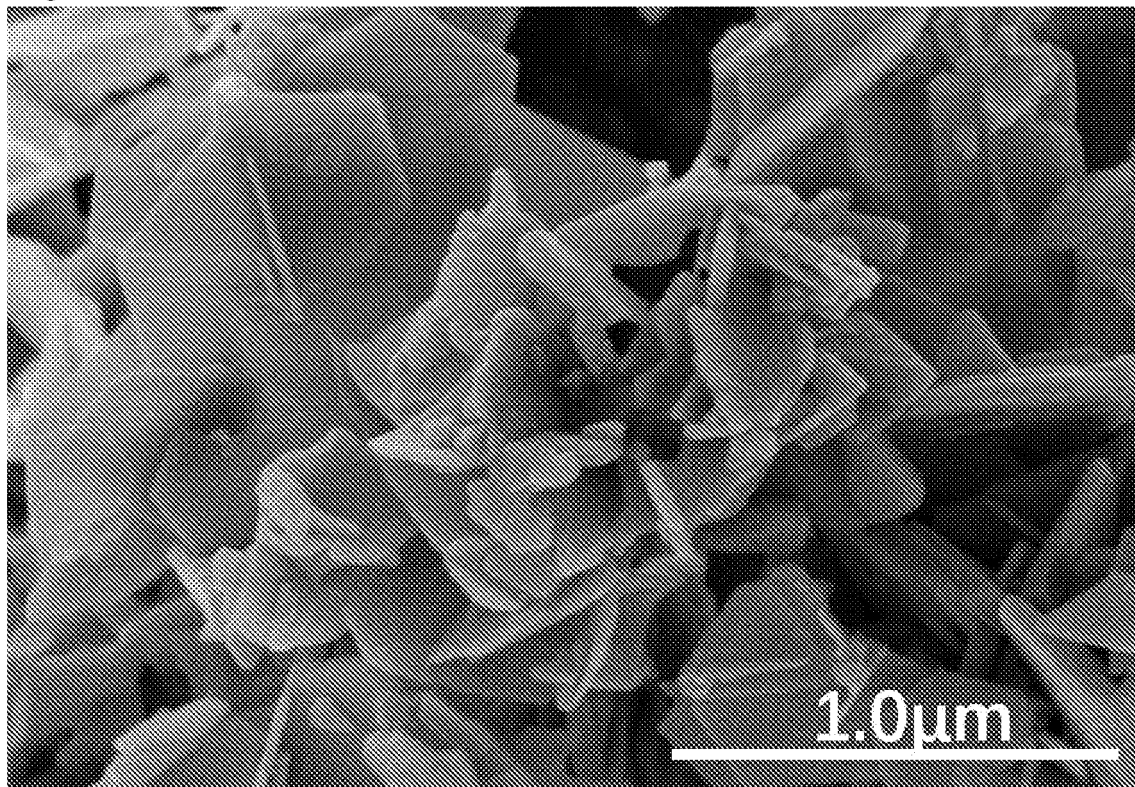
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau d'électrode négative à base de bismuth, comprenant les étapes suivantes :
préparer une solution aqueuse contenant du bismuthate, ajuster la valeur de pH de la solution aqueuse entre 11 et 13, et effectuer une réaction hydrothermique.
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel la température de la réaction hydrothermique est de 180 à 200°C.
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel la durée de la réaction hydrothermique est de 4 à 12 heures.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel le bismuthate comprend du bismuthate de sodium.
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel une concentration de bismuthate dans la solution aqueuse est de 0,1 à 0,2 mol/L.
- [Revendication 6] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel la valeur du pH est ajustée par au moins un réactif d'ajustement de pH choisi parmi une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium.
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre la réalisation d'une séparation solide-liquide après la réaction hydrothermique, puis le lavage et le séchage d'un solide obtenu.
- [Revendication 8] Matériau d'électrode négative à base de bismuth préparé par le procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le matériau d'électrode négative à base de bismuth a pour formule chimique BiO_{2-x} , dans laquelle $0 < x < 2$.
- [Revendication 9] Plaque d'électrode négative, dans laquelle un matériau brut de la plaque d'électrode négative comprend le matériau d'électrode négative à base de bismuth selon la revendication 8.
- [Revendication 10] Accumulateur, comprenant le matériau d'électrode négative à base de bismuth selon la revendication 8 ou la plaque d'électrode négative selon la revendication 9.

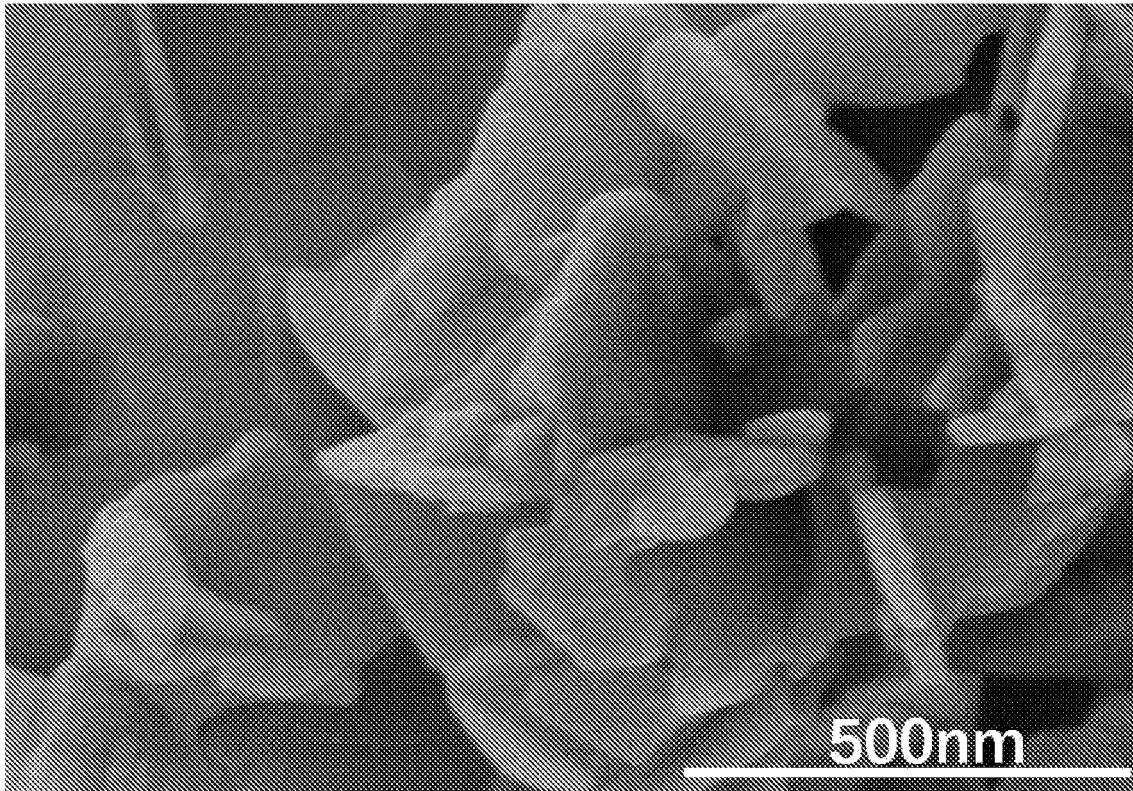
[Fig. 1]



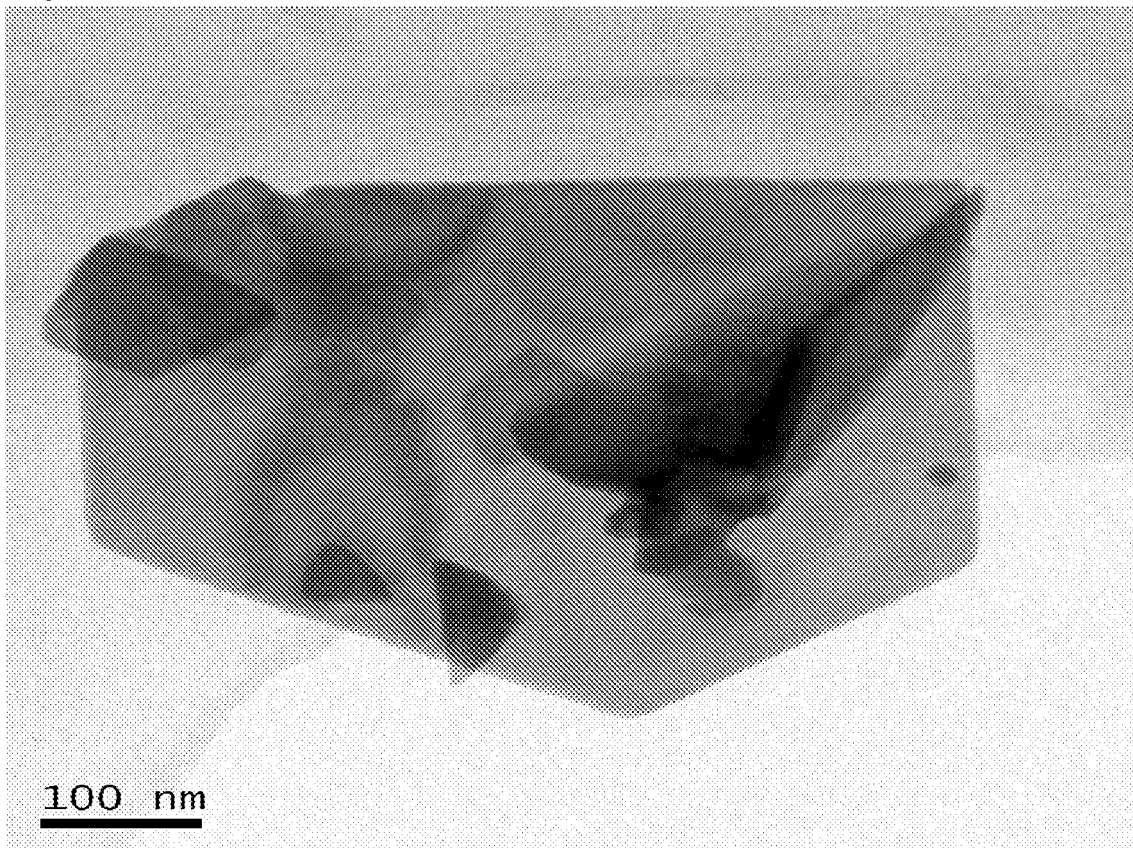
[Fig. 2]



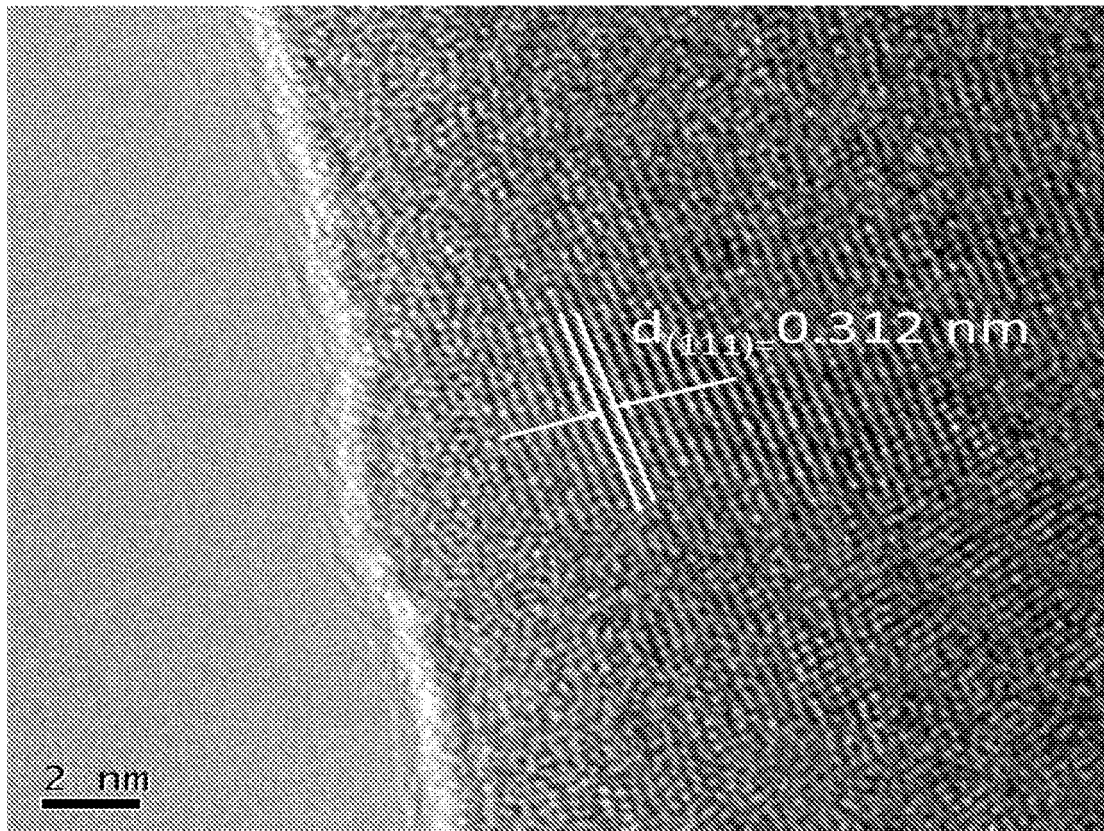
[Fig. 3]



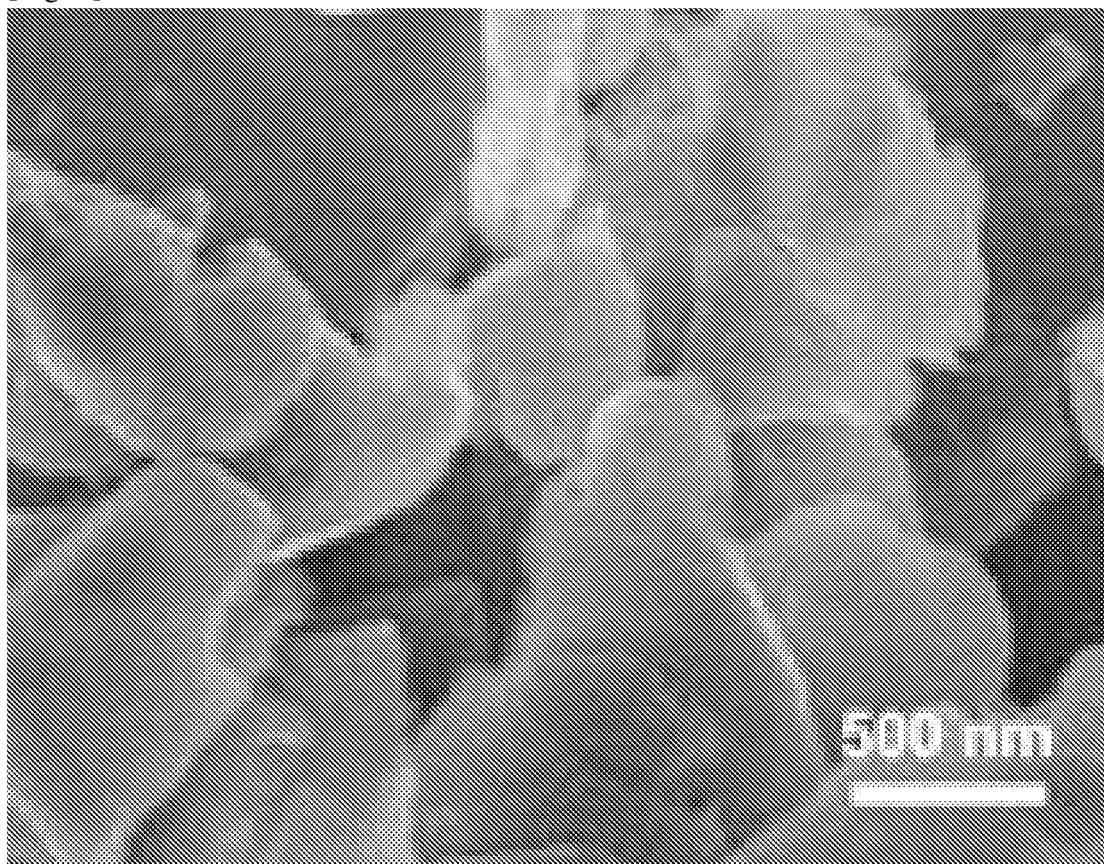
[Fig. 4]



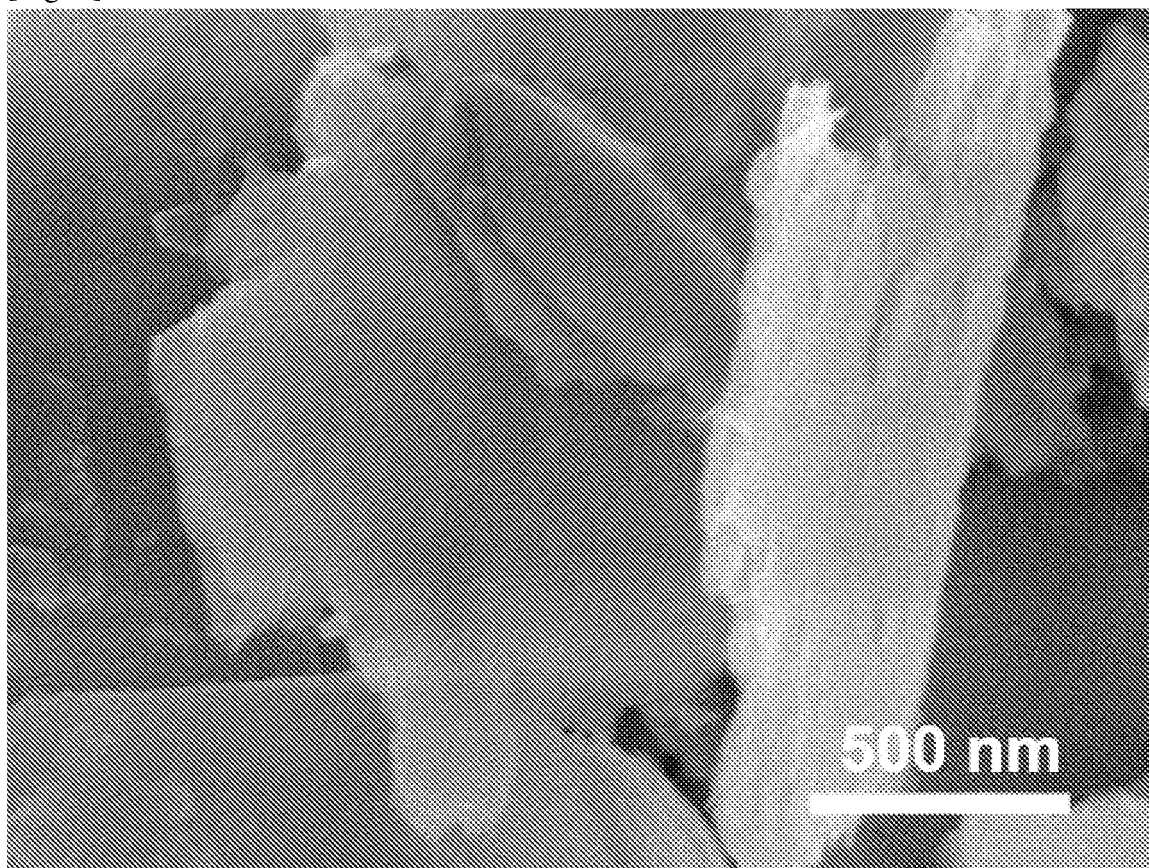
[Fig. 5]



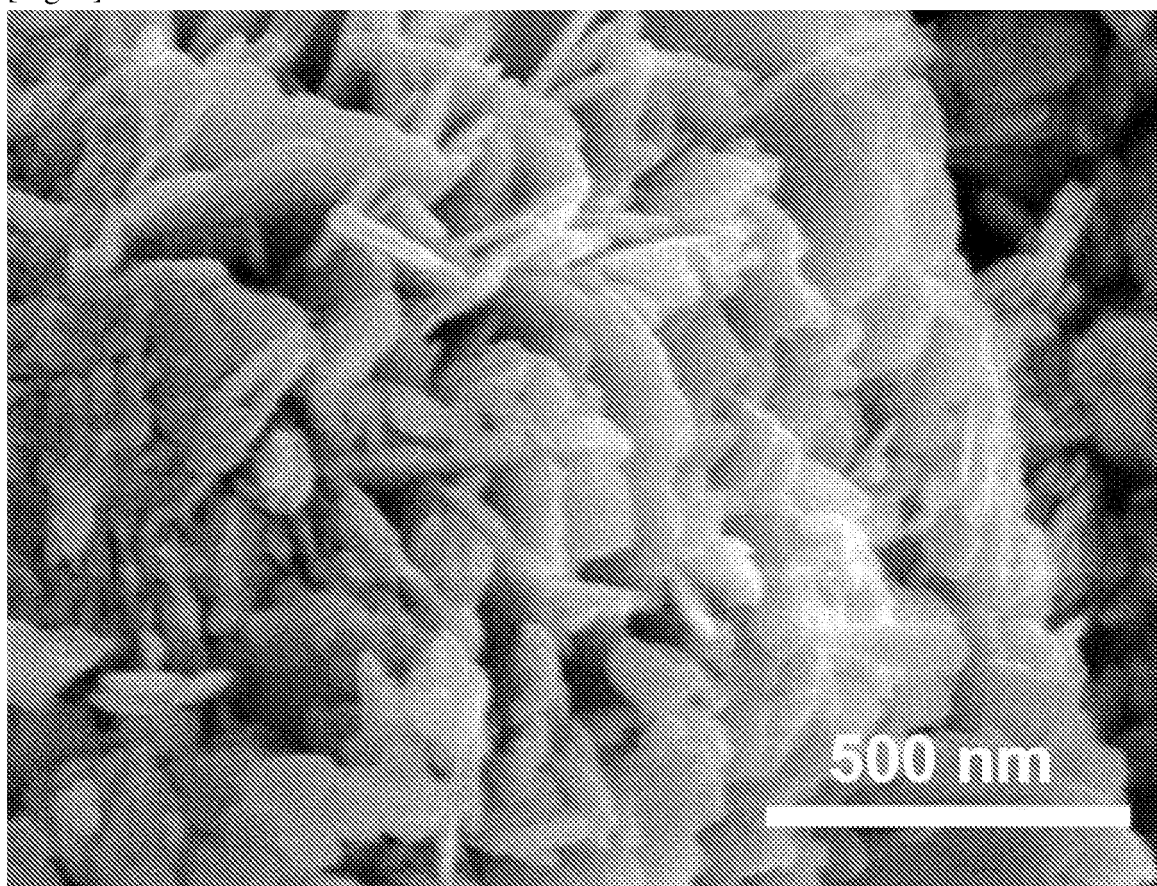
[Fig. 6]



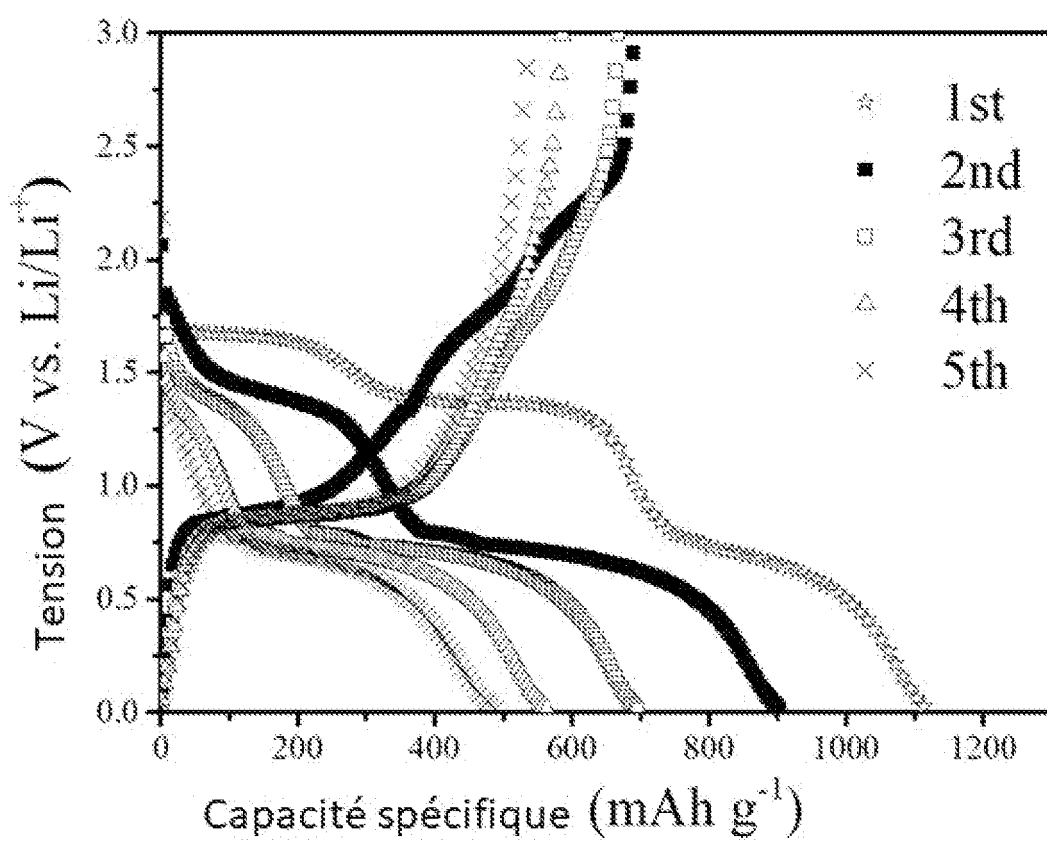
[Fig. 7]



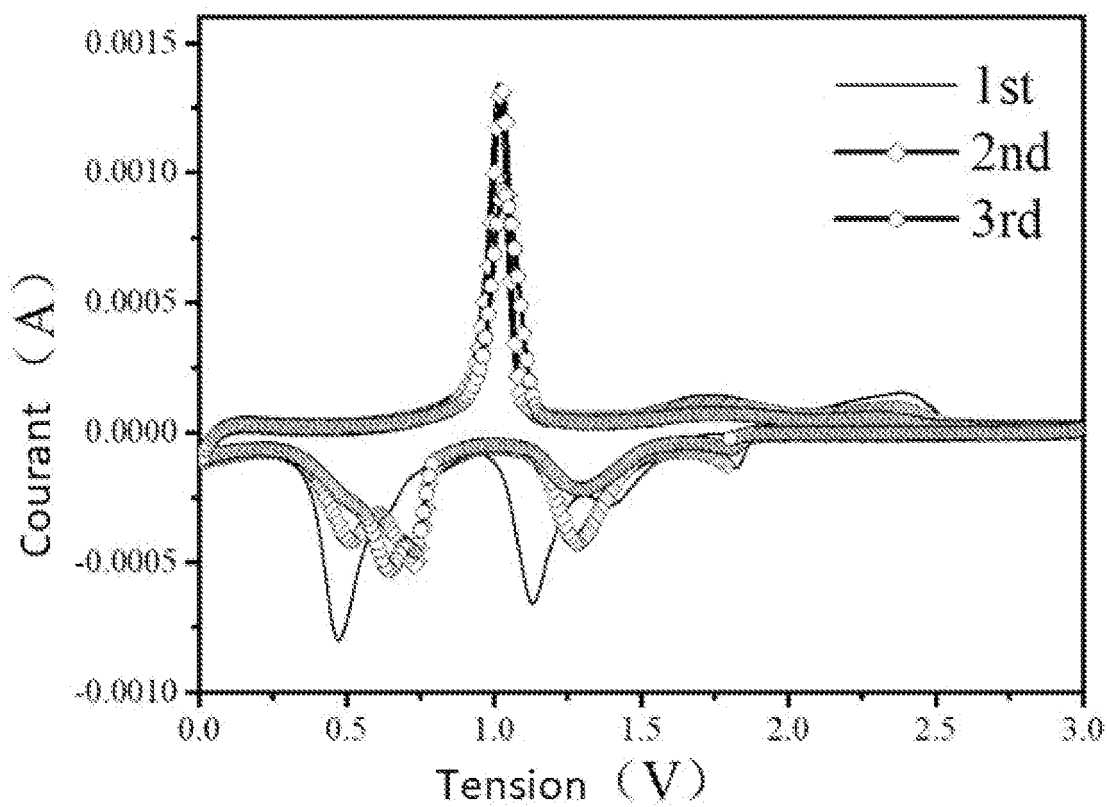
[Fig. 8]



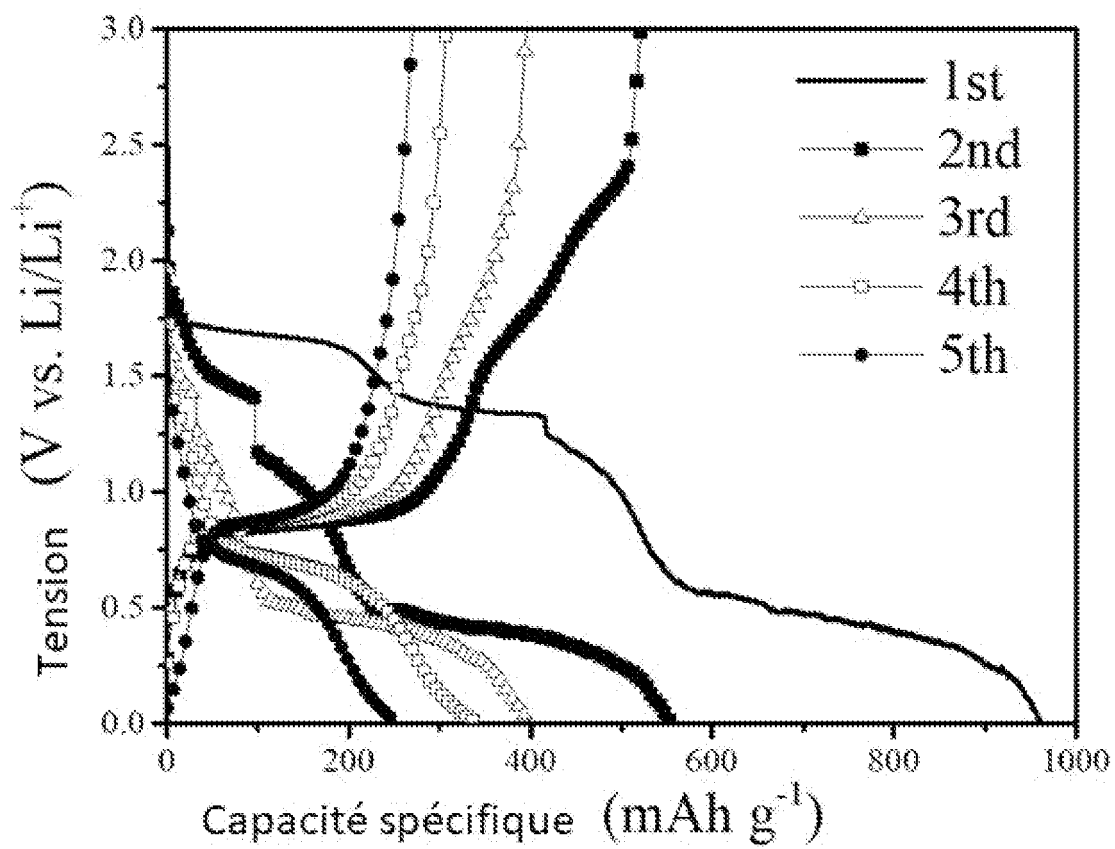
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]

