

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 61709 A1** (51) Cl. internationale : **H01M 4/36**

(43) Date de publication :  
**28.06.2024**

---

(21) N° Dépôt :  
**61709**

(22) Date de Dépôt :  
**12.05.2022**

(30) Données de Priorité :  
**20.08.2021 CN 202110962970.X**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/CN2022/092461 12.05.2022**

(71) Demandeur(s) :

- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District, Foshan City, Guangdong 528137 (CN)**
- **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410604 (CN)**
- **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 018 Jinsha East Road, Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600 (CN)**

(72) Inventeur(s) :  
**RUAN, Dingshan ; MAO, Linlin ; LI, Changdong ; CAI, Yong ; FAN, Xia ; ZHANG, Zhenhua**

(74) Mandataire :  
**H&H IP LAW**

---

(54) Titre : **MATÉRIAU D'ÉLECTRODE NÉGATIVE COMPOSITE SILICIUM-CARBONE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON APPLICATION**

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte au domaine technique des matériaux de batterie. L'invention concerne un matériau d'électrode négative composite silicium-carbone, son procédé de préparation et son application. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes : dissoudre la poudre d'électrode négative de graphite dans une solution acide, réaliser une séparation solide-liquide, obtenir un précipité, laver et sécher celui-ci, ajouter un agent réducteur, et réaliser un traitement thermique pour obtenir un matériau de graphite purifié ; et ajouter la poudre de silicium modifiée au matériau de graphite et mélanger les deux, puis ajouter le mélange à une solution de diméthylformamide contenant du polyimide, agiter, distiller et réaliser un traitement de carbonisation pour

obtenir un matériau d'électrode négative composite silicium-carbone. Selon la présente invention, la poudre d'électrode négative en graphite récupérée est purifiée au moyen d'une lixiviation acide, et est en outre purifiée par ajout d'un agent réducteur dans une atmosphère de chlore pour un traitement thermique, ce qui permet d'améliorer la pureté de la poudre de graphite récupérée.

## ABRÉGÉ

La présente divulgation appartient au domaine technique des matériaux de batterie, et divulgue un matériau d'anode composite silicium-carbone, et son procédé de préparation et son utilisation. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes : S1. la dissolution d'une poudre d'anode de graphite dans une solution acide et la réalisation d'une séparation solide-liquide (SLS) pour obtenir un précipité ; et le lavage et le séchage du précipité, l'ajout d'un agent réducteur, et la soumission du mélange résultant à un traitement thermique pour obtenir un matériau graphite purifié ; et S2. le mélange de la poudre de silicium modifié avec le matériau graphite, l'ajout du mélange résultant à une solution de N,N-diméthylformamide (DMF) contenant du polyimide (PI), et l'agitation ; et la soumission du mélange résultant à une distillation et ensuite à une carbonisation pour obtenir le matériau d'anode composite silicium/carbone. La présente divulgation utilise non seulement une lixiviation acide pour purifier la poudre d'anode de graphite récupérée, mais utilise également un agent réducteur pour réaliser un traitement thermique dans une atmosphère de chlore pour purifier davantage la poudre d'anode de graphite récupérée, améliorant ainsi la pureté de la poudre d'anode de graphite récupérée.

## MATÉRIAU D'ÉLECTRODE NÉGATIVE COMPOSITE SILICIUM-CARBONE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON APPLICATION.

### DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention appartient au domaine technique des matériaux de batterie, et concerne spécifiquement un matériau d'anode composite silicium-carbone, son procédé de préparation et son utilisation.

### CONTEXTE

[0002] En raison des avantages d'une haute tension, d'une capacité spécifique élevée, de performances de cycle supérieures, d'un poids léger, et autres, les matériaux de batterie lithium-ion (BLI) sont largement utilisés et ont des perspectives d'application prometteuses. La part de marché des matériaux BLI augmente, ce qui favorise le déplacement de la demande de ressources des combustibles fossiles vers les combustibles pour batteries au lithium et rend également cette ressource de plus en plus rare.

[0003] Avec l'industrialisation et le développement rapides des véhicules à énergie nouvelle, la puissance de la BLI, l'un des composants importants, a été largement utilisée. Cependant, comme une BLI est constamment chargée et déchargée durant son utilisation, les performances de la BLI seront progressivement atténuées, et seront dégradées lors de son utilisation ou mises au rebut lorsque l'atténuation atteint un niveau spécifié. À l'heure actuelle, le taux de recyclage des batteries usagées en Chine est encore très faible. En particulier, avec le développement économique, les BLI ont été de plus en plus largement utilisés et développés à grande échelle, et le problème de pénurie de ressources et, par conséquent, le problème environnemental sont devenus de plus en plus graves. Le recyclage des batteries usagées attire également de plus en plus l'attention. Un grand nombre de batteries usagées, si elles ne sont pas recyclées efficacement, non seulement nuiront à l'environnement écologique et à la santé humaine, mais entraîneront également un gaspillage de ressources. Comment recycler les BLI de manière verte et sans pollution est un problème urgent dans la chaîne industrielle automobile des nouvelles énergies.

[0004] À l'heure actuelle, le recyclage des BLI usagées se concentre principalement sur le recyclage des matériaux de cathodes, et une plus grande attention est accordée à la séparation et à la purification de l'oxyde de lithium et de cobalt (LCO) et des matériaux ternaires. Étant donné que les BLI usagées contiennent 97 % de graphite et d'autres matériaux carbonés, il est très pertinent de récupérer et de réutiliser le graphite de l'anode.

[0005] En raison de la capacité spécifique théorique élevée (4200 mAh/g à haute température et

3580 mAh/g à température ambiante), du faible potentiel de délithiation ( $< 0,5$  V), du respect de l'environnement, des réserves abondantes, du faible coût et d'autres avantages, les matériaux d'anode à base de silicium sont considérés comme des matériaux d'anode BLI très potentiels avec une densité énergétique élevée. Cependant, avec l'intercalation ou l'extraction d'ions lithium durant un processus de charge et de décharge, le volume de silicium dans un matériau d'anode en silicium se dilate ou se contracte de plus de 300 %. L'expansion et la contraction substantielles provoquent de graves dommages à une structure d'un matériau hôte en silicium et conduisent éventuellement à la séparation d'un matériau actif d'électrode d'un collecteur de courant, ce qui réduit considérablement les performances de cycle d'une batterie. De plus, les matériaux d'anode en silicium ont une mauvaise conductivité électrique, ce qui constitue un autre facteur clé qui limite les applications des matériaux d'anode en silicium. Actuellement, l'expansion volumique du silicium est principalement atténuée par la nanocristallisation et la conductivité électrique est améliorée par un revêtement de carbone amorphe et une combinaison avec un matériau carboné. Le principe est que le carbone, lorsqu'il est utilisé en tant que matrice de dispersion, peut amortir le changement de volume d'une anode en silicium durant l'intercalation et l'extraction du lithium et maintenir la stabilité d'une structure, et la conductivité électrique élevée du carbone peut améliorer la conductivité électrique à l'intérieur d'une batterie. Dans l'état de la technique, un procédé de préparation d'un matériau d'anode silicium-carbone est décrit, où des nanotubes de carbone (CNT) et des nanofibres de carbone (CNF) sont déposés sur une surface de poudre de nano-silicium ou incorporés parmi des particules de nano-silicium pour former un noyau, et une surface du noyau est revêtue d'une couche de carbone. Le matériau d'anode en silicium-carbone a une capacité spécifique initiale supérieure à 500 mAh/g, et une rétention de capacité supérieure à 92 % après 60 cycles. Cependant, le procédé de préparation est trop compliqué et doit être mise en œuvre par des instruments spéciaux. De plus, dans l'état de la technique, un procédé de préparation d'un matériau d'anode en silicium-carbone est décrit, où un matériau de silicium poreux est préparé par décapage en deux étapes, et ensuite le matériau est revêtu de carbone pour obtenir le matériau d'anode en silicium-carbone. Cependant, ce procédé a un coût relativement élevé et ne peut pas être utilisé à grande échelle. À l'heure actuelle, les matériaux de graphite commerciaux sont généralement utilisés pour produire des matériaux d'anode en silicium-carbone, ce qui nécessite un coût de production relativement élevé.

## RÉSUMÉ

**[0006]** La présente divulgation vise à résoudre au moins un des problèmes techniques existant dans l'art de la technique. Compte tenu de cela, la présente divulgation fournit un matériau d'anode

composite silicium-carbone, et son procédé de préparation et son utilisation. Le procédé a les avantages d'un fonctionnement pratique, d'un faible coût de production, d'une faible consommation d'énergie, et autres, et convient pour une production industrielle.

[0007] Pour atteindre l'objectif susmentionnés, la présente divulgation adopte les solutions techniques suivantes :

[0008] Procédé de préparation d'un matériau d'anode composite silicium-carbone, comprenant les étapes suivantes :

[0009] S1. la dissolution d'une poudre d'anode de graphite dans une solution acide et la réalisation d'une séparation solide-liquide (SLS) pour obtenir un précipité ; et le lavage et le séchage du précipité, l'ajout d'un agent réducteur, et la soumission du mélange résultant à un traitement thermique pour obtenir un matériau graphite purifié ; et

[0010] S2. le mélange d'une poudre de silicium modifié avec le matériau graphite, l'ajout du mélange résultant à une solution de *N,N*-diméthylformamide (DMF) contenant du polyimide (PI), et l'agitation ; et la soumission du mélange résultant à une distillation et ensuite à une carbonisation pour obtenir le matériau d'anode composite silicium-carbone.

[0011] De préférence, dans S2, la poudre de silicium modifiée peut être une poudre de silicium modifiée par une solution d'agent de couplage silane (SCA) ; et la solution de SCA est obtenue par hydrolyse d'un SCA avec une solution aqueuse d'acide acétique.

[0012] En outre de préférence, la poudre de silicium modifié peut être préparée comme suit : l'hydrolyse d'un SCA avec une solution aqueuse d'acide acétique, l'ajout du produit résultant à une poudre de silicium, et la soumission du mélange résultant à une dispersion par ultrasons et à un séchage pour obtenir la poudre de silicium modifié.

[0013] La poudre de silicium est modifiée par le SCA à travers le principe de modification suivant : (1) un groupe Si-X lié à un atome de silicium est hydrolysé pour générer un oligosiloxane avec Si-OH ; (2) le Si-OH dans l'oligosiloxane forme une liaison hydrogène avec le -OH sur une surface d'une matrice de Si ; et (3) durant un processus de chauffage et de durcissement, une liaison covalente est formée avec une matrice à travers une réaction de déshydratation.

[0014] En outre de préférence, le SCA peut être un SCA du groupe constitué du  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et du  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane.

[0015] En outre de préférence, la solution aqueuse d'acide acétique peut avoir un pH de 3,5 à 5,5.

[0016] En outre de préférence, le rapport massique de la poudre de silicium à la solution SCA peut être de 100:(1-2).

- [0017] En outre de préférence, la dispersion ultrasonore peut être réalisée pendant 2 min à 10 min.
- [0018] De préférence, dans S1, la poudre d'anode de graphite peut être obtenue par désassemblage, broyage et tamisage d'une BLI usagée.
- [0019] De préférence, dans S1, la solution acide peut être une solution du groupe constitué de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.
- [0020] De préférence, dans S1, l'agent réducteur peut être au moins un agent du groupe constitué du coke, du charbon actif et du charbon noir.
- [0021] De préférence, dans S1, un processus spécifique de traitement thermique peut être comme suit : le mélange d'un matériau graphite séché et de l'agent réducteur, et la soumission du mélange résultant à un traitement thermique dans une atmosphère de chlore.
- [0022] En outre de préférence, le matériau graphite séché et l'agent réducteur sont mélangés dans un four, de l'azote est d'abord introduit dans le four pour remplacer l'air dans le four, la température dans le four est augmentée, et ensuite du chlore est introduit à la place de l'azote pour le traitement thermique. Dans l'atmosphère chlorée, les impuretés formeront des chlorures et des complexes en phase gazeuse ou condensée et s'échapperont, en purifiant ainsi le matériau graphite.
- [0023] De préférence, dans S1, le traitement thermique peut être réalisé entre 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h à 5 h.
- [0024] De préférence, dans S2, le rapport massique du matériau graphite à la poudre de silicium modifié peut être (6-9):1.
- [0025] De préférence, dans S2, la distillation peut être une distillation sous vide.
- [0026] De préférence, dans S2, la poudre de silicium modifié peut être mélangée au matériau graphite pour obtenir une poudre mélangée ; et un rapport massique de la poudre mélangée au PI peut être (98-90):(10-20).
- [0027] De préférence, dans S2, un rapport solide/liquide de PI au DMF dans la solution de DMF contenant du PI peut être de 1:(8-12) g/ml.
- [0028] De préférence, dans S2, la carbonisation peut être conduite entre 500 °C et 800 °C pendant 4 h à 10 h.
- [0029] Un matériau d'anode composite silicium-carbone préparé par le procédé de préparation. À une tension de 0,01 V à 2 V et une densité de courant de 100 mA/g, le matériau d'anode composite silicium-carbone démontre une capacité spécifique de 670 mAh/g à 760 mAh/g pour l'intercalation initiale du lithium, une capacité spécifique de 530 mAh/g à 610 mAh/g pour la désintercalation initiale du lithium, une efficacité de charge et de décharge initiale de 80 % à 81 %

et une rétention de capacité de 95 % à 97 % après 50 cycles.

**[0030]** Une batterie comprenant le matériau d'anode composite silicium-carbone est fournie.

**[0031]** Par rapport à l'art de la technique, la présente divulgation a les effets bénéfiques suivants.

**[0032]** 1. La présente invention utilise non seulement une lixiviation acide pour purifier la poudre d'anode de graphite récupérée, mais utilise également un agent réducteur pour réaliser un traitement thermique dans une atmosphère de chlore pour purifier davantage la poudre d'anode de graphite récupérée, améliorant ainsi la pureté de la poudre d'anode de graphite récupérée. Par ailleurs, une poudre de silicium modifiée et une solution de DMF contenant du PI sont ajoutées. Dans la poudre de silicium modifiée, une extrémité du SCA est greffée sur une surface d'une poudre de silicium à travers une liaison covalente, et l'autre extrémité est réticulée avec du PI. Par conséquent, le SCA peut servir de pont entre le PI et la surface de la poudre de silicium pour améliorer la compatibilité et l'adhésion entre la poudre de silicium et le PI, ce qui améliore les performances mécaniques du matériau en poudre de silicium et améliore donc les performances du composite silicium-carbone.

**[0033]** 2. Dans la présente divulgation, un matériau d'anode d'une BLI usagée est utilisé comme matière première pour synthétiser un composite silicium-carbone par recyclage. Le procédé a un faible coût et un effet de purification important, et le composite silicium-carbone préparé montre d'excellentes performances de cycle. La présente divulgation permet une utilisation supplémentaire des ressources de déchets, joue un rôle majeur dans la protection de l'environnement et la réutilisation des ressources, et présente des perspectives d'industrialisation prometteuses.

**[0034]** 3. Le procédé de la présente divulgation peut utiliser une grande variété de matières premières de graphite, et a une faible dépendance à une source de matière première de graphite. Un ou plusieurs types de graphite récupéré peuvent être utilisés en combinaison, ce qui réduit en outre le coût de fabrication d'un composite silicium-carbone et améliore la valeur d'application des déchets de graphite.

**[0035]** 4. Le procédé de la présente divulgation adopte une solution de DMF contenant du PI, où le PI est une source de carbone largement disponible. En raison de la présence d'azote dans le PI, après que le PI est carbonisé, le dopage à l'azote du matériau carboné est obtenu pour former un réseau conducteur stable, ce qui améliore la conductivité électrique du silicium et, en fin de compte, améliore les performances de cycle d'une batterie.

**[0036]** 5. À une tension de 0,01 V à 2 V et une densité de courant de 100 mA/g, le composite silicium-carbone préparé par le procédé de la présente divulgation démontre une capacité

spécifique de 670 mAh/g à 760 mAh/g. g pour la première intercalation du lithium, une capacité spécifique de 530 mAh/g à 610 mAh/g pour la première désintercalation du lithium, une efficacité de charge et de décharge initiale de 80 % à 81 %, et une rétention de capacité de 95 % à 97 % après 50 cycles. Le composite silicium-carbone de la présente divulgation a des performances comparables à celles d'un composite silicium-carbone préparé à partir de graphite commercial, et le composite de la présente divulgation peut être utilisé pour répondre aux exigences des BLI en matière de densité énergétique élevée.

### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

**[0037]** La figure 1 est une image en microscopie électronique à balayage (MEB) du composite silicium-carbone préparé dans l'exemple 1 ; et

**[0038]** La figure 2 est un graphique montrant les performances de cycle des composites silicium-carbone préparés dans les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 et 2 à une densité de courant de 100 mA/g.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE**

**[0039]** Les concepts et les effets techniques de la présente divulgation sont décrits clairement et complètement ci-dessous, en conjonction avec des exemples, afin de permettre que les objectifs, caractéristiques et effets de la présente divulgation soient pleinement compris. Apparemment, les exemples décrits ne sont que quelques-uns plutôt que tous les exemples de la présente divulgation. Tous les autres exemples obtenus par l'homme du métier sur la base des exemples de la présente divulgation sans effort créatif doivent relever de la portée de protection de la présente divulgation.

#### **[0040] Exemple 1**

**[0041]** Dans cet exemple, un composite silicium-carbone a été préparé selon les étapes spécifiques suivantes :

**[0042]** S1. Les boîtiers des BLI usagés ont été retirés, les feuilles d'électrodes positives et négatives ont été séparées et environ 500 g de feuilles d'électrodes négatives ont été collectées pour un traitement ultérieur ; et les feuilles d'électrode négatives récupérées ont été broyées pendant 15 minutes à une vitesse de rotation de 34 000 tr/min, et ensuite tamisées à travers un tamis de 300 mailles de sorte qu'une feuille de cuivre et une poudre d'anode en graphite ont été séparées pour obtenir environ 380 g de poudre d'anode en graphite.

**[0043]** S2. Les 380 g de poudre d'anode de graphite ont été ajoutés à une solution d'acide sulfurique à 5 mol/L, et le mélange résultant a été agité pendant 6 h et ensuite soumis à SLS pour éliminer les ions métalliques résiduels ; un précipité solide résultant a été lavé à plusieurs reprises

avec de l'eau désionisée et de l'éthanol absolu jusqu'à ce que le filtrat résultant soit neutre (pH = 7), et ensuite séché à 60 °C pendant 12 h pour obtenir environ 300 g d'un matériau graphite ; le matériau graphite obtenu a été soigneusement mélangé avec 0,5 % (0,5 % de la masse du matériau graphite) de coke, et le mélange résultant a été placé dans un four ; de l'azote a d'abord été introduit dans le four pour remplacer l'air dans le four, puis la température du four a été augmentée, et lorsque la température a atteint 300 °C, du chlore a été introduit à la place de l'azote ; et un traitement thermique a été réalisé à 900 °C pendant 5 h dans une atmosphère de chlore pour obtenir 240 g d'un matériau graphite purifié.

**[0044]** S3. Le SCA kh570 ( $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, fabricant : Nanjing Reagent) a été hydrolysé avec une solution aqueuse d'acide acétique à pH = 4 ; 100 g d'une poudre de silicium ont été prélevés et ajoutés dans un bécher de 200 ml, et du kh570 hydrolysé a été ajouté en une quantité de 1,2 % de la masse de la poudre de silicium ; et le mélange résultant a été soumis à une dispersion ultrasonique pendant 5 min et ensuite à une réaction à 80 °C pendant 10 h dans un four pour obtenir une poudre de silicium modifié.

**[0045]** S4. Le matériau graphite obtenu dans S2 a été ajouté à 35 g de poudre de silicium modifié obtenue dans S3 pour obtenir un matériau mélangé ; 35 g de PI ont été dissous dans 350 ml de DMF pour obtenir une solution transparente et incolore sans résidu ; et le matériau mélangé a été ajouté à la solution transparente et incolore, et le mélange résultant a été soumis à une dispersion à grande vitesse pendant 5 h, et ensuite à une distillation sous vide pour éliminer le DMF afin d'obtenir une poudre.

**[0046]** S5. La poudre obtenue en S4 a été tamisée à travers un tamis de 300 mailles, chauffée à 600 °C dans une atmosphère d'azote pour subir une carbonisation pendant 6 h, puis naturellement refroidie à température ambiante et retirée pour obtenir le matériau d'anode composite silicium-carbone.

#### **[0047] Exemple 2**

**[0048]** Dans cet exemple, un composite silicium-carbone a été préparé selon les étapes spécifiques suivantes :

**[0049]** S1. Les boîtiers des BLI usagées ont été retirés, les feuilles d'électrodes positives et négatives ont été séparées et environ 500 g de feuilles d'électrodes négatives ont été collectées pour un traitement ultérieur ; et les feuilles d'électrode négatives récupérées ont été broyées pendant 15 minutes à une vitesse de rotation de 34 000 tr/min, et ensuite tamisées à travers un tamis de 300 mailles de sorte qu'une feuille de cuivre et une poudre d'anode en graphite ont été séparées pour obtenir environ 380 g de poudre d'anode en graphite.

**[0050]** S2. Les 380 g de poudre d'anode de graphite ont été ajoutés à une solution d'acide

sulfurique à 5 mol/L, et le mélange résultant a été agité pendant 4 h et ensuite soumis à SLS pour éliminer les ions métalliques résiduels ; un précipité solide résultant a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau désionisée et de l'éthanol absolu jusqu'à ce que le filtrat résultant soit neutre (pH = 7), et ensuite séché à 70 °C pendant 10 h pour obtenir environ 300 g d'un matériau graphite ; le matériau graphite obtenu a été soigneusement mélangé avec 1 % (1 % de la masse du matériau graphite) de coke, et le mélange résultant a été placé dans un four ; de l'azote a d'abord été introduit dans le four pour remplacer l'air dans le four, puis la température du four a été augmentée, et lorsque la température a atteint 300 °C, du chlore a été introduit à la place de l'azote ; et un traitement thermique a été réalisé à 1100 °C pendant 3 h dans une atmosphère de chlore pour obtenir 236,4 g d'un matériau graphite purifié.

**[0051]** S3. Le SCA kh560 ( $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane) a été hydrolysé avec une solution aqueuse d'acide acétique à pH = 4 ; 100 g d'une poudre de silicium ont été prélevés et ajoutés dans un bécher de 200 ml, et du kh560 hydrolysé a été ajouté en une quantité de 1,6 % de la masse de la poudre de silicium ; et le mélange résultant a été soumis à une dispersion ultrasonique pendant 8 min et ensuite à une réaction à 90 °C pendant 10 h dans un four pour obtenir une poudre de silicium modifié.

**[0052]** S4. Le matériau graphite obtenu dans S2 a été ajouté à 30 g de poudre de silicium modifié obtenue dans S3 pour obtenir un matériau mélangé ; 30 g de PI ont été dissous dans 350 ml de DMF pour obtenir une solution transparente et incolore sans résidu ; et le matériau mélangé a été ajouté à la solution transparente et incolore, et le mélange résultant a été soumis à une dispersion à grande vitesse pendant 5 h, et ensuite à une distillation sous vide pour éliminer le DMF afin d'obtenir une poudre.

**[0053]** S5. La poudre obtenue en S4 a été tamisée à travers un tamis de 300 mailles, chauffée à 800 °C dans une atmosphère d'azote pour subir une carbonisation pendant 4 h, puis naturellement refroidie à température ambiante, et retirée pour obtenir le matériau d'anode composite silicium-carbone.

**[0054] Exemple comparatif 1**

**[0055]** Dans cet exemple comparatif, un composite silicium-carbone a été préparé, et le processus de préparation était différent de l'exemple 1 principalement en ce que l'étape de décapage a été omise. Le processus de préparation comprenait spécifiquement les étapes suivantes :

**[0056]** S1. Les boîtiers des BLI usagées ont été retirés, les feuilles d'électrodes positives et négatives ont été séparées et environ 500 g de feuilles d'électrodes négatives ont été collectées pour un traitement ultérieur ; et les feuilles d'électrode négatives récupérées ont été broyées

pendant 15 minutes à une vitesse de rotation de 34 000 tr/min, et ensuite tamisées à travers un tamis de 300 mailles de sorte qu'une feuille de cuivre et une poudre d'anode en graphite ont été séparées pour obtenir environ 380 g de poudre d'anode en graphite.

**[0057]** S2. Les 380 g de poudre d'anode de graphite ont été soigneusement mélangés avec 0,5 % (0,5 % de la masse du matériau graphite) de coke, et le mélange résultant a été placé dans un four ; de l'azote a d'abord été introduit dans le four pour remplacer l'air dans le four, puis la température du four a été augmentée, et lorsque la température a atteint 300 °C, du chlore a été introduit à la place de l'azote ; et un traitement thermique a été réalisé à 900 °C pendant 5 h dans une atmosphère de chlore pour obtenir un matériau graphite purifié.

**[0058]** S3. Le SCA kh570 ( $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, fabricant : Nanjing Reagent) a été hydrolysé avec une solution aqueuse d'acide acétique à pH = 4 ; 100 g d'une poudre de silicium ont été prélevés et ajoutés dans un bécher de 200 ml, et du kh570 hydrolysé a été ajouté en une quantité de 1,2 % de la masse de la poudre de silicium ; et le mélange résultant a été soumis à une dispersion ultrasonique pendant 5 min et ensuite à une réaction à 80 °C pendant 10 h dans un four pour obtenir une poudre de silicium modifié.

**[0059]** S4. Le matériau graphite obtenu dans S2 a été ajouté à 35 g de poudre de silicium modifié obtenue dans S3 pour obtenir un matériau mélangé ; 35 g de PI ont été dissous dans 350 ml de DMF pour obtenir une solution transparente et incolore sans résidu ; et le matériau mélangé a été ajouté à la solution transparente et incolore, et le mélange résultant a été soumis à une dispersion à grande vitesse pendant 5 h, et ensuite à une distillation sous vide pour éliminer le DMF afin d'obtenir une poudre.

**[0060]** S5. La poudre obtenue en S4 a été tamisée à travers un tamis de 300 mailles, chauffée à 600 °C dans une atmosphère d'azote pour subir une carbonisation pendant 6 h, puis naturellement refroidie à température ambiante et retirée pour obtenir le matériau d'anode composite silicium-carbone.

**[0061] Exemple comparatif 2**

**[0062]** Dans cet exemple comparatif, un composite silicium-carbone a été préparé, et le processus de préparation était différent de l'exemple 2 principalement en ce que du graphite commercial était utilisé à la place du matériau graphite récupéré. Le processus de préparation comprenait spécifiquement les étapes suivantes :

**[0063]** S1. Le SCA kh560 a été hydrolysé avec une solution aqueuse d'acide acétique à pH = 4 ; 100 g d'une poudre de silicium ont été prélevés et ajoutés dans un bécher de 200 ml, et du kh560 hydrolysé a été ajouté à raison de 1,6 % de la masse de la poudre de silicium ; et le mélange résultant a été soumis à une dispersion ultrasonique pendant 8 min et ensuite à une réaction à 90 C

pendant 8 h dans un four pour obtenir une poudre de silicium modifié.

**[0064]** S2. 300g d'une poudre de graphite commercial ont été prélevés et ajoutés à 30 g de poudre de silicium modifié obtenue dans l'étape susmentionnée pour obtenir un matériau mélangé ; 35 g de PI ont été dissous dans 350 ml de DMF pour obtenir une solution transparente et incolore sans résidu ; et le matériau mélangé a été ajouté à la solution transparente et incolore, et le mélange résultant a été soumis à une dispersion à grande vitesse pendant 5 h, et ensuite à une distillation sous vide pour éliminer le DMF afin d'obtenir une poudre.

**[0065]** S3. La poudre obtenue dans S2 a été tamisée à travers un tamis de 300 mailles, chauffée à 800 ° C dans une atmosphère d'azote et maintenue à cette température pendant 4 h, puis naturellement refroidie à température ambiante, et retirée pour obtenir le matériau d'anode composite silicium-carbone.

**[0066] Exemple test**

**[0067]** Des batteries bouton ont été préparées à partir des matériaux d'anode composites silicium-carbone obtenus dans les exemples et exemples comparatifs, et des tests électriques ont été réalisés, qui étaient spécifiquement comme suit :

**[0068]** Chacun parmi les matériaux d'anode composites silicium-carbone préparés dans les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 et 2, du noir de carbone conducteur et du fluorure de polyvinylidène (PVDF) ont été mélangés dans un rapport massique de 92:2:6, une quantité appropriée de N-méthylpyrrolidone (NMP) a été ajoutée, et un mélange résultant a été agité pendant une durée spécifiée pour obtenir une suspension anodique ; la suspension a été uniformément revêtue sur une feuille de cuivre et séchée à 85 °C pendant une durée spécifiée, et ensuite la feuille d'électrode a été poinçonnée ; la feuille d'électrode poinçonnée a été séchée sous vide à 100 °C pendant 12 h dans un four sous vide ; la feuille d'électrode, le diaphragme, la feuille de lithium, l'électrolyte, les boîtiers positif et négatif ont été assemblés dans un ordre précis dans une boîte à gants pour obtenir une batterie bouton CR2430 ; et la batterie assemblée a duré pendant 3 h pour le test.

**[0069]** La batterie a été testée dans les conditions suivantes : température ambiante : 25 °C, tension de charge et de décharge : 0,01 V à 2,0 V et densité de courant : 100 mA/g. Les résultats des tests ont été montrés dans le tableau 1.

**[0070]** Tableau 1 Comparaison des performances électrochimiques entre les exemples et exemples comparatifs

	Capacité spécifique de première intercalation du lithium (mAh/g)	Capacité spécifique de première désintercalation du lithium (mAh/g)	Efficacité de charge et de décharge initiale/%	Rétention de capacité après 50 cycles/%

Exemple 1	706,1	569,8	80,7	95,9
Exemple 2	673,7	540,3	80,2	95,7
Exemple comparatif 1	567,6	428,0	75,4	86,8
Exemple comparatif 2	670,2	575,9	80,4	96,2

**[0071]** On constate à partir du tableau 1 que les composites préparés dans les exemples 1 et 2 avaient une capacité spécifique de 670 mAh/g à 750 mAh/g pour l'intercalation initiale du lithium, une capacité spécifique de 520 mAh/g à 600 mAh/g pour la désintercalation initiale du lithium, une efficacité de charge et de décharge initiale de 80 % à 81 %, et une rétention de capacité de 95 % à 97 % après 50 cycles. Comparé à l'exemple 1, l'exemple comparatif 1 ne comportait aucune étape de décapage et un matériau d'anode en silicium-carbone préparé avait une teneur élevée en impuretés et une faible capacité. Dans l'exemple comparatif 2, étant donné que du graphite commercial a été utilisé comme matière première, le matériau d'anode silicium-carbone préparé avait une capacité élevée, une efficacité de charge et de décharge initiale élevée et une rétention de capacité de 96,2 % après 50 cycles, ce qui était légèrement supérieur à celle du matériau d'anode composite silicium-carbone préparé à partir de graphite récupéré dans l'exemple 1, sans avantage évident en termes de performances. Le matériau d'anode silicium-carbone préparé à partir d'un matériau d'anode récupéré d'une électrode négative BLI usagée dans la présente divulgation avait d'excellentes performances. Cela montre que le procédé de préparation d'un matériau d'anode composite silicium-carbone utilisant une électrode négative BLI usagée dans la présente divulgation a une faisabilité élevée.

**[0072]** La figure 1 est une image MEB du composite silicium-carbone préparé dans l'exemple 1, et on constate à partir de l'image que les particules de nano-silicium sont uniformément dispersées dans le composite silicium-carbone préparé dans l'exemple 1. La figure 2 montre les courbes de performances de cycle des composites silicium-carbone préparés dans les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 et 2 à une densité de courant de 100 mA/g, et on constate à partir de la figure que le composite silicium-carbone préparé dans l'exemple 1 a une stabilité de cycle importante, des performances de cycle élevées, et une rétention de capacité de 95,9 % après 50 cycles, ce qui ne montre aucune différence de performances significative par rapport au produit préparé à partir de graphite commercial dans l'exemple comparatif 2 et a des perspectives d'application prometteuses.

**[0073]** Les exemples de la présente divulgation sont décrits en détail en référence aux dessins qui l'accompagnent, mais la présente divulgation n'est pas limitée aux exemples susmentionnés. Dans le cadre des connaissances que possèdent par l'homme du métier, diverses modifications peuvent également être apportées sans s'écarter de l'objectif de la présente divulgation. En outre, les exemples de la présente divulgation ou les caractéristiques des exemples peuvent être combinés les uns avec les autres dans une situation non conflictuelle.

**REVENDICATIONS :**

1. Procédé de préparation d'un matériau d'anode composite silicium-carbone, comprenant les étapes suivantes :

S1. la dissolution d'une poudre d'anode de graphite dans une solution acide et la réalisation d'une séparation solide-liquide pour obtenir un précipité ; et le lavage et le séchage du précipité, l'ajout d'un agent réducteur, et la soumission du mélange résultant à un traitement thermique pour obtenir un matériau graphite purifié ; et

S2. le mélange d'une poudre de silicium modifié avec le matériau graphite, l'ajout à une solution de *N,N*-diméthylformamide (DMF), et l'agitation ; et la soumission du mélange résultant à une distillation et ensuite à une carbonisation pour obtenir le matériau d'anode composite silicium-carbone.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S2, la poudre de silicium modifiée est une poudre de silicium modifié par une solution d'agent de couplage silane ; et la solution d'agent de couplage au silane est obtenue par hydrolyse d'un agent de couplage au silane avec une solution aqueuse d'acide acétique.

3. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel l'agent de couplage silane est l'un sélectionné parmi le groupe constitué du  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et du  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane.

4. Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel le rapport massique de la poudre de silicium à la solution d'agent de couplage au silane est de 100:(1-2).

5. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S1, la poudre d'anode de graphite est obtenue par désassemblage, broyage et tamisage d'une batterie lithium-ion usagée.

6. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S1, l'agent réducteur est au moins un agent sélectionné parmi le groupe constitué du coke, du charbon actif et du charbon noir.

7. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S1, un processus spécifique de traitement thermique est comme suit : le mélange d'un matériau graphite séché et

de l'agent réducteur, et la soumission du mélange résultant à un traitement thermique dans une atmosphère de chlore.

8. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S2, la poudre de silicium modifié est mélangée au matériau graphite pour obtenir une poudre mélangée ; et le rapport massique de la poudre mélangée au polyimide est de (98-90):(10-20).

9. Matériau d'anode composite silicium-carbone préparé par le procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel, à une tension de 0,01 V à 2 V et une densité de courant de 100 mA/g, le matériau d'anode composite silicium-carbone a une capacité spécifique d'intercalation du lithium de 670 mAh/g à 760 mAh/g, une capacité spécifique de désintercalation du lithium de 530 mAh/g à 610 mAh/g, une efficacité de charge-décharge initiale de 80 % à 81 %, et un taux de rétention de capacité de 95 % à 97 % après 50 cycles.

10. Batterie comprenant le matériau d'anode composite silicium-carbone selon la revendication 9.

DESSINS

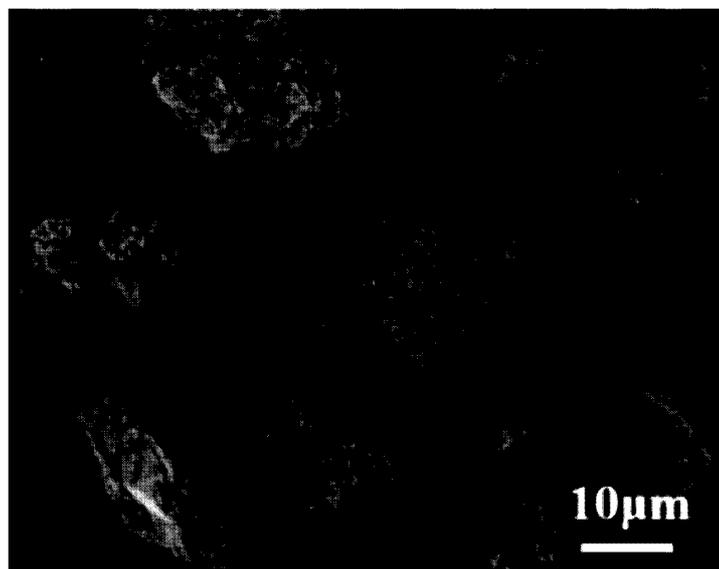


FIG. 1

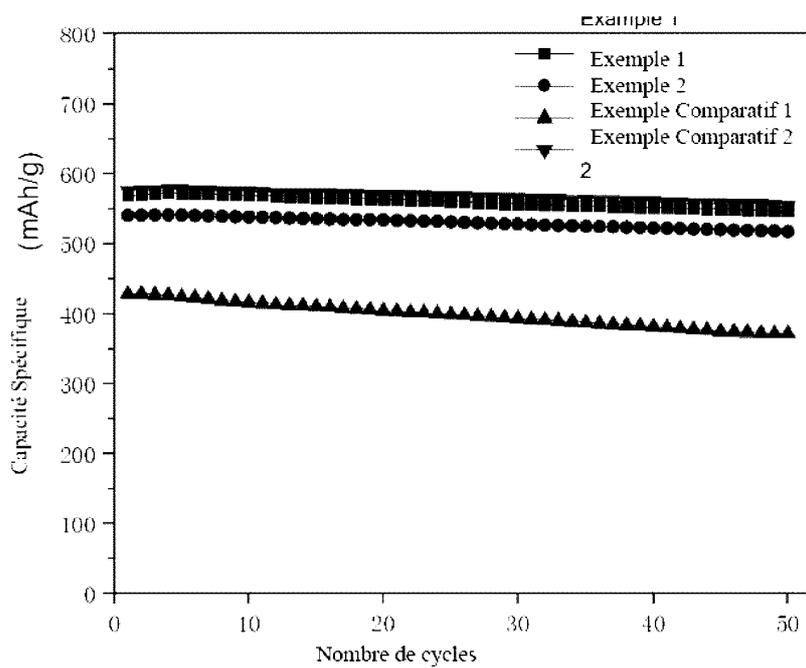
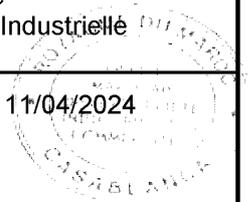


FIG. 2

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée  
par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 61709	Date de dépôt : 12/05/2022
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date d'entrée en phase nationale : 21/07/2023
	Date de priorité: 20/08/2021
Intitulé de l'invention : MATÉRIAU D'ÉLECTRODE NÉGATIVE COMPOSITE SILICIUM-CARBONE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON APPLICATION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: EL KINANI Mohamed	Date d'établissement du rapport : 11/04/2024
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
12 Pages
- Revendications  
1-10
- Planches de dessin  
1 Page

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01M10/54; H01M4/36; H01M4/583;  
CPC : B09B3/35 ; B09B3/70 ; H01M10/0525

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :  
EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN 110098443 A ; ZHEJIANG KABOEN NEW MATERIAL CO., LTD. ; 06/08/2019 description, paragraphes 5-32, et figures 1-3	1-10
Y	CN 1094695 A ; BEIJING POSTGRADUATE STUDENT DEPARTMENT, CHINESE MINING UNIVERSITY ; 09/11/1994 description, page 1, paragraphe 2-page 2, paragraphe 4	1-10
Y	US 2020377678 A1 ; ENEVATE CORP. ; 03/12/2020 description, paragraphes 61-67, 89 et 106-135, et figures 1A et 3A -3 B	1-10
Y	CN 112520732 A ; FUYANG SHENBANG NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD. ; 19/03/2021 Description, paragraphes 5-31 et 68-71	1-10

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN 110098443 A  
D2 : CN 1094695 A  
D3 : US 2020377678 A

**1. Nouveauté**

Aucun document de l'état de la technique mentionné ne décrit un procédé de préparation d'un matériau d'anode composite silicium-carbone tel que décrit dans la revendication 1 ni un matériau d'anode composite silicium-carbone tel que décrit dans la revendication 9 de la présente demande.

D'où l'objet des revendications indépendante 1 et 9 est considéré comme nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Par conséquent, l'objet des revendications dépendantes 2-8, 10 est également nouveau.

**2. Activité inventive**

Le document D1 considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 de la présente demande divulgue (description, paragraphes 5-32 et figures 1 à 3) un procédé pour un matériau d'électrode négative de batterie au lithium usagée revêtu de carbone qui comprend les étapes : (1) désassembler et nettoyer la batterie usagée pour obtenir une poudre de carbone, et effectuer un traitement acide sur la poudre de carbone pour obtenir la nanofeuille de graphite carboxylée en surface (équivalent à la dissolution de la poudre d'électrode négative en graphite dans une solution acide) et (2) faire réagir la nanopoudre de silicium avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane de façon à obtenir une poudre de nano-silicium aminée en surface (3) un mélange de la nanofeuille de graphite carboxylée en surface et la poudre de silicium nanométrique à surface aminée est broyée par billes pour obtenir le matériau composite de feuille de silicium-graphite et (4) utiliser l'acide hexuronique comme source de carbone de revêtement, en utilisant un procédé d'imprégnation en phase liquide pour obtenir des échantillons revêtus ; (5) placer l'échantillon revêtu dans un four tubulaire pour la carbonisation et la conservation de la chaleur et (6) réaliser un broyage à boulets et un

tamissage pour obtenir le matériau d'électrode négative en paillettes de graphite à base de silicium revêtu de carbone. Les matériaux d'anode retraités peuvent être réutilisés dans les batteries au lithium.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce procédé connu par :

(1) Réaliser une séparation solide-liquide, prendre un précipité, laver, sécher, ajouter un agent réducteur, et effectuer un traitement thermique et un matériau de graphite purifié est obtenu, et le matériau de graphite purifié est mélangé avec la poudre de silicium modifiée pour obtenir le matériau de graphite purifié et (2) ajouter le mélange dans une solution de diméthylformamide contenant du polyimide, agiter et distiller.

Sur la base de la différence 1, le problème technique objectif à résoudre peut être considéré comme améliorer davantage la pureté du graphite.

En ce qui concerne la différence (1), D2 décrit l'ajout d'un agent réducteur dans un matériau de graphite naturel pour un traitement thermique pour obtenir du graphite purifié et D1 décrit que la nanofeuille de graphite carboxylée en surface est mélangée avec la poudre de nano-silicium aminé en surface. Sur cette base, il serait évident d'obtenir la caractéristique (1).

En ce qui concerne la différence (2), D3 divulgue l'utilisation de polyimide en tant que source de carbone, et les caractéristiques restantes sont des moyens techniques habituels.

D'où l'objet de la revendication indépendante 1 n'est pas considéré comme impliquant une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les caractéristiques supplémentaires de la revendication 9 sont des paramètres techniques courants.

Les caractéristiques supplémentaires des revendications 2-8, 10 définissent en outre les paramètres de fonctionnement et les substances dans chaque étape. Ces caractéristiques techniques supplémentaires sont soit divulguées dans D1, soit conventionnelles dans la technique.

D'où l'objet des revendications 2-8, 10 n'est pas considéré comme impliquant une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### **3. Application industrielle**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.