

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 61711 A1** (51) Cl. internationale : **H01M 4/36**

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

---

(21) N° Dépôt :  
**61711**

(22) Date de Dépôt :  
**28.04.2022**

(30) Données de Priorité :  
**30.09.2021 CN 202111164539.7**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/CN2022/090069 28.04.2022**

(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 410600 (CN)**
- **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 018 Jinsha East Road, Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600 (CN)**

(72) Inventeur(s) :  
**YU, Haijun ; XIE, Yinghao ; ZHANG, Xuemei ; LI, Changdong ; ZHONG, Yingsheng ; LI, Aixia**

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

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE EN PHOSPHATE DE FER DE SODIUM DOPÉ AU CARBONE EN COUCHES**

(57) Abrégé : La présente invention divulgue un procédé de préparation d'un matériau d'électrode positive en phosphate de fer de sodium dopé au carbone en couches. Le procédé de préparation consiste à placer une poudre de carbonate dans une atmosphère inerte, à introduire une substance organique gazeuse, à chauffer et à faire réagir celle-ci pour obtenir un matériau de carbone en couches MCO<sub>3</sub>/C, à mélanger le matériau de carbone en couches à base de MCO<sub>3</sub>/C, une source de sodium, du phosphate ferreux et un agent de dispersion dans une atmosphère inerte, à broyer celui-ci, puis à laver et à sécher celui-ci pour éliminer l'agent de dispersion, puis à chauffer et à faire réagir celui-ci dans une atmosphère inerte pour obtenir le matériau d'électrode positive en phosphate de fer

de sodium dopé au carbone en couches. Selon la présente invention, la poudre de  $\text{MCO}_3$  est introduite pour préparer le carbone en couches. Par comparaison avec un matériau d'électrode positive de  $\text{NaFePO}_4$  synthétisé sans introduire le carbone en couches, le matériau d'électrode positive  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches a une distance de diffusion plus courte et un taux de transmission plus rapide d'ions sodium pendant la charge et la décharge d'une batterie, améliore la transition de phase des ions sodium pendant le processus de désintercalation d'ions sodium, améliore la capacité de décharge spécifique, et améliore la stabilité de cyclage d'une structure cristalline de phosphate de fer de sodium.

## ABRÉGÉ

La présente divulgation divulgue un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches, comprenant : le placement d'une poudre de carbonate dans une atmosphère inerte, l'introduction d'une matière organique gazeuse, et le chauffage pour permettre une réaction pour obtenir un matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$  ; et le mélange du matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$ , d'une source de sodium, de phosphate ferreux et d'un agent dispersant dans une atmosphère inerte, le broyage du mélange résultant, le lavage et le séchage pour éliminer l'agent dispersant, et le chauffage pour permettre une réaction dans l'atmosphère inerte pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches. Dans la présente divulgation, une poudre de  $\text{MCO}_3$  est introduite pour préparer du carbone en couches. Par rapport au matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  synthétisé sans l'introduction de carbone en couches, le matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches implique une distance de diffusion plus courte et un taux de transmission plus élevé des ions sodium durant la charge et la décharge d'une batterie, ce qui améliore la transition de phase des ions sodium dans un processus de désintercalation des ions sodium, augmente la capacité de décharge spécifique, et améliore la stabilité de cycle de la structure cristalline du phosphate de fer et de sodium.

## PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE EN PHOSPHATE DE FER DE SODIUM DOPÉ AU CARBONE EN COUCHES

### DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention appartient au domaine technique des batteries d'ions de sodium (NIB), et concerne spécifiquement un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches, ainsi qu'un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci.

### CONTEXTE

[0002] Les batteries lithium-ion (BLI) ont été largement utilisées dans les appareils électroniques portables, les véhicules à énergie nouvelle et dans d'autres domaines en raison de leur densité énergétique élevée, de leur grand nombre de cycles, de leur protection de l'environnement et d'autres avantages. Cependant, avec la croissance rapide du nouveau secteur énergétique, l'écart entre la demande de consommation et l'offre de BLI continue de grandir. À l'heure actuelle, le manque de ressources minérales en lithium, le prix élevé des matériaux pour batteries au lithium, et autres, entravent l'expansion supplémentaire de la production et de l'application des BLI. Le sodium est le deuxième élément du groupe IA du tableau périodique et se situe immédiatement après le lithium, et ses propriétés physiques et chimiques sont donc similaires à celles du lithium. Le sodium représente pas moins de 2,7 % de la masse de la croûte terrestre. Avec des réserves très abondantes et un prix bas, le sodium est l'un des nouveaux matériaux de stockage d'énergie les plus prometteurs pour remplacer le lithium.

[0003] Parmi les types de NIB actuellement étudiés, le  $\text{NaFePO}_4$  (NFP) de type olivine a une capacité théorique élevée (154 mAh/g) et une densité d'énergie théorique de 446 Wh/kg, ce qui présente une valeur d'application potentielle énorme. Comparé au matériau de cathode à ions sodium de type oxyde en couches  $\text{Na}_a[\text{N}_b\text{M}_c\text{Q}_d]\text{O}_2$  (où N, M et Q sont tels que Ni, Cu, Ti, Mn, et autres ; et a, b, c et d valent 0 à 1) qui libère facilement de l'oxygène et est sujet à l'effondrement de la structure cristalline durant la charge et la décharge, le matériau d'électrode  $\text{NaFePO}_4$  de type olivine a une excellente stabilité structurelle et une stabilité thermique, et présente donc une stabilité élevée durant un processus de charge-décharge. Cependant, par rapport au  $\text{LiFePO}_4$  de type olivine (LFP), le  $\text{NaFePO}_4$  de type olivine a des défauts tels qu'un rayon d'ions sodium plus grand que le rayon d'ions lithium et une faible capacité spécifique, ce qui résulte en de mauvaises performances de cycle et de taux de décharge des NIB, et est devenu le principal facteur limitant l'application de matériaux  $\text{NaFePO}_4$  de type olivine.

## RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0004] 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 procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches.

[0005] Selon un aspect de la présente divulgation, un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches est fourni, comprenant les étapes suivantes :

[0006] S1 : le placement d'une poudre de carbonate dans une atmosphère inerte, l'introduction d'une matière organique gazeuse, et le chauffage pour permettre une réaction pour obtenir un matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$  ; et

[0007] S2 : le mélange du matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$ , d'une source de sodium, de phosphate ferreux et d'un agent dispersant dans une atmosphère inerte, le broyage du mélange obtenu, le lavage et le séchage pour éliminer l'agent dispersant, et le chauffage pour permettre une réaction dans une atmosphère inerte pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches.

[0008] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S1, le carbonate peut être un ou plusieurs carbonates sélectionnés parmi le groupe constitué du carbonate de sodium, du carbonate de nickel, du carbonate de lithium et du bicarbonate de sodium.

[0009] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S1, la matière organique gazeuse peut être une ou plusieurs matières sélectionnées parmi le groupe constitué du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propylaldéhyde, du polyacétaldéhyde, du toluène, du méthanol, de l'éthanol, du polyéthylène glycol (PEG), et du propanol.

[0010] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S1, la réaction peut être réalisée de 200 °C à 850 °C pendant 1 h à 15 h. En outre de préférence, la réaction peut être réalisée de 400 °C à 750 °C pendant 4 h à 8 h.

[0011] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S1, la poudre de carbonate peut avoir une taille de particule  $< 100 \mu\text{m}$ .

[0012] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, le phosphate ferreux peut être préparé par le procédé suivant : l'ajout d'une première solution acide à une poudre de ferronickel pour la lixiviation pour obtenir une solution de sel de nickel et de fer ; l'ajustement du pH de la solution de sel de nickel et de fer avec un alcali pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer ; l'ajout d'un alcali dilué pour purifier le précipité d'hydroxyde de fer, la dissolution de l'hydroxyde de fer purifié résultant dans une deuxième solution acide, et l'ajout d'un agent

réducteur pour obtenir un sel ferreux ; et l'ajout de l'acide phosphorique au sel ferreux pour préparer le phosphate ferreux. Le pH peut être ajusté de 1,5 à 4,0 pour obtenir le précipité d'hydroxyde de fer, et de préférence, le pH peut être ajusté de 2,0 à 2,8.

**[0013]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, l'ajustement du pH de la solution de sel de nickel et de fer avec un alcali peut également conduire à un précipité d'hydroxyde de nickel, et un alcali dilué peut être ajouté pour purifier le précipité d'hydroxyde de nickel. Le pH peut être ajusté de 7,0 à 9,0 pour obtenir le précipité d'hydroxyde de nickel, et de préférence, le pH peut être ajusté de 7,0 à 7,5.

**[0014]** Dans certaines mises en œuvre préférées de la présente divulgation, la poudre de ferronickel peut avoir une taille de particules  $< 300 \mu\text{m}$ .

**[0015]** Dans certaines mises en œuvre préférées de la présente divulgation, la première solution acide peut être un mélange d'un acide oxydant et d'un acide phosphorique ou un seul acide oxydant ; le rapport volumique de l'acide phosphorique à l'acide oxydant peut être de 30:(0,1-100) ; et l'acide oxydant peut être au moins un acide sélectionné parmi le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, de l'acide hypochloreux, de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique. Plus préférablement, la première solution acide peut être un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique ou un mélange d'acide phosphorique et d'acide nitrique.

**[0016]** Dans certaines mises en œuvre préférées de la présente divulgation, un rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à la première solution acide peut être de 1:(3-30) g/ml.

**[0017]** Dans certaines mises en œuvre préférées de la présente divulgation, l'alcali peut être au moins un alcali sélectionné parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium, de l'hydroxyde de calcium, de l'hydroxyde de magnésium et de l'hydroxyde de lithium.

**[0018]** Dans certaines mises en œuvre préférées de la présente divulgation, un rapport solide/liquide de l'hydroxyde de fer à la deuxième solution acide peut être de 10:(15-120) g/ml ; et la deuxième solution acide peut être au moins une solution sélectionnée parmi le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, et de l'acide nitrique.

**[0019]** Dans certaines mises en œuvre préférées de la présente divulgation, l'agent réducteur peut être sélectionné parmi le groupe constitué de la poudre de fer, du sulfite de sodium, du sulfite de fer et du bisulfite de sodium ; et un rapport molaire de l'hydroxyde de fer à l'agent réducteur peut être (0,001-150):(0,001-300).

**[0020]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, l'agent dispersant peut être un ou plusieurs agents sélectionnés parmi le groupe constitué de l'oxyde de polyéthylène (PEO), de la résine phénolique, du méthanol, du polyol et de la polyalcoolamine (PAA) ; et le polyol peut comprendre un monomère polyol ou un polyol polymère. L'agent dispersant peut de

préférence être du PEO, du méthanol ou du polyol.

**[0021]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, lors du processus de mélange du matériau carboné en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$ , d'une source de sodium, de phosphate ferreux et d'un agent dispersant dans une atmosphère inerte, une source de nickel peut également être ajoutée ; et de préférence, la source de nickel peut être une ou plusieurs sources sélectionnées parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de nickel, du phosphate de nickel, de l'oxalate de nickel et du carbonate de nickel. L'hydroxyde de nickel susmentionné préparé à partir de la poudre de ferronickel peut être utilisé en tant que source de nickel. Du nickel peut être ajouté pour préparer du  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches à haute teneur en nickel. Après que le nickel est dopé au matériau cathodique  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches, le site de dopage et l'effet de compensation de charge d'espace du nickel améliorent considérablement l'énergie de liaison et la stabilité de la structure de réseau du matériau cathodique  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches durant le cycle, améliorant ainsi considérablement la stabilité du cycle de réseau du matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches.

**[0022]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, la réaction peut être réalisée de 200 °C à 850 °C pendant 3 h à 24 h.

**[0023]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, la réaction peut être réalisée sous chauffage par micro-ondes, et de préférence, le chauffage par micro-ondes peut être réalisé de 200 °C et 850 °C pendant 0,1 h à 12 h. En raison de ses caractéristiques de chauffage uniforme, de contrôle facile de la température et de vitesse de chauffage élevée, le chauffage par micro-ondes peut facilement assurer un chauffage rapide, raccourcir le temps de synthèse, réduire la température de synthèse, et conduire à moins de défauts intercrystallins durant le processus de synthèse du système  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches. Par rapport à un matériau synthétisé avec un dispositif de chauffage ordinaire, le matériau de cathode synthétisé par chauffage par micro-ondes montre une capacité de décharge spécifique et une stabilité de cycle améliorées.

**[0024]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, le matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$  peut être ajouté en une masse de 0,05 % à 8 % de la masse totale de la source de sodium et du phosphate ferreux.

**[0025]** Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, la source de sodium peut être au moins une source sélectionnée parmi le groupe constitué du carbonate de sodium, du phosphate disodique (DSP), du phosphate monosodique (MSP), de l'oxalate de sodium, du phosphate de sodium, du phosphate de sodium, du formiate de sodium, de l'hydroxyde de sodium, de l'acétate de sodium, et du citrate de sodium ; et la source de sodium peut être de préférence de l'hydroxyde de sodium ou du citrate de sodium.

[0026] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, le rapport solide/liquide de la quantité totale de la source de sodium, du matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$  et du phosphate ferreux à l'agent dispersant peut être de 1:(0,2-8) g/ml.

[0027] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, dans S2, le broyage peut faire référence à un broyage à boulets de 100 tr/min à 2000 tr/min pendant 5 h à 24 h, et le matériau obtenu après le broyage à boulets peut avoir une taille de particules  $< 50 \mu\text{m}$  et de préférence  $< 10 \mu\text{m}$ .

[0028] Dans certaines mises en œuvre de la présente divulgation, l'atmosphère inerte peut être formée à partir d'au moins une atmosphère sélectionnée parmi le groupe constitué du néon, de l'argon et de l'hélium.

[0029] Selon une mise en œuvre préférée de la présente divulgation, la présente divulgation a au moins les effets bénéfiques suivants :

[0030] La présente divulgation introduit un carbone en couches préparé à partir d'une poudre de carbonate superfine dans un matériau  $\text{NaFePO}_4$  de type olivine. Par rapport au matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  synthétisé sans l'introduction de carbone en couches, le matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches implique une distance de diffusion plus courte et un taux de transmission plus élevé des ions sodium durant la charge et la décharge d'une batterie, ce qui améliore la transition de phase des ions sodium dans un processus de désintercalation des ions sodium, augmente la capacité de décharge spécifique, et améliore la stabilité de cycle de la structure cristalline du phosphate de fer et de sodium.

### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

[0031] La présente divulgation est décrite plus en détail ci-dessous en référence aux dessins et exemples qui l'accompagnent.

[0032] La figure 1 est un diagramme de flux de processus de l'exemple 1 de la présente divulgation ;

[0033] La figure 2 montre la capacité de décharge spécifique durant 100 cycles pour les exemples 1 à 4 et l'exemple comparatif 1 de la présente divulgation ; et

[0034] La figure 3 est une image en microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau de carbone en couches  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$  préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation à un grossissement de 8600.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES EXEMPLES ILLUSTRÉS**

[0035] 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.

**[0036] Exemple 1**

**[0037]** Un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches a été préparé dans cet exemple, et le processus de préparation spécifique était comme suit :

**[0038]** (1) Le ferronickel a été concassé et broyé en une poudre de ferronickel, et un acide mélangé (acide phosphorique et acide sulfurique dans un rapport volumique de 30:30,  $H^+$  : environ 14,5 mol/L) a été ajouté pour la lixiviation afin d'obtenir une solution de sel de nickel et de fer, où le rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à l'acide mélangé était de 1:8,5 g/ml ; le pH de la solution de sel de nickel et de fer a été ajusté avec 0,050 mol/L d'hydroxyde de sodium à 2,4 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer, puis un alcali dilué a été ajouté pour purification afin d'obtenir de l'hydroxyde de fer ; et l'hydroxyde de fer a été séparé, séché et stocké.

**[0039]** (2) 3,83 moles d'hydroxyde de fer ont été dissoutes dans 7,1 L d'acide sulfurique à 0,30 mol/L, 8,4 moles d'une poudre de fer ont été ajoutées pour réaliser une réduction sous agitation, et ensuite 3,5 L d'acide phosphorique à 1,21 mol/L ont été ajoutés pour obtenir un précipité de phosphate ferreux ; et le précipité de phosphate ferreux a été séparé, purifié, séché et soumis à un traitement anti-oxydation.

**[0040]** (3) 160 g d'une poudre de carbonate de sodium ultrafine ont été placés dans un récipient résistant aux hautes températures, et ensuite le récipient a été transféré dans un dispositif de chauffage fermé ; de l'acétaldéhyde gazeux a été introduit en continu pendant 15 min dans une atmosphère d'argon, et le système de réaction a été maintenu à 480 °C pendant 7 h et 12 min ; et le produit de réaction a été refroidi, lavé, filtré et séché pour obtenir un matériau de carbone en couches  $Na_2CO_3/C$ .

**[0041]** (4) Synthèse du  $NaFePO_4$  dopé au carbone en couches : 1,27 mole d'hydroxyde de sodium, 1,27 mole de phosphate ferreux, 20 g de  $Na_2CO_3/C$  et 155 mL de PEO ont été mélangés dans une atmosphère d'argon, puis broyés à boulets pendant 8 h, et lavé et séché pour éliminer le PEO ; et le système de réaction résultant a été soumis à une réaction à 660 °C pendant 7 h et 44 min dans une atmosphère d'argon, et ensuite refroidi pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches ( $Na_2CO_3/C-NaFePO_4$ ).

**[0042]** La figure 3 est une image MEB du matériau de carbone en couches  $Na_2CO_3/C$  préparé

dans cet exemple à un grossissement de 8600, et on constate qu'un matériau en couches est préparé.

**[0043] Exemple 2**

**[0044]** Un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches a été préparé dans cet exemple, et le processus de préparation spécifique était comme suit :

**[0045]** (1) Le ferronickel a été concassé et broyé en une poudre de ferronickel, et un acide mélangé (acide phosphorique et acide sulfurique dans un rapport volumique de 30:45,  $H^+$  : environ 16,5 mol/L) a été ajouté pour la lixiviation afin d'obtenir une solution de sel de nickel et de fer, où le rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à l'acide mélangé était de 1:8,8 g/ml ; le pH de la solution de sel de nickel et de fer a été ajusté avec 0,20 mol/L d'hydroxyde de sodium à 2,7 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer, et ensuite à 7,9 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de nickel, et un alcali dilué a été ajouté de manière correspondante pour purification afin d'obtenir de l'hydroxyde de fer et de l'hydroxyde de nickel, séparément ; et l'hydroxyde de fer et l'hydroxyde de nickel ont été séchés et stockés.

**[0046]** (2) 4,73 moles d'hydroxyde de fer ont été dissoutes dans 6,7 L d'acide sulfurique à 0,60 mol/L, 9,50 moles d'une poudre de fer ont été ajoutées pour réaliser une réduction sous agitation, et ensuite 3,5 L d'acide phosphorique à 1,0 mol/L ont été ajoutés pour obtenir un précipité de phosphate ferreux ; et le précipité de phosphate ferreux a été séparé, purifié, séché et soumis à un traitement anti-oxydation.

**[0047]** (3) 140 g d'une poudre de carbonate de sodium ultrafine ont été placés dans un récipient résistant aux hautes températures, et ensuite le récipient a été transféré dans un dispositif de chauffage fermé ; de l'acétaldéhyde gazeux a été introduit en continu pendant 13 min dans une atmosphère d'argon, et le système de réaction a été maintenu à 510 °C pendant 8 h et 23 min ; et le produit de réaction a été refroidi, lavé, filtré et séché pour obtenir un matériau de carbone en couches  $Na_2CO_3/C$ .

**[0048]** (4) Synthèse du  $NaFeNiPO_4$  dopé au carbone en couches à haute teneur en nickel : 0,90 mole de citrate de sodium, 1,80 mole de phosphate ferreux, 25 g de  $Na_2CO_3/C$ , 0,30 mole d'hydroxyde de nickel et 210 mL de PEO ont été mélangés dans une atmosphère d'argon, puis broyés à boulets pendant 6,5 h, et lavé et séché pour éliminer le PEO ; et le système de réaction résultant a été soumis à une réaction à 640 °C pendant 7 h et 18 min dans une atmosphère d'argon, et ensuite refroidi pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches à haute teneur en nickel ( $Na_2CO_3/C-NaFeNiPO_4$ ).

**[0049] Exemple 3**

**[0050]** Un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches a

été préparé dans cet exemple, et le processus de préparation spécifique était comme suit :

**[0051]** (1) Le ferronickel a été concassé et broyé en une poudre de ferronickel, et un acide mélangé (acide phosphorique et acide sulfurique dans un rapport volumique de 30:30,  $H^+$  : environ 14,5 mol/L) a été ajouté pour la lixiviation afin d'obtenir une solution de sel de nickel et de fer, où le rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à l'acide mélangé était de 1:10,0 g/ml ; le pH de la solution de sel de nickel et de fer a été ajusté avec 0,050 mol/L d'hydroxyde de sodium à 2,6 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer, et ensuite un alcali dilué a été ajouté pour purification afin d'obtenir de l'hydroxyde de fer ; et l'hydroxyde de fer a été séparé, séché, et stocké.

**[0052]** (2) 3,96 moles d'hydroxyde de fer ont été dissoutes dans 4,5 L d'acide sulfurique à 0,50 mol/L, 8,4 moles d'une poudre de fer ont été ajoutées pour réaliser une réduction sous agitation, et ensuite 3,5 L d'acide phosphorique à 1,21 mol/L ont été ajoutés pour obtenir un précipité de phosphate ferreux ; et le précipité de phosphate ferreux a été séparé, purifié, séché et soumis à un traitement anti-oxydation.

**[0053]** (3) 140 g d'une poudre de carbonate de sodium ultrafine ont été placés dans un récipient résistant aux hautes températures, et ensuite le récipient a été transféré dans un dispositif de chauffage fermé ; de l'acétaldéhyde gazeux a été introduit en continu pendant 10 min dans une atmosphère d'argon, et le système de réaction a été maintenu à 570 °C pendant 8 h et 43 min ; et le produit de réaction a été refroidi, lavé, filtré et séché pour obtenir un matériau de carbone en couches  $Na_2CO_3/C$ .

**[0054]** (4) Synthèse du  $NaFePO_4$  dopé au carbone en couches : 1,40 mole d'hydroxyde de sodium, 1,40 mole de phosphate ferreux, 26 g de  $Na_2CO_3/C$  et 155 mL de PEO ont été mélangés dans une atmosphère d'argon, puis broyés à boulets pendant 6,0 h, et lavé et séché pour éliminer le PEO ; et le système de réaction résultant a été soumis à une réaction à 540 °C pendant 70 min dans un réacteur à micro-ondes rempli avec de l'argon, et ensuite refroidi pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches ( $Na_2CO_3/C-NaFePO_4$ ).

**[0055] Exemple 4**

**[0056]** Un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches a été préparé dans cet exemple, et le processus de préparation spécifique était comme suit :

**[0057]** (1) Le ferronickel a été concassé et broyé en une poudre de ferronickel, et un acide mélangé (acide phosphorique et acide sulfurique dans un rapport volumique de 30:45,  $H^+$  : environ 16,5 mol/L) a été ajouté pour la lixiviation afin d'obtenir une solution de sel de nickel et de fer, où le rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à l'acide mélangé était de 1:10,0 g/ml ; le pH de la solution de sel de nickel et de fer a été ajusté avec 0,20 mol/L d'hydroxyde de

sodium à 2,7 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer et ensuite à 7,4 pour obtenir précipité d'hydroxyde de nickel, et un alcali dilué a été ajouté de manière correspondante pour purification afin d'obtenir de l'hydroxyde de fer et de l'hydroxyde de nickel, séparément ; et l'hydroxyde de fer et l'hydroxyde de nickel ont été séchés et stockés.

**[0058]** (2) 4,73 moles d'hydroxyde de fer ont été dissoutes dans 4,2 L d'acide sulfurique à 0,60 mol/L, 9,50 moles d'une poudre de fer ont été ajoutées pour réaliser une réduction sous agitation, et ensuite 3,5 L d'acide phosphorique à 1,0 mol/L ont été ajoutés pour obtenir un précipité de phosphate ferreux ; et le précipité de phosphate ferreux a été séparé, purifié, séché et soumis à un traitement anti-oxydation.

**[0059]** (3) 120 g d'une poudre de carbonate de sodium ultrafine ont été placés dans un récipient résistant aux hautes températures, et ensuite le récipient a été transféré dans un dispositif de chauffage fermé ; de l'acétaldéhyde gazeux a été introduit en continu pendant 12 min dans une atmosphère d'argon, et le système de réaction a été maintenu à 630 °C pendant 8 h et 14 min ; et le produit de réaction a été refroidi, lavé, filtré et séché pour obtenir un matériau de carbone en couches  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ .

**[0060]** (4) Synthèse du  $\text{NaFeNiPO}_4$  dopé au carbone en couches à haute teneur en nickel : 1,37 mole d'hydroxyde de sodium, 34 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ , 1,37 mole de phosphate ferreux, 0,41 mole d'hydroxyde de nickel et 240 mL de PEO ont été mélangés dans une atmosphère d'argon, puis broyés à boulets pendant 6,0 h, et lavé et séché pour éliminer l'agent dispersant ; et le système de réaction résultant a été soumis à une réaction à 580 °C pendant 110 min dans un réacteur à micro-ondes rempli d'argon, et ensuite refroidi pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches à haute teneur en nickel ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}-\text{NaFeNiPO}_4$ ).

**[0061] Exemple comparatif 1**

**[0062]** Un matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  a été préparé dans cet exemple comparatif, et le processus de préparation spécifique était comme suit :

**[0063]** (1) Le ferronickel a été concassé et broyé en une poudre de ferronickel, et un acide mélangé (acide phosphorique et acide sulfurique dans un rapport volumique de 30:30,  $\text{H}^+$  : environ 14,5 mol/L) a été ajouté pour la lixiviation afin d'obtenir une solution de sel de nickel et de fer, où le rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à l'acide mélangé était de 1:8,5 g/ml ; le pH de la solution de sel de nickel et de fer a été ajusté avec 0,050 mol/L d'hydroxyde de sodium à 2,4 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer, puis un alcali dilué a été ajouté pour purification afin d'obtenir de l'hydroxyde de fer ; et l'hydroxyde de fer a été séparé, séché et stocké.

**[0064]** (2) 3,85 moles d'hydroxyde de fer ont été dissoutes dans 3,0 L d'acide sulfurique à 0,30

mol/L, 8,4 moles d'une poudre de fer ont été ajoutées pour réaliser une réduction sous agitation, et ensuite 3,5 L d'acide phosphorique à 1,21 mol/L ont été ajoutés pour obtenir un précipité de phosphate ferreux ; et le précipité de phosphate ferreux a été séparé, purifié, séché et soumis à un traitement anti-oxydation.

**[0065]** (3) Synthèse du  $\text{NaFePO}_4$  : 1,23 mole de citrate de sodium, 0,61 mole de phosphate ferreux, et 150 mL de PEO ont été mélangés dans une atmosphère d'argon, puis broyés à boulets pendant 6,0 h, et lavé et séché pour éliminer le PEO ; et le système de réaction résultant a été soumis à une réaction à 690 °C pendant 9 h et 41 min dans une atmosphère d'argon, et ensuite refroidi pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium ( $\text{NaFePO}_4$ ).

**[0066] Exemple comparatif 2**

**[0067]** Un matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  a été préparé dans cet exemple comparatif, et le processus de préparation spécifique était comme suit :

**[0068]** (1) Le ferronickel a été concassé et broyé en une poudre de ferronickel, et un acide mélangé (acide phosphorique et acide sulfurique dans un rapport volumique de 30:30,  $\text{H}^+$  : environ 14,5 mol/L) a été ajouté pour la lixiviation afin d'obtenir une solution de sel de nickel et de fer, où le rapport solide/liquide de la poudre de ferronickel à l'acide mélangé était de 1:8,5 g/ml ; le pH de la solution de sel de nickel et de fer a été ajusté avec 0,050 mol/L d'hydroxyde de sodium à 2,4 pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer, puis un alcali dilué a été ajouté pour purification afin d'obtenir de l'hydroxyde de fer ; et l'hydroxyde de fer a été séparé, séché et stocké.

**[0069]** (2) 3,85 moles d'hydroxyde de fer ont été dissoutes dans 3,4 L d'acide sulfurique à 0,30 mol/L, 8,4 moles d'une poudre de fer ont été ajoutées pour réaliser une réduction sous agitation, et ensuite 3,5 L d'acide phosphorique à 1,21 mol/L ont été ajoutés pour obtenir un précipité de phosphate ferreux ; et le précipité de phosphate ferreux a été séparé, purifié, séché et soumis à un traitement anti-oxydation.

**[0070]** (3) Synthèse du  $\text{NaFePO}_4$  : 1,20 mole d'hydroxyde de sodium, 1,20 mole de phosphate ferreux, et 160 mL de PEO ont été mélangés dans une atmosphère d'argon, puis broyés à boulets pendant 6,5 h, et lavé et séché pour éliminer le PEO ; et le système de réaction résultant a été soumis à une réaction à 740 °C pendant 6 h et 50 min dans une atmosphère d'argon, et ensuite refroidi pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium ( $\text{NaFePO}_4$ ).

**[0071] Exemple test**

**[0072]** Chacun parmi les matériaux de cathode des exemples 1 à 4 et des exemples comparatifs 1 à 2, un additif conducteur de noir de carbone et du polytétrafluoroéthylène (PTFE) ont été mélangés dans un rapport massique de 70:20:10 et dissous dans de l'eau désionisée pour obtenir

une suspension, puis la suspension a été revêtue sur un collecteur de courant pour former une feuille d'électrode, et la feuille d'électrode a été séchée à 65 °C pendant 10 h dans un four de séchage. Une feuille de sodium a été adoptée comme contre-électrode, un système NaClO<sub>4</sub>-propylène carbonate (PC) à 1,2 mol/L a été adopté comme en tant qu'électrolyte et le Celgard 2400 a été adopté en tant que séparateur. Les composants susmentionnés ont été assemblés en batterie dans une boîte à gants sous vide sous atmosphère d'argon. Les performances de cycle ont été testées avec une station de travail électrochimique à une densité de courant de 250 mA g<sup>-1</sup>, un intervalle de charge-décharge de 2,25 V à 3,0 V et une vitesse de 0,5 C, et les résultats ont été montrés dans le tableau 1.

[0073] Tableau 1

Échantillon	Capacité de décharge spécifique (mAh·g <sup>-1</sup> )			Efficacité coulombienne (%)		
	1er cycle	30e cycle	200e cycle	1er cycle	30e cycle	200e cycle
Exemple 1	106,8	88,6	80,6	58,1	86,4	99,6
Exemple 2	114,3	103,9	86,7	60,8	92,5	99,4
Exemple 3	108,7	94,2	81,8	59,4	89,7	99,5
Exemple 4	116,4	106,7	87,5	63,6	93,4	99,6
Exemple comparatif 1	86,3	73,1	62,3	53,2	81,8	99,2
Exemple comparatif 2	87,9	72,4	60,3	53,5	82,3	99,3

[0074] On constate à partir du tableau 1 que les matériaux de cathode NaFePO<sub>4</sub> dopés au carbone en couches des exemples montrent une capacité de décharge spécifique et une stabilité de cycle plus élevées que les matériaux de cathode NaFePO<sub>4</sub> préparés dans les exemples comparatifs, indiquant que le matériau de cathode NaFePO<sub>4</sub> dopé au carbone en couches peut réduire la distance de diffusion des ions sodium et augmenter le taux de transmission des ions sodium durant la charge et la décharge d'une batterie, ce qui améliore la transition de phase des ions sodium dans un processus de désintercalation des ions sodium, augmente la capacité de décharge spécifique et améliore la stabilité de cycle de la structure cristalline du phosphate de fer et de sodium. De plus, parmi les quatre exemples, l'exemple 4 a la capacité de décharge spécifique la plus élevée, ce qui est dû à l'introduction du nickel dans l'exemple 4 et à l'utilisation du chauffage par micro-ondes

pour la synthèse. Le site de dopage et l'effet de compensation de charge d'espace du nickel améliorent considérablement l'énergie de liaison et la stabilité de la structure de cycle de réseau du matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches, améliorant ainsi la stabilité du cycle de réseau du matériau de cathode  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches. En raison des caractéristiques de chauffage uniforme, de contrôle facile de la température et de vitesse de chauffage élevée, le chauffage par micro-ondes peut facilement favoriser un chauffage rapide, raccourcir le temps de synthèse, réduire la température de synthèse et conduire à peu de défauts intercrystallins durant le processus de synthèse du système  $\text{NaFePO}_4$  dopé au carbone en couches. Par rapport à un matériau synthétisé avec un dispositif de chauffage ordinaire, le matériau de cathode synthétisé par chauffage par micro-ondes montre une capacité de décharge spécifique et une stabilité de cycle améliorées.

**[0075]** La présente divulgation est décrite en détail en référence aux dessins et exemples 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. De plus, les exemples de la présente divulgation ou les caractéristiques dans les exemples peuvent être combinés les uns avec les autres dans une situation non conflictuelle.

**REVENDICATIONS :**

1. Procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches, comprenant les étapes suivantes :

S1 : le placement d'une poudre de carbonate dans une atmosphère inerte, l'introduction d'une matière organique gazeuse, et le chauffage pour permettre une réaction pour obtenir un matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$  ; et

S2 : le mélange du matériau de carbone en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$ , d'une source de sodium, de phosphate ferreux et d'un agent dispersant dans une atmosphère inerte, le broyage du mélange obtenu, le lavage et le séchage pour éliminer l'agent dispersant, et le chauffage pour permettre une réaction dans une atmosphère inerte pour obtenir le matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S1, le carbonate est un ou plusieurs carbonates sélectionnés parmi le groupe constitué du carbonate de sodium, du carbonate de nickel, du carbonate de lithium et du bicarbonate de sodium.

3. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S1, la matière organique gazeuse est une ou plusieurs matières sélectionnées parmi le groupe constitué du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propylaldéhyde, du polyacétaldéhyde, du toluène, du méthanol, de l'éthanol, du polyéthylène glycol et du propanol.

4. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S1, la réaction est réalisée de 200 °C à 850 °C pendant 1 h à 15 h.

5. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S2, le phosphate ferreux est préparé par le procédé suivant : l'ajout d'une première solution acide à une poudre de ferronickel pour la lixiviation pour obtenir une solution de sel de nickel et de fer ; l'ajustement du pH de la solution de sel de nickel et de fer avec un alcali pour obtenir un précipité d'hydroxyde de fer ; l'ajout d'un alcali dilué pour purifier le précipité d'hydroxyde de fer, la dissolution de l'hydroxyde de fer purifié résultant dans une deuxième solution acide, et l'ajout d'un agent réducteur pour obtenir un sel ferreux ; et l'ajout de l'acide phosphorique au sel ferreux pour préparer le phosphate ferreux.

6. Procédé de préparation selon la revendication 5, dans lequel l'ajustement du pH de la

solution de sel de nickel et de fer avec un alcali produit également un précipité d'hydroxyde de nickel, et l'alcali dilué est ajouté pour purifier le précipité d'hydroxyde de nickel.

7. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S2, l'agent dispersant est un ou plusieurs sélectionnés parmi le groupe constitué de l'oxyde de polyéthylène, de la résine phénolique, du méthanol, du polyol, et de la polyalcoolamine ; et le polyol comprend un monomère polyol ou un polyol polymère.

8. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 6, dans lequel dans S2, lors du processus de mélange du matériau carboné en couches  $\text{MCO}_3/\text{C}$ , d'une source de sodium, de phosphate ferreux et d'un agent dispersant dans une atmosphère inerte, une source de nickel est également ajoutée ; et de préférence, la source de nickel est l'une ou plusieurs sources sélectionnées parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de nickel, du phosphate de nickel, de l'oxalate de nickel, et du carbonate de nickel.

9. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S2, la réaction est réalisée de 200 °C à 850 °C pendant 3 h à 24 h.

10. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans S2, la réaction est réalisée sous chauffage par micro-ondes, et de préférence, le chauffage par micro-ondes est réalisé entre 200 °C et 850 °C pendant 0,1 h à 12 h.

DESSINS

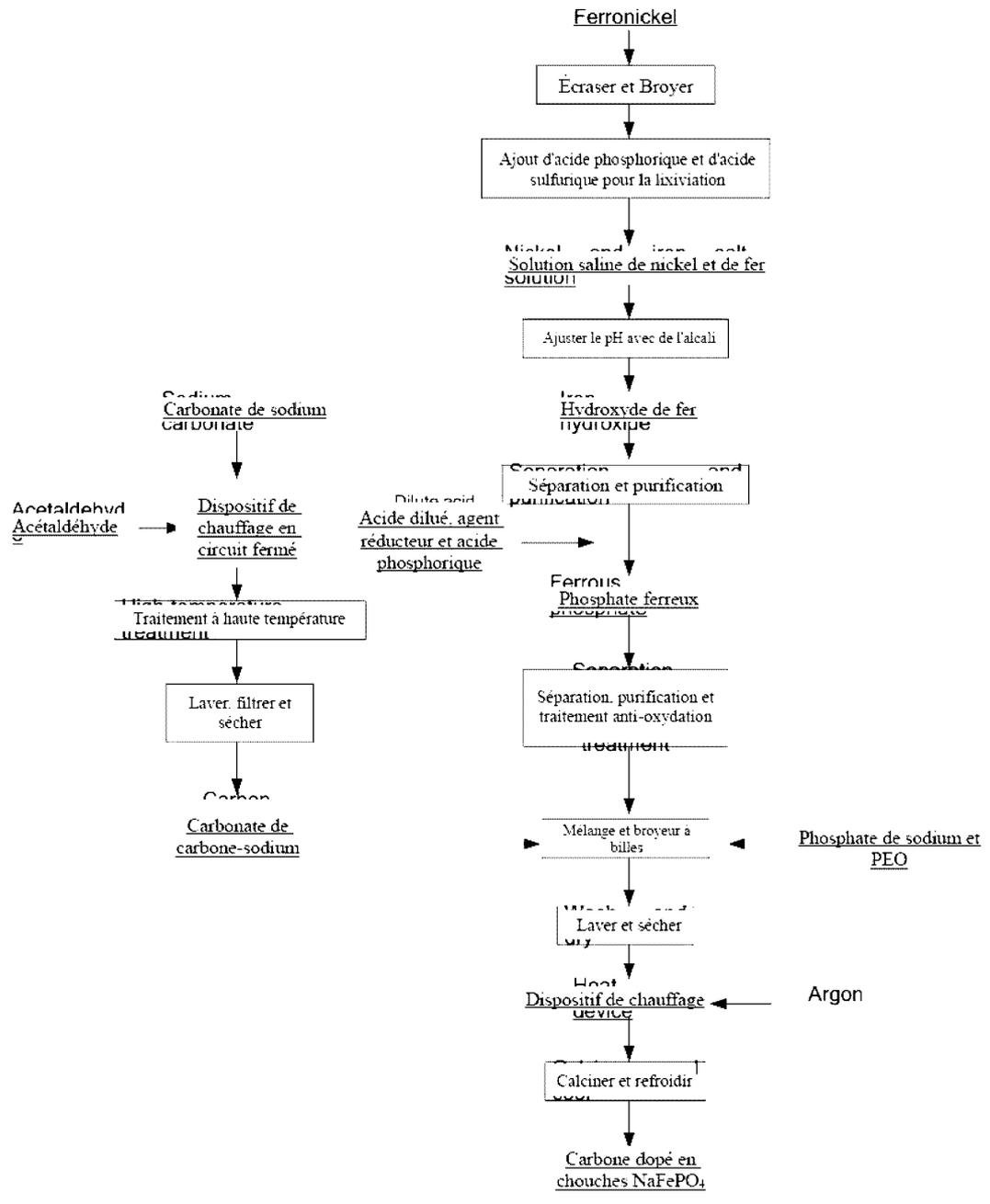


FIG. 1

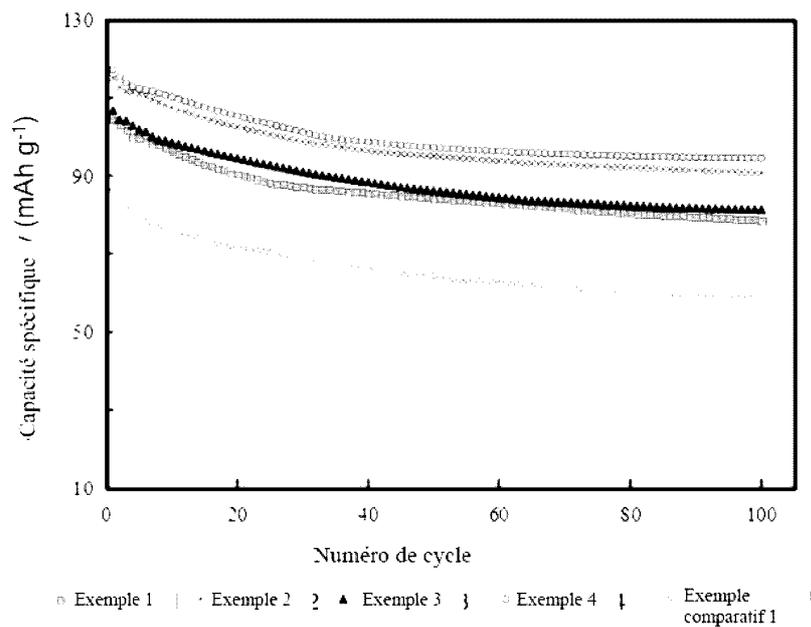


FIG. 2

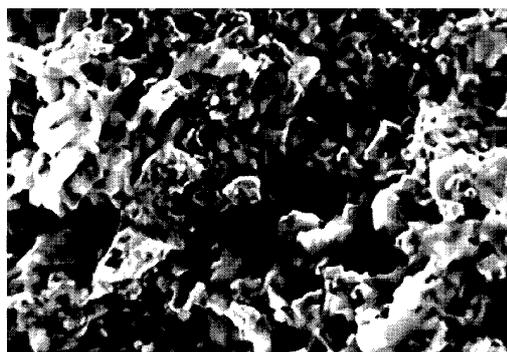


FIG. 3

**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 : 61711	Date de dépôt : 28/04/2022
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 : 20/07/2023 Date de priorité: 30/09/2021
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE EN PHOSPHATE DE FER DE SODIUM DOPÉ AU CARBONE EN COUCHES	
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 : 03/04/2024
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  
2 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H 01M 4/36, H01M 4/58, H01M 4/583, H01M 4/54

CPC : H01M 10/054, H01M 2004/028, H01M 4/366, H01M 4/5825, H01M 4/583

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
X	CN108736005A; YU XIULAN [CN]; 02/11/2018 description, paragraphes 4-16	1-4, 7-10
Y		5, 6
Y	CN1053092A ; GANZHOU NONFERROUS METALLURGICAL RES INSTITUTE ; 17/07/1991 description, page 2, paragraphe 2 - page 4, paragraphe 2	5, 6
A	US2013244100A1 ; TAN BING [US], et al ; 19/09/2013	1-10
A	CN113060712A ; UNIV CENTRAL SOUTH ; 02/07/2021	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 : CN108736005A

D2 : CN1053092A

**1. Nouveauté**

Aucun document de l'état de la technique mentionné ne décrit un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de fer et de sodium dopé au carbone en couches tel que décrit dans la revendication 1 de la présente demande.

D'où l'objet de la revendication indépendante 1 est 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 2-10 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 un procédé de préparation de matériau de cathode de batterie au sodium-ion  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  et c (x = 0 à 0,5), comprenant : (1) mettre une source de sodium, une source de fer, une source de phosphore, une source de manganèse et du glucose dans un broyeur à boulets, ajout d'éthylène glycol, mélanger uniformément, effectuer le broyage à boulets et le sécher pour obtenir un précurseur ; (2) mettre le précurseur obtenu à l'étape (1) dans une atmosphère inerte et maintenir la température pendant 1 à 5 heures à la température de 200 à 400 °C pour obtenir la poudre pré-frittée ; et (3) mettre la poudre pré-frittée obtenue à l'étape (2) dans un broyeur à boulets pour un broyage à boulets secondaire et (4) calciner la poudre obtenue à l'étape (3) dans une atmosphère inerte pendant 5 à 10 heures à 550-750 °C.

Le matériau d'électrode positive de batterie sodium-ion revêtu de carbone dopé au manganèse est obtenu. La source de sodium est un ou plusieurs éléments parmi l'acétate de sodium, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium et le dihydrogène phosphate de sodium et le

phosphate d'hydrogène disodique.

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

- (1) La poudre de carbonate est placée dans une atmosphère inerte, et une matière organique gazeuse est introduite et une réaction de chauffage pour préparer le matériau de carbone stratifié MCO<sub>3</sub>/C ;
- (2) La source de fer et la source de phosphore sont du phosphate ferreux, et les matières premières sont mélangées dans une atmosphère inerte.

Sur la base de cette différence, les problèmes techniques objectifs à résoudre par la revendication 1 sont le dopage pour améliorer les performances du cycle de capacité de la batterie et la sélection des sources de carbone, de fer et de phosphore.

Les étapes consistant à chauffer et carboniser la matière organique gazeuse comme source de carbone dopant pour les matériaux actifs de cathode sont des connaissances générales communes. Le carbonate de lithium est souvent utilisé comme matériau de supplément de lithium pour les matériaux actifs de cathode dans les batteries lithium-ion afin d'améliorer les performances du cycle de capacité de la batterie, dopant ainsi carbonate de sodium en matériaux cathodiques pour batteries sodium-ion. La différence (2) est également connue. 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 des revendications 2-4, 7 et 8 sont des choix classiques ou des connaissances générales communes dans l'état de la technique. Les caractéristiques supplémentaires de la revendication 9 sont décrites dans D1, et le chauffage par micro-ondes dans les caractéristiques supplémentaires de la revendication 10 est une connaissance générale commune. La température et le temps peuvent être facilement obtenus sur la base de D1. Par conséquent, l'objet des revendications 2-4 et 7-10 n'est pas considéré comme impliquant une activité inventive.

Concernant les caractéristiques supplémentaires de la revendication 5, la lixiviation acide et le réglage du pH sont décrits dans D2, et la motivation technique est fournie. L'ajout d'acide phosphorique pour obtenir du phosphate ferreux est une technique bien connue et peut être utilisée par l'homme du métier selon les besoins réels. Les caractéristiques supplémentaires de la revendication 6 sont des connaissances générales communes. Par conséquent, l'objet des revendications 5 et 6 n'est pas considéré comme impliquant une activité inventive.

### **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.