

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 61738 A1** (51) Cl. internationale : **H01M 10/0525; H01M 4/36**
- (43) Date de publication : **30.08.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **61738**
- (22) Date de Dépôt : **29.04.2022**
- (30) Données de Priorité : **15.09.2021 CN 202111082327.4**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/090533 29.04.2022**
- (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 ; LI, Aixia**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**

-
- (54) Titre : **MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE STRATIFIÉ POUR BATTERIE AU SODIUM-ION ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau d'électrode positive stratifié pour une batterie au sodium-ion et son procédé de préparation. La formule chimique du matériau d'électrode positive stratifié pour une batterie au sodium-ion est $NaxMnO_{2-a}(MO_4)_a$, où $0 < x = 1$; $0,01 = a = 0,2$, et M représente un élément ou les deux parmi W ou Mo. Le procédé de préparation comprend : la préparation d'une solution de sel de manganèse et d'une solution de permanganate de potassium basique mélangée à un matériau d'élément M, le matériau d'élément M représentant un élément ou les deux parmi le molybdate et le tungstate ; l'ajout de la solution de permanganate de potassium basique à la solution de sel de manganèse et, une fois la réaction terminée, la réalisation d'une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide ; et le lavage et le séchage du matériau

solide, le mélange du matériau solide avec une source de sodium, puis le frittage de celui-ci pour obtenir un matériau d'électrode positive stratifié pour une batterie au sodium-ion. Le matériau d'électrode positive stratifié pour une batterie au sodium-ion de la présente invention améliore la structure de squelette du matériau en raison du dopage de l'élément tungstène ou molybdène, inhibe le changement de phase du matériau pendant le processus de charge et de décharge, et peut améliorer de manière significative la capacité spécifique, la performance de cycle et la capacité de vitesse du matériau.

ABRÉGÉ

Un matériau d'électrode positive de batterie sodium-ion en couches et un procédé de préparation correspondant. La formule chimique du matériau d'électrode positive de batterie sodium-ion en couches est $\text{Na}_x\text{MnO}_2\text{-a}(\text{MO}_4)_a$, dans laquelle $0 < x \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.2$, et M est W ou Mo ou les deux. Le procédé de préparation consiste à: préparer une solution de sel de manganèse et une solution de permanganate de potassium basique mélangées à un matériau d'élément M, le matériau d'élément M étant le molybdate ou le tungstate, ou les deux ; ajouter la solution basique de permanganate de potassium à la solution de sel de manganèse et la solution de permanganate de potassium à la solution de sel de manganèse et, une fois la réaction terminée, effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide ; et laver et sécher le matériau solide, mélanger le matériau solide avec une source de sodium, puis le fritter pour obtenir un matériau d'électrode positive de batterie sodium-ion en couches. Le matériau d'électrode positive de batterie sodium-ion en couches de la présente invention améliore la structure du matériau grâce au dopage de l'élément tungstène ou molybdène, inhibe le changement de phase du matériau pendant le processus de charge et de décharge, et peut améliorer de manière significative la capacité spécifique, la performance du cycle et la capacité de débit du matériau.

MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE STRATIFIÉ POUR BATTERIE AU SODIUM-ION ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

5

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention appartient au domaine technique des batteries sodium-ion et concerne spécifiquement un matériau d'électrode positive pour batterie à ions sodium en couches et son procédé de préparation.

10

CONTEXTE

[0002] Le stockage électrochimique de l'énergie a une longue histoire. Les batteries à flux, les batteries sodium-soufre, les batteries nickel-hydrogène et les batteries lithium-ion sont des batteries dont le développement technologique est plus avancé. Les batteries lithium-ion présentent de nombreux avantages, tels qu'une densité énergétique élevée, une longue durée de vie, une tension de fonctionnement élevée, l'absence d'effet mémoire, une faible autodécharge et une large plage de températures de fonctionnement, et se développent rapidement. Cependant, la teneur en lithium de la croûte terrestre et de l'eau de mer est faible, et la teneur de la croûte terrestre n'est que de 20×10^{-6} . Avec l'utilisation commerciale des batteries lithium-ion, le prix des ressources en lithium a commencé à augmenter. Comparées aux ressources en lithium, les réserves de sodium sont très riches, représentant environ 2,64 % des réserves de la croûte terrestre, et largement distribuées avec une extraction simple. En outre, comme le sodium et le lithium appartiennent au même groupe principal du tableau périodique, ils ont des propriétés physiques et chimiques similaires.

15

20

25

[0003] Lithiémie sodium-ion a le même principe et la même structure que la batterie lithium-ion, toutes deux composées d'une électrode positive, d'une électrode négative, d'un électrolyte et d'un séparateur. Pendant la charge et la décharge de la batterie, le Na^+ est intercalé et dés-intercalé entre les deux électrodes : lorsque la batterie est chargée, le Na^+ est dés-intercalé de l'électrode positive et intercalé via l'électrolyte dans l'électrode négative, qui est dans un état riche en sodium.

30

[0004] Les matériaux d'électrode pour les batteries sodium-ion comprennent principalement des matériaux d'électrode positive tels que les matériaux Na_xMO_2 en couches (M = Co, Ni, Fe, Mn, et V, etc.) les matériaux poly anioniques et le fluorure de métal. Les matériaux Na_xMO_2 en couches sont largement utilisés dans les batteries

35

sodium-ion en raison de leur capacité spécifique élevée et de leur faible toxicité. En raison de l'abondance du Mn dans la terre, de sa non-toxicité et de sa capacité spécifique élevée, la recherche technique sur les matériaux d'électrodes positives à base de manganite sodique est devenue un sujet d'actualité.

5 [0005] L'oxyde de métal de transition $NaxMO_2$ est le type de matériau d'électrode positive le plus anciennement étudié pour les batteries sodium-ion, qui présente les avantages d'une densité énergétique élevée, d'une capacité spécifique élevée, d'une conductivité électronique élevée et d'un procédé de préparation simple, etc. Cependant, ces matériaux sont extrêmement instables dans l'air pendant l'application pratique, ce qui
10 entraîne une augmentation des coûts dans le processus de synthèse des matériaux, de transport et d'assemblage des batteries. En outre, en raison de la grande différence entre le rayon de l'ion sodium et le rayon du métal de transition, les oxydes stratifiés sont sujets à des problèmes de changements structuraux interphases pendant la charge et la décharge, ce qui entraîne une mauvaise stabilité structurelle et une mauvaise performance du cycle
15 électrochimique des matériaux d'électrode positive, et limite considérablement l'application à grande échelle de ces matériaux d'électrode positive.

SOMMAIRE

[0006] La présente invention vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques susmentionnés existant dans l'art antérieur. À cet effet, la présente invention fournit un
20 matériau d'électrode positive pour batterie sodium ion en couche et son procédé de préparation, qui peut améliorer la stabilité structurelle et la performance à long cycle du matériau d'électrode positive pour batterie sodium ion tel que $NaMnO_2$.

[0007] Selon un aspect de la présente invention, un matériau d'électrode positive pour
25 batteries sodium-ion en couches est fourni. Le matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couches possède une formule chimique de $NaxMnO_{2-a}(MO_4)_a$, dans laquelle $0 < x \leq 1$, $0,01 \leq a \leq 0,2$, et M est l'un ou les deux W et Mo.

[0008] La présente invention propose également un procédé de préparation du
matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couches, comprenant les étapes
30 suivantes :

[0009] Étape 1 : préparation d'une solution de sel de manganèse et d'une solution alcaline de permanganate de potassium mélangées à un matériau de l'élément M, le matériau de l'élément M étant le molybdate ou le tungstate, ou les deux ;

[0010] Étape 2 : ajouter la solution alcaline de permanganate de potassium à la solution

de sel de manganèse, et effectuer une séparation solide-liquide après la fin de la réaction pour obtenir un matériau solide ;

5 [0011] Étape 3 : après lavage et séchage du matériau solide, mélanger le matériau solide avec une source de sodium, puis fritter pour obtenir un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche.

[0012] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, le molybdate est choisi parmi le molybdate d'ammonium, le molybdate de sodium et le molybdate de potassium, et le tungstate est choisi parmi le tungstate d'ammonium, le tungstate de sodium et le tungstate de potassium.

10 [0013] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, la concentration de l'élément M dans la solution alcaline de permanganate de potassium est de 0,025 à 0,5 fois la concentration de l'ion permanganate.

15 [0014] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, la concentration de l'ion permanganate dans la solution alcaline de permanganate de potassium est de 0,1-0,4 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde est $2 \pm 0,2$ fois supérieure à la concentration de l'ion permanganate.

[0015] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, la solution de sel de manganèse est une ou plusieurs solutions de sulfate de manganèse, de chlorure de manganèse et de nitrate de manganèse ; de préférence, la concentration d'ions de manganèse dans la solution de sel de manganèse est de 0,1 à 2,0 mol/L.

[0016] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, la solution alcaline de permanganate de potassium est ajoutée en flux continu ; de préférence, la température de la réaction est comprise entre 40 et 90°C.

25 [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, la source de sodium est un ou plusieurs des éléments suivants : carbonate de sodium, oxalate de sodium, acétate de sodium, hydroxyde de sodium et peroxyde de sodium.

[0018] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, le rapport molaire entre l'atome de sodium dans la source de sodium et l'atome de manganèse dans le matériau solide est de $x : 1, 0 < x \leq 1$.

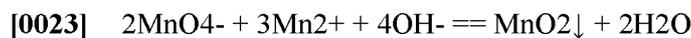
30 [0019] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, la température du frittage est comprise entre 700 et 1120 °C ; de préférence, la durée du frittage est comprise entre 12 et 24 heures.

[0020] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, les avantages sont

au moins les suivants :

[0021] 1. Dopé au tungstène ou au molybdène, le matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche de la présente invention améliore la structure du squelette du matériau, inhibe le changement de phase du matériau pendant la charge et la décharge, et peut améliorer de manière significative la capacité spécifique, la performance du cycle et la capacité de débit du matériau ;

[0022] 2. Dans la présente invention, en ajoutant une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à un matériau d'élément M à une solution de sel de manganèse, un matériau MnO₂ de type λ dopé au molybdène ou au tungstène est préparé, et l'équation de réaction est la suivante :



[0025] Il est facile de préparer un matériau d'électrode positive à base de manganite de sodium en couches en frittant ce matériau avec une source de sodium.

[0026] 3. Dans la présente invention, le matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion est préparé en deux étapes. Tout d'abord, une matrice de matériau précurseur en dioxyde de manganèse est préparée en faisant réagir le permanganate de potassium avec un sel de manganèse. Au cours du processus de préparation, un élément dopant, le molybdène ou le tungstène, réagit avec l'ion manganèse et le permanganate de potassium pour obtenir une coprécipitation, garantissant l'homogénéité de l'élément dopant du matériau et réalisant un mélange atomique entre les éléments. L'introduction de l'élément dopant stabilise davantage la structure interne, ce qui permet de surmonter les problèmes de dopage inégal des éléments et d'effondrement facile du réseau cristallin pendant le frittage en phase solide dans l'art antérieur, et d'améliorer davantage la capacité spécifique, la performance du cycle et la capacité de débit du matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0027] La présente invention sera décrite plus en détail à l'aide des dessins et des modes de réalisation qui l'accompagnent, dans lesquels :

[0028] La figure 1 est une image au microscope électronique à balayage (MEB) du matériau d'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche de l'exemple 1 de la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0029] Ci-après, le concept de la présente invention et les effets techniques produits par celle-ci seront décrits clairement et complètement en liaison avec les modes de réalisation, de manière à comprendre pleinement le but, les caractéristiques et les effets de la présente invention. Il est évident que les modes de réalisation décrits ne représentent qu'une partie des modes de réalisation de la présente invention, et non la totalité. Tous les autres modes de réalisation obtenus par les personnes compétentes en la matière sur la base des modes de réalisation de la présente invention sans aucun travail de création entrent dans le cadre de cette dernière.

10 [0030] Exemple 1

[0031] Dans cet exemple, un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche dont la formule chimique est $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_{1.99}(\text{MoO}_4)_{0.01}$ a été préparé selon le processus spécifique suivant :

15 [0032] (1) Une solution de sulfate de manganèse d'une concentration de 0,1 mol/L et une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à du molybdate de sodium ont été préparées. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de l'ion permanganate était de 0,1 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde était le double de la concentration de l'ion permanganate. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de molybdène était de 0,025 fois la concentration de l'ion permanganate ;

20 [0033] (2) La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au molybdate de sodium a été ajoutée à la solution de sel de manganèse. La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au molybdate de sodium a été ajoutée en flux continu, et la température du système de réaction a été contrôlée à 50°C. Une fois la réaction terminée, une séparation solide-liquide a été effectuée pour obtenir un matériau solide ;

30 [0034] (3) Après avoir été lavé et séché, le matériau solide a été mélangé avec du carbonate de sodium dans un rapport molaire de 0,44 : 1 entre les atomes de sodium et les atomes de manganèse, maintenu à 1100°C pendant 24 heures, puis rapidement retiré et refroidi après la fin de la réaction pour obtenir un matériau d'électrode positive pour une batterie sodium-ion en couche.

[0035] La figure 1 est une image MEB du matériau de l'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche de cet exemple. La figure montre que le matériau de l'électrode positive de la batterie sodium-ion a la forme d'une bande.

[0036] Le matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche préparé dans cet exemple a été assemblé dans une demi-cellule sodium-ion, qui avait une plage de tension de 2,0-3,8 V à un taux de 0,8 C, une capacité spécifique initiale allant jusqu'à 138,4 mAh/g, une capacité spécifique de 135,1 mAh/g après 100 cycles de charge et de décharge, et un taux de rétention de la capacité de 97,61 %.

[0037] Exemple 2

[0038] Dans cet exemple, un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche dont la formule chimique est $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_{1.9}(\text{WO}_4)_{0.1}$ a été préparé selon le processus spécifique suivant :

[0039] (1) Une solution de sulfate de manganèse d'une concentration de 0,1 mol/L et une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à du tungstate de sodium ont été préparées. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de l'ion permanganate était de 0,2 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde était le double de la concentration de l'ion permanganate. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration du tungstène était de 0,25 fois la concentration de l'ion permanganate ;

[0040] (2) La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate de sodium a été ajoutée à la solution de sel de manganèse. La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate de sodium a été ajoutée en flux continu, et la température du système de réaction a été contrôlée à 80°C. Une fois la réaction terminée, une séparation solide-liquide a été effectuée pour obtenir un matériau solide ;

[0041] (3) Après avoir été lavé et séché, le matériau solide a été mélangé avec de l'oxalate de sodium dans un rapport molaire de 0,67 :1 entre les atomes de sodium et les atomes de manganèse, maintenu à 800°C pendant 14 heures, puis rapidement retiré et refroidi après la fin de la réaction pour obtenir un matériau d'électrode positive pour une batterie sodium-ion en couche.

[0042] Le matériau d'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche préparée dans cet exemple a été assemblé dans une demi-cellule sodium-ion, qui avait une plage de tension de 2,0-3,8 V à un taux de 0,5 C, une capacité spécifique initiale allant jusqu'à 145,1 mAh/g, une capacité spécifique de 115,3 mAh/g après 300 cycles de charge et de décharge, et un taux de rétention de la capacité de 79,46 %.

[0043] Exemple 3

[0044] Dans cet exemple, un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en

couche dont la formule chimique est $\text{Na}_{0.74}\text{MnO}_{1.8}(\text{WO}_4)_{0.2}$ a été préparé selon le processus spécifique suivant :

5 [0045] (1) Une solution de sulfate de manganèse d'une concentration de 2.0 mol/L et une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à du tungstate de potassium ont été préparées. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de l'ion permanganate était de 0,3 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde était le double de la concentration de l'ion permanganate. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration du tungstène était de 0,5 fois la concentration de l'ion permanganate ;

10 [0046] (2) La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate de potassium a été ajoutée à la solution de sel de manganèse. La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate de potassium a été ajoutée en flux continu, et la température du système de réaction a été contrôlée à 70°C. Une fois la réaction terminée, une séparation solide-liquide a été effectuée pour obtenir un matériau
15 solide ;

[0047] (3) Après avoir été lavé et séché, le matériau solide a été mélangé avec de l'acétate de sodium dans un rapport molaire de 0,74 :1 entre les atomes de sodium et les atomes de manganèse, maintenu à 200°C pendant 20 heures, puis rapidement retiré et refroidi après la fin de la réaction pour obtenir un matériau d'électrode positive pour une
20 batterie sodium-ion en couche.

[0048] Le matériau d'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche préparée dans cet exemple a été assemblé dans une demi-cellule sodium-ion, qui avait une plage de tension de 2,0-3,8 V à un taux de 0,5 C, une capacité spécifique initiale allant jusqu'à 148,1 mAh/g, une capacité spécifique de 119,9 mAh/g après 300 cycles de charge et de
25 décharge, et un taux de rétention de la capacité de 80,74 %.

[0049] Exemple 4

[0050] Dans cet exemple, un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche dont la formule chimique est $\text{NaMnO}_{1.8}(\text{MoO}_4)_{0.2}$ a été préparé selon le processus spécifique suivant :

30 [0051] (1) Une solution de sulfate de manganèse d'une concentration de 0,3 mol/L et une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à du molybdate de potassium ont été préparées. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de l'ion permanganate était de 0,2 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde était le double de la concentration de l'ion permanganate. Dans la solution

alcaline de permanganate de potassium, la concentration du molybdène était de 0,5 fois la concentration de l'ion permanganate ;

5 [0052] (2) La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au molybdate de potassium a été ajoutée à la solution de sel de manganèse. La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au molybdate de potassium a été ajoutée en flux continu, et la température du système de réaction a été contrôlée à 90°C. Une fois la réaction terminée, une séparation solide-liquide a été effectuée pour obtenir un matériau solide ;

10 [0053] (3) Après avoir été lavé et séché, le matériau solide a été mélangé avec de l'acétate de sodium dans un rapport molaire de 1:1 entre les atomes de sodium et les atomes de manganèse, maintenu à 1000°C pendant 22 heures, puis rapidement retiré et refroidi après la fin de la réaction pour obtenir un matériau d'électrode positive pour une batterie sodium-ion en couche.

15 [0054] Le matériau d'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche préparée dans cet exemple a été assemblé dans une demi-cellule sodium-ion, qui avait une plage de tension de 2,0-3,8 V à un taux de 0,8 C, une capacité spécifique initiale allant jusqu'à 148,1 mAh/g, une capacité spécifique de 136,3 mAh/g après 100 cycles de charge et de décharge, et un taux de rétention de la capacité de 91,85 %.

[0055] Exemple 5

20 [0056] Dans cet exemple, un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche dont la formule chimique est $\text{Na}_{0.5}\text{MnO}_{1.9}(\text{WO}_4)_{0.1}$ a été préparé selon le processus spécifique suivant :

25 [0057] (1) Une solution de nitrate de manganèse d'une concentration de 1,5 mol/L et une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à du tungstate d'ammonium ont été préparées. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de l'ion permanganate était de 0,1-0,4 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde était le double de la concentration de l'ion permanganate. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration du tungstène était de 0,25 fois la concentration de l'ion permanganate ;

30 [0058] (2) La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate d'ammonium a été ajoutée à la solution de sel de manganèse. La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate d'ammonium a été ajoutée en flux continu, et la température du système de réaction a été contrôlée à 40°C. Une fois la réaction terminée, une séparation solide-liquide a été effectuée pour obtenir un matériau

solide ;

[0059] (3) Après avoir été lavé et séché, le matériau solide a été mélangé avec du peroxyde de sodium dans un rapport molaire de 0,5 :1 entre les atomes de sodium et les atomes de manganèse, maintenu à 750°C pendant 18 heures, puis rapidement retiré et refroidi après la fin de la réaction pour obtenir un matériau d'électrode positive pour une batterie sodium-ion en couche.

[0060] Le matériau d'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche préparée dans cet exemple a été assemblé dans une demi-cellule sodium-ion, qui avait une plage de tension de 2,0-3,8 V à un taux de 0,8 C, une capacité spécifique initiale allant jusqu'à 142,8 mAh/g, une capacité spécifique de 139,4 mAh/g après 100 cycles de charge et de décharge, et un taux de rétention de la capacité de 97,62 %.

[0061] Exemple 6

[0062] Dans cet exemple, un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche dont la formule chimique est $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_{1.8}(\text{WO}_4 \cdot \text{MoO}_4)_{0.2}$ a été préparé selon le processus spécifique suivant :

[0063] (1) Une solution de chlorure de manganèse d'une concentration de 0,5 mol/L et une solution alcaline de permanganate de potassium mélangée à du tungstate de potassium et du molybdate de potassium ont été préparées. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration de l'ion permanganate était de 0,2 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde était le double de la concentration de l'ion permanganate. Dans la solution alcaline de permanganate de potassium, la concentration totale de tungstène et de molybdène était 0,5 fois supérieure à la concentration de l'ion permanganate, et le rapport molaire entre le tungstène et le molybdène était de 1 :1;

[0064] (2) La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate de potassium et le molybdate de potassium a été ajoutée à la solution de sel de manganèse. La solution alcaline de permanganate de potassium mélangée au tungstate de potassium a été ajoutée en flux continu, et la température du système de réaction a été contrôlée à 60°C. Une fois la réaction terminée, une séparation solide-liquide a été effectuée pour obtenir un matériau solide ;

[0065] (3) Après avoir été lavé et séché, le matériau solide a été mélangé avec de l'oxalate de sodium dans un rapport molaire de 0,67 :1 entre les atomes de sodium et les atomes de manganèse, maintenu à 800°C pendant 18 heures, puis rapidement retiré et refroidi après la fin de la réaction pour obtenir un matériau d'électrode positive pour une batterie sodium-ion en couche.

[0066] Le matériau d'électrode positive pour la batterie sodium-ion en couche préparée dans cet exemple a été assemblé dans une demi-cellule sodium-ion, qui avait une plage de tension de 2,0-3,8 V à un taux de 0,5 C, une capacité spécifique initiale allant jusqu'à 146,7 mAh/g, une capacité spécifique de 139,4 mAh/g après 300 cycles de charge et de
5 décharge, et un taux de rétention de la capacité de 80,85 %.

[0067] Les modes de réalisation de la présente invention sont décrits en détail ci-dessus en référence aux dessins qui l'accompagnent, mais la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation susmentionnés, et diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de son objectif, dans le cadre des connaissances possédées par les personnes
10 ayant des aptitudes ordinaires dans l'art. En outre, les modes de réalisation de la présente invention et leurs caractéristiques peuvent être combinés entre eux, à condition qu'il n'y ait pas de conflit.

REVENDICATIONS

1. Un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couches possède une formule chimique de $\text{Na}_x\text{MnO}_{2-a}(\text{MO}_4)_a$, dans laquelle $0 < x \leq 1$, $0,01 \leq a \leq 0,2$, et M est l'un ou les deux W et Mo.
2. Un procédé de préparation du matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couches, comprenant les étapes suivantes :
- Étape 1 : préparation d'une solution de sel de manganèse et d'une solution alcaline de permanganate de potassium mélangées à un matériau de l'élément M, le matériau de l'élément M étant le molybdate ou le tungstate, ou les deux;
- Étape 2 : ajouter la solution alcaline de permanganate de potassium à la solution de sel de manganèse, et effectuer une séparation solide-liquide après la fin de la réaction pour obtenir un matériau solide;
- Étape 3 : après lavage et séchage du matériau solide, mélanger le matériau solide avec une source de sodium, puis fritter pour obtenir un matériau d'électrode positive pour batterie sodium-ion en couche.
3. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 1, le molybdate est choisi parmi un ou plusieurs molybdates d'ammonium, sodium et potassium ; et le tungstate est choisi parmi un ou plusieurs tungstate d'ammonium, sodium et potassium.
4. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 1, la concentration de l'élément M dans la solution alcaline de permanganate de potassium est de 0,025 à 0,5 fois la concentration de l'ion permanganate.
5. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 1, la concentration de l'ion permanganate dans la solution alcaline de permanganate de potassium est de 0,1-0,4 mol/L, et la concentration de l'ion hydroxyde est $2 \pm 0,2$ fois supérieure à la concentration de l'ion permanganate.
6. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 1, la solution de sel de manganèse est une ou plusieurs solutions de sulfate de manganèse, de chlorure de manganèse et de nitrate de manganèse ; de préférence, la concentration d'ions de manganèse dans la solution de sel de manganèse est de 0,1 à 2,0 mol/L.
7. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 2, la solution alcaline de permanganate de potassium est ajoutée en flux continu ; de préférence, la température de la réaction est comprise entre 40 et 90°C.
8. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 3, la source de sodium est un ou plusieurs des éléments suivants : carbonate de sodium, oxalate de sodium, acétate de sodium, hydroxyde de sodium et peroxyde de sodium.

9. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 3, le rapport molaire entre l'atome de sodium dans la source de sodium et l'atome de manganèse dans le matériau solide est de x : $1, 0 < x \leq 1$.

5

10. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape 3, la température du frittage est comprise entre 700 et 1120 °C ; de préférence, la durée du frittage est comprise entre 12 et 24 heures.

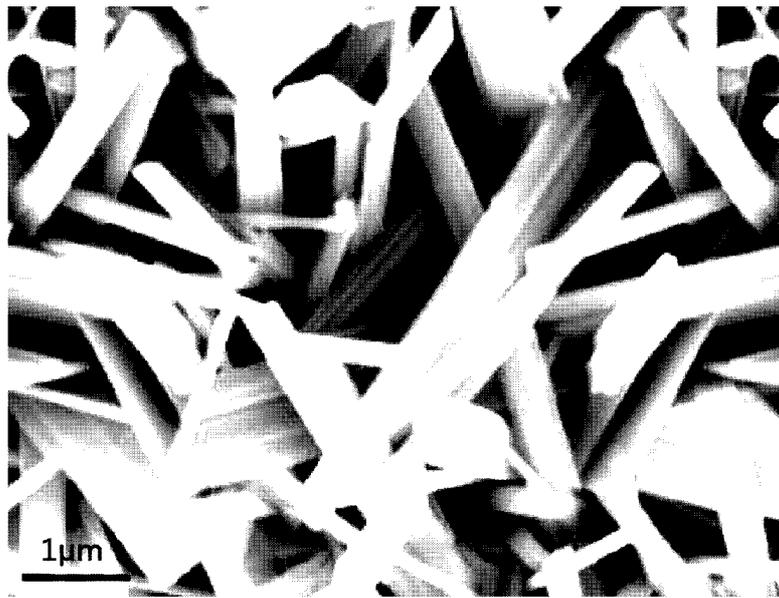


FIG. 1

**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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 61738	Date de dépôt : 29/04/2022
	Date d'entrée en phase nationale : 08/08/2023
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. ; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date de priorité: 15/09/2021
Intitulé de l'invention : MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE STRATIFIÉ POUR BATTERIE AU SODIUM-ION ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION	
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 http://worldwide.espacenet.com , 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: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 05/08/2024
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
10 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H 01M 4/36

CPC : C01G 45/006, C01G 45/1228, H01M 10/0525, H01M 10/054, H01M 2004/028, H01M 4/364

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	JP2013175311A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY ET AL.) 05 September 2013 (2013-09-05) revendications 1-19, paragraphes [0031]-[0118], & figures 1-8	1-10
Y	KR102130528B1 (A) • 2020-07-06, Sejong University Industrial Cooperation Center Paragraphe [0087]	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 : JP2013175311A

D2 : KR102130528B1

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-10. Ainsi l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue (revendications 1-19, paragraphes [0031]-[0118], et figures 1-8) : un matériau d'électrode positive de batterie secondaire au sodium, représenté par $\text{NaA}(\text{MnBM1CM2E})\text{OD}$, dans lequel, dans la formule de composition 2, le nombre A d'atomes Na est de 0.7-1.2, le nombre B d'atomes Mn est de 0.4-0.6, le nombre E d'atomes M2 est de 0.01-0.1, la somme du nombre B d'atomes Mn, du nombre C d'atomes M1 et du nombre E d'atomes M2 est de 0.7-1,0, le nombre D d'atomes O est de 1,8-2,2, M1 est un ou plusieurs choisis parmi Fe, Co, Ni, Nb, et Mo, et M2 est un ou plusieurs choisis parmi Ti, V, Cr, Zr, et W.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que : le matériau d'électrode positive est en couche, et la formule chimique est $\text{Na}_x\text{MnO}_2\text{-a}(\text{MO}_4)_a$, dans lequel, $0 < x \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.2$, M est l'un ou les deux W et Mo.

Le problème technique à résoudre par la revendication 1 est d'améliorer la stabilité structurelle, c'est-à-dire la performance du cycle électrochimique.

Le document D2 divulgue ([0087]) une poudre de $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ revêtu de Na_2MoO_4 , ce qui permet d'avoir un matériau comprenant du Na, MnO et du MoO_4 avec des proportions massiques que l'homme du métier peut ajuster selon le cas pour arriver à l'objet de la revendication 1 sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à 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.