

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 62914 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 32/05; H01M 4/583; H01M 4/583; H01M 10/054**
- (43) Date de publication : **31.05.2024**

- 
- (21) N° Dépôt : **62914**
- (22) Date de Dépôt : **11.11.2022**
- (30) Données de Priorité : **15.03.2022 CN 202210253128.3**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/131441 11.11.2022**
- (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) : **RUAN, Dingshan ; MAO, Linlin ; LI, Changdong ; ZHENG, Shuang**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET D'UTILISATION D'UN MATÉRIAU CARBONÉ D'ÉLECTRODE NÉGATIVE DUR**

- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation et d'utilisation d'un matériau carboné d'électrode négative dur. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes consistant à : soumettre de l'amidon à un premier frittage, puis le broyer, introduire de l'air et de l'azote, et effectuer un deuxième frittage pour obtenir des particules de bloc dur poreuses ; et soumettre les particules de bloc dur poreuses à un troisième frittage, chauffer en continu celles-ci, et effectuer un quatrième frittage pour obtenir le matériau carboné d'électrode négative dur. Le matériau carboné d'électrode négative dur préparé présente une capacité réversible non inférieure à 330 mAh/g, et une excellente stabilité de cyclage et une excellente efficacité coulombique initiale.

- أ -

(طريقة تحضير مادة أنود صلبة من الكربون واستخدامها)

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بالكشف عن المجال التقني لمواد بطاريات أيون الصوديوم، ويكشف عن طريقة تحضير مادة أنود صلبة من الكربون واستخدامها. تتضمن طريقة التحضير الخطوات التالية: إجراء تلييد أول على النشا، وسحقه، وإدخال الهواء والنيروجين للتلييد الثانوي للحصول على حبيبات بكتلة صلبة مسامية؛ وإجراء تلييد ثالث على الحبيبات ذات الكتلة الصلبة المسامية، ومن ثم التسخين على نحو مستمر لإجراء تلييد رابع للحصول على مادة أنود صلبة من الكربون. تتمتع مادة الأنود الصلبة من الكربون التي تم تحضيرها من خلال الكشف بسعة عكسية لا تقل عن 330 مللي أمبير ساعة/جرام، ودرجة ثبات ممتازة للدورات وكفاءة كولوم أولية.

(سيتم نشره مع الشكل 1)

(طريقة تحضير مادة أنود صلبة من الكربون واستخدامها)

الوصف الكامل

المجال التقني:

ينتمي الكشف الحالي إلى المجال التقني لمواد بطاريات أيون الصوديوم، ويتعلق بشكل خاص بطريقة تحضير مادة أنود صلبة من الكربون واستخدامها. 5

الخلفية التقنية:

مع انتشار مركبات الطاقة الجديدة، زاد استهلاك بطاريات أيون الليثيوم بشكل حاد. وبناء على ذلك، فإن النيكل والكوبالت والمنغنيز، التي تعتبر موارد مهمة في بطاريات الليثيوم، غير متوفرة بالقدر الكاف تدريجيًا، وترتفع أسعارها تدريجيًا. من أجل تخفيف ضغط تعدين الموارد المعدنية، جذبت بطاريات أيونات الصوديوم ذات آليات الشحن والتفريغ المماثلة لبطاريات الليثيوم انتباه الناس مرة أخرى. يتم توزيع أملاح الصوديوم في جميع أنحاء العالم، والتي يمكن أن تخفف بشكل فعال الضغط الناجم عن نقص موارد النيكل والكوبالت والمنغنيز. ومع ذلك، فإن أنود الجرافيت المستخدم عادة في بطاريات أيونات الليثيوم، يكون غير مناسب لبطاريات أيونات الصوديوم، لأن قطر أيونات الصوديوم يكون أكبر من قطر أيونات الليثيوم، مما يجعل من المستحيل إزالة التداخل بين طبقات الجرافيت. بالإضافة إلى ذلك، لا يمكن لأيونات الصوديوم أن تشكل بنية طور مستقرة مع الجرافيت. تمت أيضًا دراسة مواد الأنود الأخرى لبطاريات أيونات الصوديوم في نفس الوقت، بما في ذلك الكربون الصلب المعالج بالجرافيت والسبائك والأكاسيد والمركبات العضوية. ومع ذلك، في الوقت الحاضر، سيكون لمعظم مواد الأنود توسع كبير في الحجم في عملية إقحام أيونات الصوديوم، مما يؤدي إلى اضمحلال القدرة بشكل لا رجعة فيه.

الكشف عن الاختراع:

20

يهدف الكشف الحالي إلى حل مشكلة واحدة على الأقل من المشكلات الفنية المذكورة أعلاه في التقنية السابقة. لذلك، يوفر الكشف الحالي طريقة تحضير مادة أنود كربونية صلبة واستخدامها. حيث تتمتع مادة الأنود الكربونية الصلبة المحضرة بطريقة التحضير بسعة عكسية لا تقل عن 350 مللي أمبير ساعة/جرام، ودرجة ثبات ممتازة للدورات وكفاءة كولوم أولية.

5 من أجل تحقيق الهدف أعلاه، يتم استخدام الحلول التقنية التالية في الكشف الحالي.

تتضمن طريقة تحضير مادة الأنود الكربونية الصلبة الخطوات التالية:

(1) إجراء تلييد أول على النشا، وسحق، وإدخال الهواء والنيروجين للتلييد الثانوي للحصول على حبيبات بكتلة صلبة مسامية؛ و

(2) إجراء التلييد الثالث على حبيبات ذات الكتلة الصلبة المسامية، ومن ثم التسخين بشكل

10 مستمر لإجراء التلييد الرابع للحصول على مادة أنود صلبة من الكربون.

بالنسبة لخطوة إدخال الهواء والنيروجين للتلييد الثانوي: يكون تركيز الأوكسجين في الهواء حوالي 20.7%، وبعد ضغطه بضاغط الهواء يكون تركيز الأوكسجين حوالي 16%. في الكشف الحالي،

يتم إدخال النيروجين والهواء في نفس الوقت لتخفيف تركيز الأوكسجين في الهواء، بحيث يمكن التحكم في تركيز الأوكسجين. يكون التحكم في تركيز الأوكسجين في نطاق مناسب، من ناحية،

15 يتم تحسين مشكلة السلامة في عملية التلييد، ومن ناحية أخرى، يتم إدخال جزيئات الأوكسجين

لجعل جزيئات الأوكسجين تتفاعل بشكل كامل. يتفاعل جزء من جزيئات الأوكسجين مع الكربون لتكوين مجموعات وظيفية تحتوي على الأوكسجين كمواقع نشطة، بينما يتفاعل جزء آخر من

جزيئات الأوكسجين مع جزء من الكربون لتكوين أحادي أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون، مما يؤدي إلى تكوين المسام على السطح وعلى المادة من الداخل. تساهم المسام في تخزين أيونات

20 الصوديوم وبالتالي تحسين الأداء الكهروكيميائي للمادة.

على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يكون النشا مكون واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من نشا الذرة، أو نشا بقول المونج، أو نشا البطاطس، أو نشا القمح، أو نشا التابيوكا، أو نشا جذر اللوتس.

على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يتم إجراء التلييد الأول في جوّ من غاز النتروجين.

5 على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يتم إجراء التلييد الأول عند درجة حرارة من 180 درجة مئوية إلى 240 درجة مئوية، ويستمر التلييد الأول لمدة تتراوح من 8 ساعات إلى 48 ساعة.

يتم إجراء التلييد الأول في جوّ من غاز النتروجين لجعل الروابط الهيدروجينية بين سلاسل الجلوكوز في النشا مكسورة لتوليد روابط الأثير وتسبب التفاعل بالارتباط التصالي، مما يجعل البنية الكيميائية للمواد الصلبة القاسية مستقرة، ولا يتم تحليلها حرارياً وتمديدها عند درجة حرارة عالية.

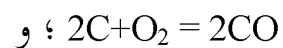
10 على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يتراوح محتوى حجم الأكسجين في التلييد الثانوي من 4% إلى 10%.

على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يتم إجراء التلييد الثانوي عند درجة حرارة تتراوح من 200 درجة مئوية إلى 250 درجة مئوية، ويستمر التلييد الثانوي لمدة من 3 ساعات إلى 12 ساعة.

15 على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يتراوح محتوى حجم الأكسجين في التلييد الثانوي من 4% إلى 10%.

على نحو مفضل، في الخطوة (1)، يتم إجراء التلييد الثانوي عند درجة حرارة تتراوح من 200 درجة مئوية إلى 250 درجة مئوية، ويستمر التلييد الثانوي لمدة من 3 ساعات إلى 12 ساعة.

يتم إجراء التلييد الثانوي في ظل وجود الأكسجين:



وفي عملية التليد الثانوية تتفاعل جزيئات الأكسجين بشكل كامل مع المادة لتشكيل المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين كالمواقع النشطة، وفي نفس الوقت يتفاعل الأكسجين مع بعض الكربون لتكوين أحادي أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون مما يؤدي إلى تكوين المسام الموجودة على سطح المادة وداخلها. حيث تساهم المسام في تخزين أيونات الصوديوم وبالتالي تحسين الأداء الكهروكيميائي للمادة. 5

على نحو مفضل، في الخطوة (2)، قبل التليد الثالث، تشتمل الطريقة أيضًا على خطوة سحق الحبيبات ذات الكتلة الصلبة المسامية إلى حبيبات ذات حجم للجسيم Dv50 يتراوح من 5 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر.

على نحو مفضل، في الخطوة (2)، يتم إجراء التليد الثالث عند درجة حرارة من 400 درجة مئوية إلى 500 درجة مئوية، ويستمر التليد الثالث لمدة تتراوح من ساعتين إلى 4 ساعات. 10

على نحو مفضل، في الخطوة (2)، يتم إجراء التليد الثالث في جوٍّ من غاز النتروجين. في عملية التليد الثالثة، يتم تحويل المواد الصلبة المسامية الصلبة إلى مركبات حلقة عطرية.

على نحو مفضل، في الخطوة (2)، يتم إجراء التليد الرابع عند درجة حرارة من 1200 درجة مئوية إلى 1400 درجة مئوية، ويستمر التليد الرابع لمدة تتراوح من ساعتين إلى 4 ساعات.

على نحو مفضل، في الخطوة (2)، يتم إجراء التليد الرابع في جوٍّ من غاز النتروجين. 15

في عملية التليد الرابعة، يمكن إزالة المجموعة الوظيفية المحتوية على الأكسجين والماء المرتبط بمادة الكربون الصلبة، بحيث يمكن إعادة ترتيب البنية بشكل أكبر، ويمكن تقليل قطر ومساحة السطح النوعية للمسام الناتجة عن تليد منخفض الأكسجين. قد تؤدي المسام الزائدة ومساحة السطح النوعية إلى المزيد من الأغشية الرقيقة بالطور البيني للإلكتروليت الصلب SEI وبالتالي تقليل كفاءة الكولوم الأولية. 20

على نحو مفضل، في الخطوة (2)، تحتوي مادة أنود الكربون الصلبة على حجم للجسيم Dv50 يتراوح من 4 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر، و Dv90 من 9 ميكرو متر إلى 12 ميكرو متر. مادة أنود كربونية صلبة، يتم تحضيرها بالطريقة المذكورة أعلاه، ولها سعة عكسية لا تقل عن 330 مللي أمبير ساعة/جرام.

5 على نحو مفضل، يكون المكون الرئيسي لمادة أنود صلبة من الكربون هو الكربون C، وهو أحد أنواع الكربون اللا بلوري، ولكن من الصعب أن يتم معالجته بالجرافيت عند درجة حرارة عالية فوق 2500 درجة مئوية. تكون مورفولوجيا مادة الأنود الصلبة من الكربون عبارة عن كتلة حبيبية لها حافة ملساء.

على نحو مفضل، يكون لمادة أنود الكربون الصلبة مساحة سطح نوعية تبلغ 0.8 م<sup>2</sup>/جم إلى 1.2 م<sup>2</sup>/جم، وحجم للجسيم Dv50 من 4 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر، وحجم للجسيم Dv90 من 9 ميكرو متر إلى 12 ميكرو متر.

تشتمل بطارية أيون الصوديوم على مادة أنود صلبة من الكربون تم تحضيرها من خلال طريقة التحضير أعلاه.

على نحو مفضل، تشتمل بطارية أيون الصوديوم أيضاً على كربوكسي ميثيل سيليلوز الصوديوم، وعامل موصل ومادة رابطة.

على نحو مفضل أيضاً، يكون العامل الموصل هو الأستيلين الأسود.

على نحو مفضل أيضاً، تكون المادة الرابطة عبارة عن ثنائي فلوريد متعدد الفينيلين.

بالمقارنة مع التقنية السابقة، فإن للكشف الحالي التأثيرات المفيدة التالية.

(1) وفقاً للكشف الحالي، يتم استخدام النشا كمادة خام لمادة الأنود الكربونية الصلبة، وبعد

20 أربع مرات من التلييد، يتم كسر الروابط الهيدروجينية بين سلاسل الجلوكوز في النشا لتوليد روابط

الأثير وإحداث تفاعل بالارتباط التصالي. ومن ثم، يتم إجراء التلييد الثانوي في جو يحتوي على

الأكسجين، حيث تتفاعل جزيئات الأكسجين بشكل كامل مع المادة لتشكيل المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين كمواقع نشطة، وفي نفس الوقت، يتفاعل الأكسجين مع بعض الكربون لتكوين أحادي أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون، مما يؤدي إلى تكوين المسام على سطح المادة ودخلها. تساهم المسام في تخزين أيونات الصوديوم وبالتالي تحسين الأداء الكهروكيميائي للمادة. ومن ثم، يتم الاستمرار في عملية التليد الثالثة لجعل المواد الصلبة المسامية الصلبة مركبات حلقيه عطرية. أخيراً، في عملية التليد الرابعة، تتم إزالة المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين والمياه المرتبطة بمواد الكربون الصلبة، بحيث يتم أيضاً إعادة ترتيب البنية، ويتم تخفيض القطر ومساحة السطح النوعية للمسام الناتجة عن التليد منخفض الأكسجين، وتحسين كفاءة الكولوم الأولية. تتمتع مادة الأنود الصلبة من الكربون المحضرة بواسطة الكشف الحالي بسعة عكسية لا تقل عن 330 مللي أمبير ساعة/جم، وكفاءة كولوم أولية لا تقل عن 88%.

(2) يمكن لطريقة التليد متعددة المراحل بالكشف الحالي أن تقوم بإعداد مواد كربونية صلبة عالية الأداء، وتتميز طريقة التخليق بالكشف الحالي بأنها بسيطة وسهلة التشغيل. وتكون المادة الخام هي النشا، وهو مصدر واسع النطاق وأرخص من المواد الخام من السكر والسليولوز المستخدمة عادة في الوقت الحاضر.

### 15 وصف مختصر للأشكال

يمثل الشكل 1 رسم بياني بمجهر إلكتروني ماسح لمادة الأنود الصلبة من الكربون المحضرة في المثال 1 من الكشف الحالي؛

يمثل الشكل 2 رسم بياني لتوزيع الفتحة بمادة الأنود الصلبة من الكربون المحضرة في المثال 1 من الكشف الحالي؛

20 يمثل الشكل 3 رسم بياني بجيود الأشعة السينية لمادة الأنود الصلبة من الكربون المحضرة في المثال 1 من الكشف الحالي؛ و



يمثل الشكل 4 منحى الشحن والتفريغ لمادة الأنود الصلبة من الكربون في المثال 2 من الكشف الحالي.

### الوصف التفصيلي

سيتم وصف المفاهيم والتأثيرات التقنية الناتجة عن الكشف الحالي بشكل واضح وكامل بالتزامن مع النماذج والرسومات المصاحبة وذلك لفهم أهداف وسمات وتأثيرات الكشف الحالي بشكل كافٍ. 5 ومن الواضح أن النماذج الموصوفة هي مجرد نماذج الكشف الحالي، وليس جميع النماذج. يجب أن تقع جميع النماذج الأخرى التي حصل عليها الأشخاص المتمرسون في المجال دون بذل أي جهد إبداعي ضمن نطاق الحماية بالكشف الحالي.

### مثال 1

تشتمل طريقة تحضير مادة الأنود الصلبة من الكربون في هذا المثال على الخطوات التالية. 10

(1) وزن 500 جرام من نشا الذرة، ووضع نشا الذرة في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 220 درجة مئوية تحت جو من غاز النيتروجين للتليد الأول لمدة 8 ساعات لإحداث تفاعل بالارتباط التصالي والحصول على مواد صلبة قاسية؛

(2) سحق المواد الصلبة القاسية، ووضع المواد الصلبة القاسية في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 205 درجة مئوية يتم إدخاله مع النيتروجين والهواء المضغوط للتليد الثانوي لمدة 12 ساعة، 15 والحفاظ على محتوى الأكسجين في الفرن بنسبة 5% للحصول على حبيبات سوداء مسامية؛ و

(3) سحق الحبيبات السوداء المسامية إلى مساحيق بحجم للجسيم Dv50 من 5 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر، ووضع المساحيق في جو من غاز النيتروجين للتليد الثالث عند 400 درجة مئوية لمدة ساعتين أولاً، ومن ثم التسخين حتى 1400 درجة مئوية للتليد الرابع لمدة ساعتين للحصول 20 على مادة الأنود الصلبة من الكربون.

في مادة الأنود الصلبة من الكربون في المثال 1، تمت إذابة كربوكسي ميثيل سليولوز الصوديوم، وعامل موصل من الأسيتيلين الأسود ومادة رابطة من PVDF (ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين) في ماء منزوع الأيونات بنسبة كتلة 95:2:1:2 لتحضير ملاط. ومن ثم تم بعد ذلك طلاء الملاط على رقائق نحاسية للحصول على لوحة قطب كهربائي، وبعد ذلك تم تخفيف لوحة القطب الكهربائي في خزانة تخفيف عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. وأخيراً، تم تجميع بطارية دائرية الشكل في صندوق قفازات مملوء بجو من غاز الأرجون. تم تحضير الإلكتروليت المستخدم عن طريق إذابة  $\text{NaClO}_4$  في كربونات الإيثيلين وكربونات البروبيلين بنسبة حجم 1:1، وتم استخدام رقائق فلز الصوديوم كقطب كهربائي عكسي وقطب كهربائي مرجعي.

الشكل 1 هو رسم بياني بمجهر إلكتروني ماسح لمادة الأنود الصلبة من الكربون بالمثال 1. ويمكن أن يتضح من الشكل أن مورفولوجيا المادة كانت عبارة عن كتلة حبيبية ذات حافة ملساء. 10

الشكل 2 هو رسم بياني لتوزيع الفتحة بمادة الأنود الصلبة من الكربون المحضرة في المثال 1. ويمكن ان يتضح من الشكل أن عرض المسام في المادة يتركز تحت 3 نانومتر.

الشكل 3 هو رسم بياني بجيود الأشعة السينية لمادة الأنود الصلبة من الكربون المحضرة في المثال 1. ويمكن أن يتضح من الشكل أن ذروة الحيود (002) لها عرض نصف ذروة أكبر وزاوية أصغر، مما يشير إلى أن درجة الاضطراب في المادة كانت أعلى، وكان التباعد بين الطبقات أكبر. 15

## مثال 2

تشتمل طريقة تحضير مادة الأنود الصلبة من الكربون في هذا المثال على الخطوات التالية.

(1) وزن 500 جرام من نشا الذرة، ووضع نشا الذرة في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 220 درجة مئوية تحت جو من غاز النيتروجين للتليد الأول لمدة 8 ساعات لإحداث تفاعل بالارتباط التصالي والحصول على مواد صلبة قاسية؛ 20

(2) سحق المواد الصلبة القاسية، ووضع المواد الصلبة القاسية في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 205 درجة مئوية يتم إدخاله مع النيتروجين والهواء المضغوط للتليد الثانوي لمدة 12 ساعة، والحفاظ على محتوى الأكسجين في الفرن بنسبة 7% للحصول على حبيبات سوداء مسامية؛ و

(3) سحق الحبيبات السوداء المسامية إلى مساحيق بحجم للجسيم Dv50 من 5 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر، ووضع المساحيق في جو من غاز النيتروجين للتليد الثالث عند 400 درجة مئوية لمدة ساعتين أولاً، ومن ثم التسخين حتى 1400 درجة مئوية للتليد الرابع لمدة ساعتين للحصول على مادة الأنود الصلبة من الكربون.

في مادة الأنود الصلبة من الكربون في المثال 2، تمت إذابة كربوكسي ميثيل سليولوز الصوديوم، وعامل موصل من الأسيتيلين الأسود ومادة رابطة من PVDF (ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين) في ماء منزوع الأيونات بنسبة كتلة 95:2:1:2 لتحضير ملاط. ومن ثم تم بعد ذلك طلاء الملاط على رقائق نحاسية للحصول على لوحة قطب كهربائي، وبعد ذلك تم تجفيف لوحة القطب الكهربائي في خزانة تجفيف عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. وأخيراً، تم تجميع بطارية دائرية الشكل في صندوق قفازات مملوء بجو من غاز الأرجون. تم تحضير الإلكتروليت المستخدم عن طريق إذابة  $\text{NaClO}_4$  في كربونات الإيثيلين وكربونات البروبيلين بنسبة حجم 1:1، وتم استخدام رقائق فلز الصوديوم كقطب كهربائي عكسي وقطب كهربائي مرجعي.

يمثل الشكل 4 منحني الشحنة والتفريغ لمادة الأنود الصلبة من الكربون في المثال 2 من الكشف الحالي. يمكن أن يتضح من الشكل أن سعة الشحنة النوعية للمادة كانت عالية بقدر 336.7 مللي أمبير ساعة/جرام، وكانت الكفاءة الأولية عالية بقدر 88.19%، مما يشير إلى أن مادة الأنود الصلبة الكربونية التي تم تحضيرها في المثال 2 تتمتع بسعة عكسية وكفاءة أولية عالية.

### مثال 3

20

تشتمل طريقة تحضير مادة الأنود الصلبة من الكربون في هذا المثال على الخطوات التالية.

(1) وزن 500 جرام من نشا الذرة، ووضع نشا الذرة في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 220 درجة مئوية تحت جو من غاز النيتروجين للتلييد الأول لمدة 8 ساعات لإحداث تفاعل بالارتباط التصالي والحصول على مواد صلبة قاسية؛

(2) سحق المواد الصلبة القاسية، ووضع المواد الصلبة القاسية في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة

205 درجة مئوية يتم إدخاله مع النيتروجين والهواء المضغوط للتلييد الثانوي لمدة 12 ساعة، 5

والحفاظ على محتوى الأكسجين في الفرن بنسبة 9% للحصول على حبيبات سوداء مسامية؛ و

(3) سحق الحبيبات السوداء المسامية إلى مساحيق بحجم للجسيم Dv50 من 5 ميكرو متر إلى

6 ميكرو متر، ووضع المساحيق في جو من غاز النيتروجين للتلييد الثالث عند 400 درجة مئوية

لمدة ساعتين أولاً، ومن ثم التسخين حتى 1400 درجة مئوية للتلييد الرابع لمدة ساعتين للحصول

على مادة الأنود الصلبة من الكربون. 10

في مادة الأنود الصلبة من الكربون في المثال 3، تمت إذابة كربوكسي ميثيل سليولوز الصوديوم، وعامل

موصل من الأسيتيلين الأسود ومادة رابطة من PVDF (ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين) في ماء

منزوع الأيونات بنسبة كتلة 95:2:1:2 لتحضير ملاط. ومن ثم تم بعد ذلك طلاء الملاط على

رقائق نحاسية للحصول على لوحة قطب كهربائي، وبعد ذلك تم تجفيف لوحة القطب الكهربائي

في خزانة تجفيف عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. وأخيراً، تم تجميع بطارية دائرية 15

الشكل في صندوق قفازات مملوء بجو من غاز الأرجون. تم تحضير الإلكتروليت المستخدم عن طريق

إذابة  $\text{NaClO}_4$  في كربونات الإيثيلين وكربونات البروبيلين بنسبة حجم 1:1، وتم استخدام رقائق

فلز الصوديوم كقطب كهربائي عكسي وقطب كهربائي مرجعي.

### مثال مقارن 1 (بدون التلييد الثالث والرابع)

تشتمل طريقة تحضير مادة الأنود الصلبة من الكربون في هذا المثال المقارن، على الخطوات التالية. 20

(1) وزن 500 جرام من نشا الذرة، ووضع نشا الذرة في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 220 درجة مئوية تحت جو من غاز النيتروجين للتليد الأول لمدة 8 ساعات لإحداث تفاعل بالارتباط التصالي والحصول على مواد صلبة قاسية؛

(2) سحق المواد الصلبة القاسية، ووضع المواد الصلبة القاسية في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 205 درجة مئوية يتم إدخاله مع النيتروجين والهواء المضغوط للتليد الثانوي لمدة 12 ساعة، والحفاظ على محتوى الأكسجين في الفرن بنسبة 5% للحصول على مادة الأنود الصلبة من الكربون.

في مادة الكربون الصلبة بالمثل المقارن 1، تمت إذابة كربوكسي ميثيل سليولوز الصوديوم، وعامل موصل من الأسيتيلين الأسود ومادة رابطة من PVDF (ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين) في ماء منزوع الأيونات بنسبة كتلة 95:2:1:2 لتحضير ملاط. ومن ثم تم بعد ذلك طلاء الملاط على رقائق نحاسية للحصول على لوحة قطب كهربائي، وبعد ذلك تم تجفيف لوحة القطب الكهربائي في خزانة تجفيف عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. وأخيراً، تم تجميع بطارية دائرية الشكل في صندوق قفازات مملوء بجو من غاز الأرجون. تم تحضير الإلكتروليت المستخدم عن طريق إذابة  $\text{NaClO}_4$  في كربونات الإيثيلين وكربونات البروبيلين بنسبة الحجم 1:1، وتم استخدام رقائق فلز الصوديوم كقطب كهربائي عكسي وقطب كهربائي مرجعي.

### مثال مقارن 2 (بدون التليد الهوائي)

تشتمل طريقة تحضير مادة الأنود الصلبة من الكربون في هذا المثال المقارن، على الخطوات التالية.

(1) وزن 500 جرام من نشا الذرة، ووضع نشا الذرة في فرن منخفض الحرارة بدرجة حرارة 220 درجة مئوية تحت جو من غاز النيتروجين للتليد لمدة 8 ساعات لإحداث تفاعل بالارتباط التصالي والحصول على مواد صلبة قاسية؛

(2) سحق المواد الصلبة القاسية إلى مساحيق بحجم للجسيم Dv50 من 5 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر، ووضع المساحيق في جو من غاز النيتروجين للتليد الثانوي عند 400 درجة مئوية لمدة ساعتين أولاً، ومن ثم التسخين حتى 1400 درجة مئوية للتليد الثالث لمدة ساعتين للحصول على مادة الأنود الصلبة من الكربون.

5 في مادة الكربون الصلبة بالمثل المقارن 2، تمت إذابة كربوكسي ميثيل سليولوز الصوديوم، وعامل موصل من الأسيتيلين الأسود ومادة رابطة من PVDF (ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين) في ماء منزوع الأيونات بنسبة كتلة 95:2:1:2 لتحضير ملاط. ومن ثم تم بعد ذلك طلاء الملاط على رقائق نحاسية للحصول على لوحة قطب كهربائي، وبعد ذلك تم تجفيف لوحة القطب الكهربائي في خزانة تجفيف عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. وأخيراً، تم تجميع بطارية دائرية الشكل في صندوق قفازات مملوء بجو من غاز الأرجون. تم تحضير الإلكتروليت المستخدم عن طريق إذابة  $\text{NaClO}_4$  في كربونات الإيثيلين وكربونات البروبيلين بنسبة الحجم 1:1، وتم استخدام رقائق فلز الصوديوم كقطب كهربائي عكسي وقطب كهربائي مرجعي.

الأداء الفيزيائي الكيميائي:

15 أظهر الجدول 1 مقارنة المساحات السطحية النوعية بين العينات المحضرة في الأمثلة 1 و2 و3 والأمثلة المقارنة 1 و2، حيث وجد أنه مع زيادة محتوى الأكسجين في عملية التليد، تزيد مساحة السطح النوعية للمادة قليلاً، في حين أن عملية الكرنبة أعادت ترتيب بنية المادة، وملأت المسام وخفضت مساحة السطح النوعية. كانت مساحة السطح النوعية بالمثل المقارن 1 كبيرة جداً لأن مادة الكربون لم تكن محولة إلى مركب حلقي عطري. كانت مساحة السطح النوعية لمادة الكربون الصلبة في المثال المقارن 2 منخفضة جداً حيث لم يتم إجراء التليد الهوائي.

20 الجدول 1: بيانات اختبار المساحات السطحية النوعية لمواد الكربون الصلبة المحضرة في الأمثلة 1 و2 و3 وفي المثاليين المقارنين 1 و2

المساحة السطحية النوعية (م <sup>2</sup> /جم)	عينة
0.83	مثال 1
1.02	مثال 2
1.17	مثال 3
18.16	مثال مقارن 1
0.15	مثال مقارن 2

الأداء الكهروكيميائي:

يوضح الجدول 2 مقارنة الأداء الكهروكيميائي بين العينات المحضرة في الأمثلة 1 و2 و3 وفي المثالين المقارنين 1 و2، حيث وجد أنه مع زيادة محتوى الأكسجين في عملية التليد، زادت كل من السعة النوعية والكفاءة الأولية للمواد المحضرة، لكن المساحة السطحية النوعية المفرطة أدت إلى زيادة في الأغشية الرقيقة بالطور البيني للإلكتروليت الصلب SEI على نحو كبير، مما أدى إلى انخفاض السعة النوعية والكفاءة الأولية.

5

الجدول 2: بيانات اختبار الأداء الكهروكيميائي للمواد الكربونية الصلبة المحضرة في الأمثلة 1 و2

و3 وفي المثالين المقارنين 1 و2

كفاءة كولوم (%)	سعة التفريغ النوعية (مللي أمبير ساعة/جم)	عينة
85.75	331.2	مثال 1
88.19	336.7	مثال 2

86.29	337.1	مثال 3
66.12	269.2	مثال مقارنة 1
74.69	285.3	مثال مقارنة 2

لا يقتصر الكشف الحالي على النماذج المذكورة أعلاه، ويمكن إجراء تغييرات مختلفة ضمن نطاق معرفة الأشخاص أصحاب المهارات العادية في المجال دون الخروج عن هدف الكشف الحالي. بالإضافة إلى ذلك، في حالة عدم وجود تعارض، يمكن دمج النماذج الموجودة في الكشف الحالي والسمات الموجودة في النماذج مع بعضها البعض.



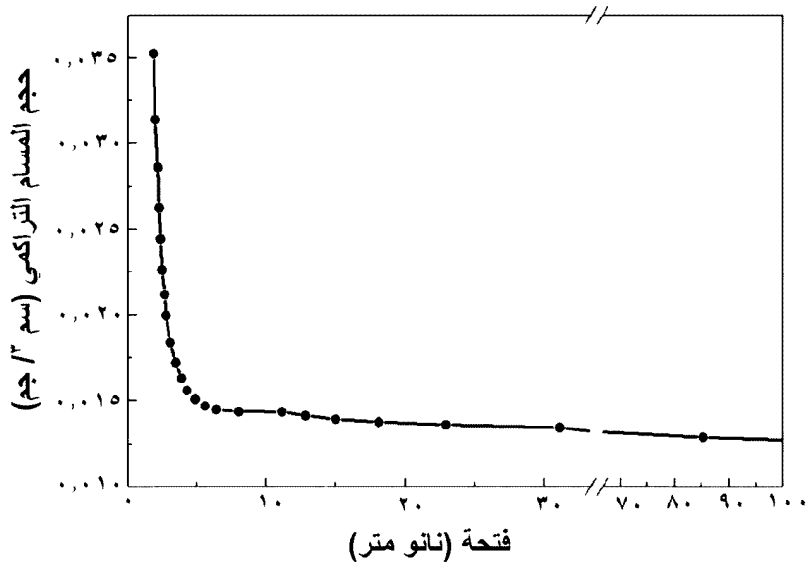
### عناصر الحماية

- 1- طريقة تحضير مادة أنود صلبة من الكربون، تتضمن الخطوات التالية: 1
- (1) إجراء تلييد أول على النشا، وسحقه، وإدخال الهواء والنيروجين للتلييد الثانوي للحصول 2
- على حبيبات بكتلة صلبة مسامية؛ و 3
- (2) إجراء التلييد الثالث على حبيبات الكتلة الصلبة المسامية، ومن ثم التسخين على نحو 4
- مستمر لإجراء تلييد رابع للحصول على مادة أنود صلبة من الكربون. 5
- 6
- 2- طريقة التحضير وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة (1)، حيث يكون النشا مكون 1
- واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من نشا الذرة، أو نشا بقول المونج، أو 2
- نشا البطاطس، أو نشا القمح، أو نشا التايوكا، أو نشا جذر اللوتس. 3
- 3- طريقة التحضير وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة (1)، يتم إجراء التلييد الأول 1
- عند درجة حرارة تتراوح من 180 درجة مئوية إلى 240 درجة مئوية، ويستمر التلييد الأول 2
- لمدة تتراوح من 8 ساعات إلى 48 ساعة. 3
- 4- طريقة التحضير وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة (1)، يتراوح محتوى حجم 1
- الأكسجين في جو التلييد الثانوي من 4% إلى 10%. 2
- 5- طريقة التحضير وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة (1)، يتم إجراء التلييد الثانوي 1
- عند درجة حرارة تتراوح من 200 درجة مئوية إلى 250 درجة مئوية، ويستمر التلييد الثانوي 2
- لمدة تتراوح من 3 ساعات إلى 12 ساعة. 3
- 6- طريقة التحضير وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة (2)، يتم إجراء التلييد الثالث 1
- عند درجة حرارة تتراوح من 400 درجة مئوية إلى 500 درجة مئوية، ويستمر التلييد الثالث 2
- لمدة ساعتين إلى 4 ساعات؛ ويتم إجراء التلييد الثالث في جو من غاز النيروجين. 3

- 7- طريقة التحضير وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة (2)، يتم إجراء التليد الرابع 1  
عند درجة حرارة تتراوح من 1.200 درجة مئوية إلى 1.400 درجة مئوية، ويستمر التليد 2  
الرابع لمدة ساعتين إلى 4 ساعات. 3
- 8- مادة أنود صلبة من الكربون محضرة بواسطة طريقة التحضير وفقاً لأي من عناصر الحماية 1  
من 1 إلى 7، حيث يكون لمادة الأنود الصلبة من الكربون سعة عكسية لا تقل عن 330 2  
مللي أمبير ساعة / جرام. 3
- 9- مادة الأنود الصلبة من الكربون وفقاً لعنصر الحماية 8، حيث يكون لمادة الأنود الصلبة 1  
من الكربون مساحة سطحية نوعية تتراوح من 0.8 م<sup>2</sup>/جم إلى 1.2 م<sup>2</sup>/جم، وحجم للجسيم 2  
Dv50 يتراوح من 4 ميكرو متر إلى 6 ميكرو متر، وحجم للجسيم Dv90 من 9 ميكرو متر 3  
إلى 12 ميكرو متر. 4
- 10- بطارية أيون صوديوم، تشتمل على مادة الأنود الصلبة من الكربون وفقاً لأي من عناصر 1  
الحماية من 8 إلى 9. 2

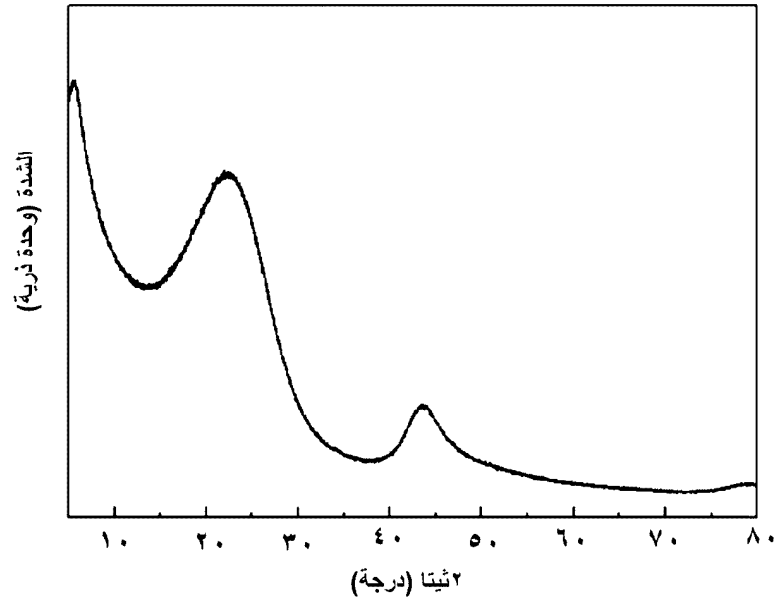


شكل ١

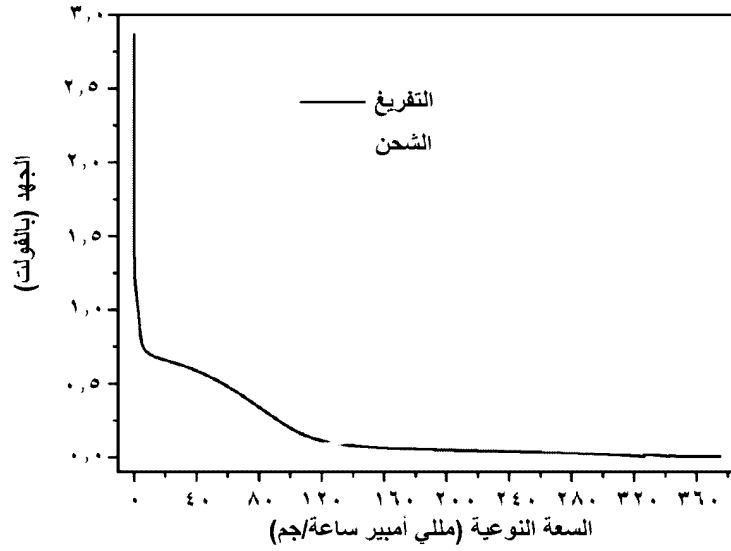


شكل ٢

أصل			
			اسم الطالب
1	رقم اللوحة	2	عدد اللوحات
			رقم الطلب/التاريخ/الساعة
			توقيع الوكيل / الطالب



شكل ٣



شكل ٤

أصل			
			اسم الطالب
2	رقم اللوحة	2	عدد اللوحات
			رقم الطلب/التاريخ/الساعة
			توقيع الوكيل / الطالب

**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 : 62914	Date de dépôt : 11/11/2022
	Date d'entrée en phase nationale : 17/10/2023
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date de priorité: 15/03/2022
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET D'UTILISATION D'UN MATÉRIAU CARBONÉ D'ÉLECTRODE NÉGATIVE DUR	
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 : Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 12/02/2024
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  
14 Pages
- Revendications  
1-10
- Planches de dessin  
2 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B32/05, H01M4/583, H01M10/054

CPC : C01B32/05, H01M4/583, H01M10/054

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	CN106006603 A (712TH RESEARCH INSTITUTE OF CSIC ET AL.) 12 octobre 2016 (2016-10-12) les revendications 1 à 14	1-10
Y	JP2017107856 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE ET AL.) 15 juin 2017 (2017-06-15) les revendications 9 à 14, et la description, le paragraphe 36 et le paragraphe 66 au paragraphe 78	1-10
A	GB1360403 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17 juillet 1974 (1974-07-17) document entier	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 : CN106006603 A

D2 : JP2017107856 A

**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 un procédé de préparation du matériau d'électrode négative à microsphères de carbone dur pour batterie lithium-ion qui comprend les étapes suivantes : 1) introduction d'amidon naturel dans un réacteur, et introduction d'un gaz porteur pour effectuer un traitement de stabilisation thermique sur l'état fluidisé de la matière première d'amidon naturel dans un plage de température de 180 à 280 DEG C ; le temps de traitement de chauffage et de stabilisation est de 1 à 36 h2), effectuer un traitement de carbonisation à haute température, prendre un gaz inerte comme gaz porteur, augmenter la température à 280-450 DEG C, pré-carboniser, refroidir, mettre en carbonisation à haute température four et réalisation d'un traitement de carbonisation à haute température à une température de 700 à 1 800 DEG C dans une atmosphère inerte. L'amidon naturel est au moins un amidon de pomme de terre naturel, un amidon de maïs naturel, un amidon de manioc naturel, un amidon de patate douce naturel, un amidon de blé naturel, un amidon de riz naturel ou un amidon de pois naturel. Le gaz porteur dans l'étape 1) est au moins l'azote ou l'argon. Dans l'étape 2), le gaz inerte pendant la durée du traitement de carbonisation à haute température dans l'étape 2) est au moins l'azote ou l'argon.

D2 divulgue (voir revendications 9 à 14, description, paragraphes 36 et 66 à 78) : effectuer un traitement thermique sur un matériau organique servant de source de carbone dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour obtenir un précurseur de matériau carboné poreux.

Le matériau organique est un polymère naturel de cellulose et d'amylopectine, et la température de traitement thermique est de 215 DEG C ou supérieure et inférieure à 350 DEG C. Des modes de réalisation divulguent que la durée de traitement est de 0,1 % en volume ou plus et de 10 % en volume ou moins d'oxygène dans une atmosphère est de 12 h.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que : après le concassage, de l'air et de l'azote sont introduits pour un frittage secondaire afin d'obtenir des particules poreuses.

Sur la base des caractéristiques techniques distinctives, le problème technique à résoudre est la fourniture d'une méthode pour obtenir le matériau carboné poreux.

D2 divulgue que le matériau carboné poreux est obtenu par traitement thermique d'amidon dans une atmosphère contenant de l'oxygène, et que l'effet des caractéristiques mentionnées ci-dessus dans D2 est le même que celui de la présente demande. Après un concassage spécifique, un traitement sous atmosphère oxygénée est un moyen technique classique de l'homme du métier. Il en ressort que sur la base de D1 combiné avec D2 et des connaissances générales communes, il aurait été évident pour un homme du métier de parvenir à la solution technique de la revendication 1.

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.

La température et la durée de l'amidon de maïs, de l'amidon de blé, de l'amidon de manioc, la première température de frittage, la durée et le troisième frittage dans les revendications 2 à 9 sont tous divulgués dans D1. La teneur en volume d'oxygène, la température et la durée du deuxième frittage sont divulguées par D2. La température et la durée du quatrième frittage sont des sélections effectuées sur la base de D1, et les caractéristiques restantes sont des moyens techniques classiques dans la technique. Les revendications 2 à 9 n'impliquent pas d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication 10 fait référence aux revendications 8 et 9. L'application du matériau d'électrode négative en carbone pour la batterie lithium-ion sur une batterie sodium-ion est un moyen technique conventionnel de l'homme du métier. La revendication 10 n'implique pas d'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.