



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026735

(51)⁷ H01M 2/18

(13) B

(21) 1-2013-03802

(22) 17/05/2012

(86) PCT/US2012/038360 17/05/2012

(87) WO 2012/158924 22/11/2012

(30) 61/486,946 17/05/2011 US; 61/498,192 17/06/2011 US; 61/565,101 30/11/2011 US

(45) 25/12/2020 393

(43) 25/04/2014 313A

(73) Indiana University Research And Technology Corporation (US)

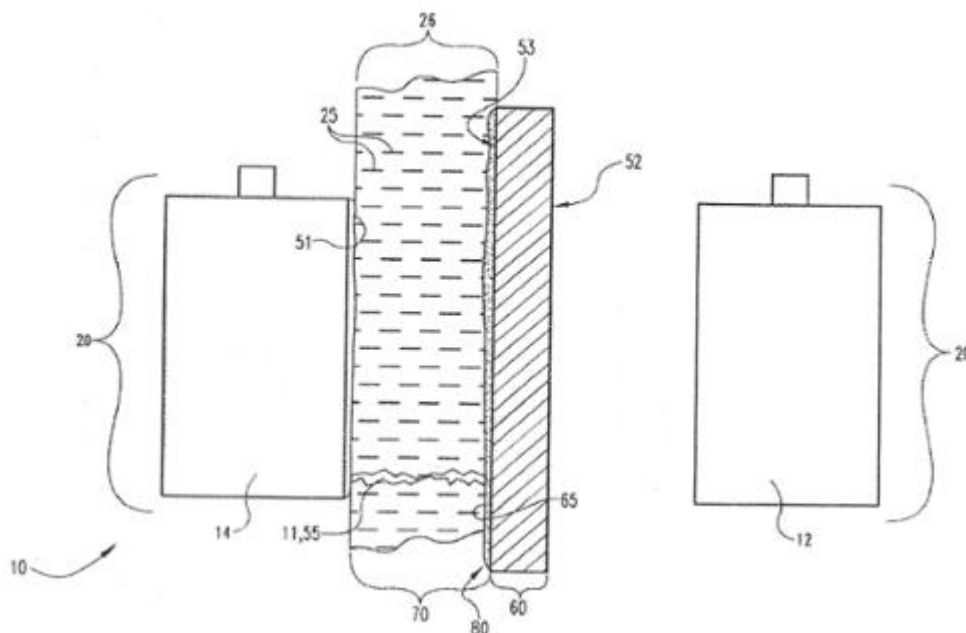
518 Indiana Avenue, Indianapolis, Indiana 46202, United States of America

(72) XIE, Jian (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) TẮM NGẮN CÁCH ĐIỆN CỰC, PIN ĐIỆN LITHI KIM LOẠI, PHƯƠNG PHÁP KIỂM SOÁT SỰ PHÁT TRIỂN MẢNG HÌNH CÂY Ở PIN ĐIỆN, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP KÉO DÀI TUỔI THỌ CỦA ẮC QUY

(57) Sáng chế đề cập đến thiết bị kéo dài tuổi thọ của ắc quy, bao gồm điện cực có phần kim loại, trong đó phần kim loại này được chọn từ nhóm bao gồm lithi, canxi, magie, natri, kali và hỗn hợp của chúng, màng thấm được chất điện phân, và vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại được đặt giữa điện cực và màng. Điện cực, màng và vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại được đặt trong chất nền điện phân. Ít nhất một mảng hình cây mở rộng từ điện cực về phía màng thấm được chất điện phân kết hợp với ít nhất một mảng hình cây mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến điện cực kim loại kiềm và kiềm thổ nạp lại được có sự phát triển mảng hình cây được kiểm soát và các điện cực này được sử dụng như được mô tả trong phần mô tả sáng chế.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng kim loại lithi làm anot để sản xuất pin hoặc ắc quy lithi nạp lại được có công suất riêng của anot cao nhất đã được mong đợi từ lâu. Tuy nhiên, sự phát triển của mảng hình cây kim loại Li tạo ra các rào cản kỹ thuật nghiêm trọng trong việc phát triển loại ắc quy này. Gần đây, các phiên bản cải biến của ắc quy Li kim loại, như ắc quy ion lithi, đã được đưa vào với thành công nhất định. Tuy nhiên, các phiên bản cải biến hiện nay có những giới hạn và tính không hiệu quả mà sẽ không gặp phải với pin sử dụng kim loại lithi làm anot.

Cụ thể, pin lithi kim loại gồm anot và catot được ngăn cách bởi vách ngăn hoặc ‘tấm ngăn cách’ cách điện và được kết nối hoạt động bởi dung dịch chất điện phân. Trong quá trình nạp điện, ion lithi mang điện dương dịch chuyển từ catot, qua tấm ngăn cách thấm qua được, sang anot và bị khử thành kim loại Li. Trong quá trình phóng điện, kim loại Li bị oxy hóa thành các ion lithi tích điện dương, các ion này dịch chuyển từ anot, qua tấm ngăn cách, và đến catot, trong khi đó các electron dịch chuyển qua chất tải bên ngoài từ anot sang catot, tạo ra dòng điện và cung cấp điện cho chất tải. Trong quá trình nạp điện và phóng điện lặp lại, mảng hình cây lithi bắt đầu phát triển từ trên bề mặt của anot. Các cặn lithi dạng cây, đôi khi được gọi là lithi giống râu, cuối cùng đâm xuyên qua tấm ngăn cách và đến catot gây ra hiện tượng ngắn mạch bên trong và làm cho pin không thể hoạt động được. Sự tạo thành mảng hình cây lithi là hiện tượng vốn không thể tránh khỏi trong quá trình nạp điện và phóng điện của pin Li kim loại. Do đó, vẫn có nhu cầu về hệ pin điện cực lithi mà không chịu các tác động của sự phát triển mảng hình cây trong khi vẫn duy trì khả

năng tuần hoàn, tính dẫn ion, điện thế và công suất riêng của pin. Sáng chế đáp ứng được các nhu cầu này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế có mục đích khắc phục các vấn đề kỹ thuật còn tồn tại trên đây.

Theo một vài khía cạnh của sáng chế, tấm ngăn cách điện cực bao gồm vách ngăn cách điện có mặt đối diện anot và mặt đối diện catot và lớp hạt nanocarbon được tạo chức bám dính với mặt đối diện anot của vách ngăn cách điện. Các hạt nanocarbon được tạo chức có các cation kim loại được liên kết ion để khởi sinh sự phát triển mảng hình cây.

Theo một vài khía cạnh khác, pin điện lithi kim loại bao gồm môi trường chất điện phân, catot được đặt trong môi trường chất điện phân, anot chứa lithi được đặt trong môi trường chất điện phân và đặt cách catot, tấm ngăn cách có mặt đối diện anot và mặt đối diện catot được đặt giữa anot chứa lithi và catot, và nhiều hạt nanocarbon được tạo chức lithi được kết nối hoạt động với mặt đối diện anot của tấm ngăn cách. Tấm ngăn cách này là cách điện và thấm được chất điện phân.

Theo một vài khía cạnh khác, thiết bị kéo dài tuổi thọ ắc quy bao gồm điện cực có phần kim loại, màng thấm được chất điện phân, và vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại được đặt giữa điện cực và màng. Điện cực, màng và vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại này được đặt trong chất nền điện phân và ít nhất một mảng hình cây mở rộng từ điện cực về phía màng thấm được chất điện phân kết hợp với ít nhất một mảng hình cây mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây.

Theo một vài khía cạnh khác, phương pháp kéo dài tuổi thọ ắc quy bao gồm bước đặt vật liệu khởi sinh mảng hình cây trong dung dịch chất điện phân nằm giữa điện cực chứa kim loại và màng ngăn cách thấm được chất điện phân, phát triển mảng hình cây kim loại từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây lithi về phía điện cực chứa lithi, và cho mảng hình cây kim loại mở rộng từ điện cực chứa kim loại tiếp xúc với mảng hình cây kim loại mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây, trong đó chất điện phân chứa ion kim loại.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ pin ion lithi theo phương án thứ nhất của sáng chế.

Fig.2A là hình chiếu phối cảnh của tấm ngăn cách theo Fig.1.

Fig.2B là hình vẽ thể hiện phần khuất của bề mặt tấm ngăn cách theo Fig.2.

Fig.3A là hình chiếu phối cảnh thứ nhất của điện cực composit theo Fig.1.

Fig.3B là hình chiếu phối cảnh thứ hai của điện cực composit theo Fig.1.

Fig.3C là hình chiếu phối cảnh thứ ba của điện cực composit theo Fig.1.

Fig.3D là hình chiếu phối cảnh thứ tư của điện cực composit theo Fig.1.

Fig.4 là hình chiếu phối cảnh của pin đồng xu theo phương án thứ hai của sáng chế.

Fig.5 là hình chiếu đứng phóng to của mảng hình cây phát triển từ bề mặt điện cực theo Fig.1.

Fig.6 là hình vẽ thể hiện phần khuất của bề mặt tấm ngăn cách theo Fig.1 khi được phủ một phần với FNC.

Fig.7 là sơ đồ quy trình theo phương án thứ ba của sáng chế, thể hiện phương pháp tạo thành vật liệu khởi sinh mảng hình cây.

Fig.8 là sơ đồ quy trình theo phương án thứ tư của sáng chế, thể hiện phương pháp kiểm soát sự phát triển mảng hình cây của kim loại.

Fig.9 là sơ đồ quy trình theo phương án thứ năm của sáng chế, thể hiện phương pháp kéo dài tuổi thọ của pin.

Fig.10 là sơ đồ quy trình theo phương án thứ sáu của sáng chế, thể hiện phương pháp sản xuất tấm ngăn cách được phủ FNC.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhằm mục đích hiểu rõ về các nguyên lý của sáng chế và thể hiện cách thức hoạt động tốt nhất của sáng chế, các phương án như được minh họa bằng các hình vẽ và được mô tả cụ thể trong bản mô tả này bây giờ sẽ được tham chiếu. Tuy nhiên, cần

phải hiểu rằng không có giới hạn về phạm vi của sáng chế, và các thay đổi và cải biến khác đối với các phương án như đã được minh họa và các ứng dụng khác của các nguyên lý của sáng chế như đã được mô tả trong bản mô tả này sẽ là thông thường với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế.

Như được thể hiện trên Fig.1-10, sáng chế đề cập đến pin sạc điện hóa lithi kim loại nạp lại được 10 có điện cực kim loại lithi 20. Liên quan đến Fig.1, pin điện cực lithi nạp lại được 10 được thể hiện có phần catot kim loại Li 12 và phần anot kim loại Li 14. Tấm ngăn cách 50 được đặt giữa anot 14 và catot 12. Tấm ngăn cách 50 thường được phủ lớp 80 chứa các hạt nanocacbon được tạo chức 40. Tấm ngăn cách 50 gồm mặt đối diện anot 53 và mặt đối diện catot 52, và thường được phủ lớp màng mỏng hoặc rất mỏng 80 chứa các hạt nanocacbon được tạo chức (functionalized nanocarbon - FNC) 40, cụ thể hơn là dày khoảng 0,1 μm , và thường có hướng đối diện với bề mặt 70 của điện cực kim loại Li 20. Khoảng hở 26 được điền đầy chất điện phân 25 được đặt giữa điện cực kim loại Li 20 và tấm ngăn cách được phủ FNC 60. Các hạt nanocacbon được tạo chức 40 thường có ion Li^+ được cố định trên bề mặt 65 của lớp 80 của các hạt nanocacbon 40. Màng FNC 80 được nối điện với điện cực kim loại Li 20. Khi điện cực kim loại Li 20 được nạp điện, màng hình cây Li 11 mở rộng từ bề mặt 70 của điện cực kim loại Li 20 về phía tấm ngăn cách được phủ FNC 60. Đồng thời, màng hình cây 55 mở rộng từ bề mặt 65 của màng FNC 80 về phía bề mặt 70 của điện cực kim loại Li 20. Màng hình cây 55 phát triển theo chiều xuyên qua mặt phẳng 94 của điện cực kim loại Li 20 và tấm ngăn cách được phủ FNC 60.

Liên quan đến Fig.5, sự phát triển của màng hình cây 11, 55 được điều khiển bởi hiệu điện thế (ΔE) giữa đỉnh (Et) 59 và đáy (Eb) 57 của màng hình cây tương ứng 11, 55. Cùng với chu trình lặp lại, màng hình cây 11, 55 tiếp tục mở rộng về phía nhau; cuối cùng, các màng hình cây 11, 55 này gặp nhau và hiệu điện thế (ΔE) của màng hình cây 11, 55 là xấp xỉ 0 do màng FNC 80 và điện cực kim loại Li 20 có cùng điện thế. Do đó, sự phát triển màng hình cây 11, 55 dọc theo chiều xuyên qua mặt phẳng 94 được làm chậm lại hoặc ngừng lại. Trong các chu trình tiếp theo, màng hình cây 11, 55 có thể phát triển theo chiều vuông góc với trục chính của màng hình cây tương ứng 11, 55 và song song với mặt phẳng của điện cực kim loại Li 20, còn được gọi là chiều trong mặt phẳng 84, điều này ngăn màng hình cây 11, 55 đâm xuyên qua

màng thấm hoặc thấm chọn lọc 50, như được thể hiện trên Fig.3A-3D. Cuối cùng, bề mặt Li thứ hai 70 có thể tạo thành, từ phần giao nhau của các màng hình cây Li 11, 55. Do đó, điện cực kim loại Li composit 20 được tạo thành trong đó điện cực Li 20 được ghép với lớp cacbon mỏng 80.

Mặc dù lithi thường được đưa ra trong bản mô tả ở dạng kim loại điện cực, pin sạc 10 theo cách khác có thể bao gồm các nguyên tố kim loại kiềm và/hoặc kiềm thổ khác và hỗn hợp của chúng để làm vật liệu điện cực.

Hai loại cấu trúc pin được lấy làm ví dụ để khai thác hệ điện cực/màng hình cây kim loại Li bao gồm pin đối xứng 400 trong đó điện cực kim loại Li 420 được sử dụng làm cả anot 414 và catot 412, có cấu trúc Li/polyme/Li (anot/chất điện phân/catot=A/E/C), giúp có thể nghiên cứu cơ chế màng hình cây Li hoặc hệ ắc quy Li-polyme; và pin bất đối xứng 500 trong đó kim loại Li là anot 514 và vật liệu khác được chọn làm catot 512, như Li/chất điện phân polyme/ V_2O_5 , Li/chất điện phân lỏng/graphit, Li/chất điện phân polyme/graphit, và Li/chất điện phân polyme/ $FePO_4$. Pin đối xứng 400 tạo ra môi trường tốt hơn để phát triển màng hình cây kim loại Li và có thể thúc đẩy thử nghiệm chu trình, trong khi pin bất đối xứng 500 mô phỏng tốt hơn đối với các ứng dụng trong lĩnh vực.

Sự phát triển màng hình cây, như được thể hiện trên Fig.5, về cơ bản là không thể tránh khỏi bởi các đặc điểm luyện kim của bề mặt kim loại Li dẫn đến các khiếm khuyết bề mặt của các điện cực kim loại Li sau khi đặt ứng suất cơ học hoặc sau các chu trình mạ/tẩy mạ. Trong khi các cấu trúc đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này chỉ tập trung vào việc làm dừng sự phát triển màng hình cây 11, thiết kế pin mới 10 theo sáng chế lại tập trung vào việc kiểm soát chiều hướng phát triển màng hình cây kim loại Li 11, 55.

Như được mô tả trên Fig.9, một phương án thực hiện 800 của điện cực mới 20 có thể có lớp được phủ cacbon chứa các hạt nanocarbon được tạo chức (FNC) 80 trên tấm ngăn cách 50, tấm ngăn cách này được đặt 801 trong chất điện phân 25 và phát triển 803 màng hình cây Li 11, 55 đồng thời từ bề mặt 51 của điện cực kim loại Li 20 và bề mặt 65 của tấm ngăn cách được phủ FNC 60. Chất điện phân 25 được đặt 802 vào trong khoảng trống 26 giữa điện cực 20 và tấm ngăn cách được phủ FNC 60.

Mảng hình cây 11, 55 phát triển 803 sau quá trình nạp điện và phóng điện 804 lặp lại của pin 10. Các mảng hình cây 11, 55 đến tiếp xúc với nhau 805 và khi gặp nhau, các mảng hình cây 11, 55 này dừng phát triển theo chiều xuyên qua mặt phẳng 94 do hiệu điện thế bằng 0 là kết quả của việc tiếp xúc. Việc kiểm soát chiều phát triển của các mảng hình cây 800 diễn ra bởi sự tiếp xúc 805 giữa các mảng hình cây từ tấm ngăn cách được phủ FNC 55 và mảng hình cây từ điện cực 11. Sau nhiều lần kết hợp các mảng hình cây 11, 55 sẽ dẫn đến sự hình thành 806 bề mặt Li thứ hai 70.

Việc thiết lập hiệu điện thế bằng 0 tạo ra điện cực kim loại Li nạp lại được 20 có công suất riêng cao, khả năng quay vòng cao, và độ an toàn cao. Do đó, hệ điện cực kim loại lithi nạp lại được 10 có thể được thực hiện với nhiều loại ắc quy Li bao gồm hệ pin và ắc quy Li-polyme, Li-không khí và Li-oxit kim loại cũng như hệ pin hoặc ắc quy bất kỳ khác trong đó anot kim loại Li 14 được sử dụng và tạo ra các lợi ích về điện tử, xe điện và xe lai điện, kho dự trữ năng lượng quy mô lớn và các đối tượng tương tự.

Thông thường, thách thức đối với việc phát triển điện cực kim loại lithi 20 công suất riêng cao và nạp lại được cho các pin Li khác nhau (tức là Li-polyme, Li-không khí và Li-ion, v.v.), là làm ngừng sự phát triển mảng hình cây điện cực 11 trong chu trình 803. Điện cực kim loại Li 20 vốn có xu hướng tạo thành mảng hình cây 11, và sự phát triển mảng hình cây 11 được điều khiển bởi hiệu điện thế giữa đáy 57 và đỉnh mảng hình cây 59. Do đó, sự phát triển mảng hình cây điện cực Li 11 là không thể tránh khỏi. Tuy nhiên, hệ 800 theo sáng chế hợp tác với, hơn là tránh, cơ chế phát triển mảng hình cây.

Theo một phương án, điện cực kim loại Li nạp lại được 220 được sử dụng trong các hệ thống ắc quy Li khác, như Li-polyme và Li-không khí và có thể được chế tạo bằng cách phủ lớp FNC 280 lên màng chất điện phân polyme 200, mà được sử dụng làm chất điện phân 225 trong cả ắc quy Li-polyme và ắc quy Li-không khí. Các chất điện phân polyme được phủ FNC 225 này thường được kết hợp dưới dạng lớp giữa 280 và được ghép vào pin Li-không khí 285 được bọc dẻo. Màng chất điện phân polyme 260 này có thể bao gồm poly(etylen oxit) (PEO), poly(vinyliden florua) (PVdF), poly(acrylonitril) (PAN), và các chất điện phân polyme khác, mà được sử dụng rộng rãi cho cả ắc quy Li-polyme và ắc quy Li-không khí.

Ngoài ra, nhiều cách thức sản xuất tấm ngăn cách được phủ FNC 60 là đều đã có. Lớp FNC 80 đóng vai trò trong điện cực Li-kim loại 20 mới bởi các ion Li^+ 30 được cố định trong lớp FNC 80 có vai trò như là ‘mâm’ 31 để hình thành mảng hình cây Li-kim loại 55 trên lớp FNC 80. Lớp FNC 80 thường xốp, cho phép khối kết tụ FNC được liên kết 605 với nhau bằng mạng lưới chất liên kết 604 để tạo thành cấu trúc cứng 606 để giữ 607 cho lớp 80 được nguyên vẹn. Lớp 80 thường rất mỏng, với bốn đặc tính chính: 1) cấu trúc lỗ tốt để tạo thuận lợi cho các ion Li^+ đi qua, 2) tính dẫn điện cao để làm giảm trở kháng bên trong, 3) độ bao phủ cao của các ion Li^+ 30 lên bề mặt nanocarbon 65 để dễ dàng hình thành mảng hình cây kim loại Li 55, và 4) độ bám dính tốt lên tấm ngăn cách polyme 50 hoặc màng chất điện phân polyme. Tất cả các đặc tính này là tương tự với các đặc tính của lớp chất xúc tác trong pin nhiên liệu, (tức là, lớp xốp để khuếch tán khí và nước, tính dẫn điện cần thiết cho các phản ứng khí, lớp phủ SO_3 để dẫn proton, và độ bám dính tốt của lớp chất xúc tác lên màng chất điện phân polyme cho độ bền lâu). Lớp FNC 80 càng mỏng, tổn thất công suất riêng của điện cực Li-kim loại 20 càng ít.

Hình thái của lớp FNC 80 phụ thuộc vào cách lớp này được tạo ra 601. Các kỹ thuật tác động 609 lên lớp 80 như vậy bao gồm (1) phun, (2) phủ bằng máy, (3) sơn tay, và các kỹ thuật tương tự. Cacbon có thể được chọn từ các nguồn bao gồm muội than, nanographit, graphen, và nguồn tương tự. Đã thấy rằng nhiệt độ graphit hóa càng cao, độ ổn định hóa học càng cao. Hạt nanocarbon 40 có thể được tạo ra từ muội than, một nguồn rẻ, nhưng có cấu trúc vô định hình hơn so với cấu trúc graphit. Graphen cũng có thể được sử dụng và có các đặc tính đáng chú ý như tính dẫn điện cao, mô đun cao, và diện tích bề mặt cao.

Hình thái của lớp FNC 80 cũng bị ảnh hưởng bởi chế phẩm mực. Để tạo ra lớp carbon mỏng, bước đầu tiên là trộn 600 nguồn carbon với dung môi để tạo ra dịch huyền phù phân tán đồng nhất 603. Để tạo ra mực carbon có độ phân tán tốt, loại dung môi được chọn một cách cẩn thận dựa trên độ phân cực (tức là hằng số chất điện môi) và tính kỵ nước của chúng để ghép các khối carbon này và chất liên kết. Hỗn hợp 602 này còn được gọi là “chế phẩm mực”. Loại carbon và dung môi trong mực sẽ ảnh hưởng đến hình thái của lớp FNC mỏng 80. Loại chất liên kết 33 cũng ảnh hưởng đến độ bám dính của lớp carbon 80 lên tấm ngăn cách 50. Thông thường, chất liên kết 33

có cấu trúc hóa học tương tự với tấm ngăn cách/màng chất điện phân 50 để chúng có thể được dung hợp với nhau 605 nhờ kỹ thuật ép hoặc các kỹ thuật khác để tạo thành giao diện liên kết tốt 62 giữa lớp cacbon 80 và tấm ngăn cách/màng chất điện phân 50.

Các ion Li^+ 30 được cố định lên bề mặt của hạt nanocacbon 40 có vai trò như là ‘mầm’ 31 để hình thành màng hình cây Li 55 trên tấm ngăn cách được phủ FNC 60. Việc cố định các ion Li^+ 30 được thực hiện bằng sự hình thành 900 vật liệu khởi sinh màng hình cây 61, như bằng phản ứng diazoni hoặc phương pháp tương tự 902 lên tấm ngăn cách cacbon 50 thích hợp 901 để gắn kết hóa học nhóm SO_3H 902 lên bề mặt cacbon 65, làm cho tấm ngăn cách cacbon 50 được tạo chức 903. Sau đó, SO_3H đã được gắn trao đổi 906 với ion Li^+ 30 để cố định ion Li^+ 30 lên bề mặt 65. Do đó, vật liệu khởi sinh màng hình cây 61 được tạo thành 907. Vật liệu khởi sinh màng hình cây 61 thường chứa cacbon, nhưng cũng có thể là nền kim loại, như Li, Na, K, Al, Ni, Ti, Cu, Ag, Au, và hỗn hợp của chúng. Vật liệu khởi sinh 61 cũng có thể là nền kim loại được tạo chức, như cấu trúc lớp đơn tự lắp ghép gồm Au với phân tử hữu cơ đầu tận thiol chứa ít nhất một nhóm chức, như $\text{SO}_3\text{-M}^+$, COO-M^+ , và $\text{NR}_3\text{+X}^-$, polyme hữu cơ dẫn điện, như polyaxetylen, polyphenylen vinylen, polypyrrol, polythiophen, polyanilin, và plypohenylen sulfua, hoặc polyme hữu cơ dẫn điện được tạo chức, trong đó các nhóm chức được liên kết hóa học với polyme. Các vật liệu khởi sinh 61 này có thể được làm lắng bằng cách sử dụng các kỹ thuật lắng vật lý thông thường, như kỹ thuật phân lớp cơ học hoặc lắng hơi vật lý, như phun phủ, hoặc các kỹ thuật tương tự.

Công nghệ mới theo sáng chế cho phép gắn 903 các nhóm chức khác nhau lên bề mặt cacbon 65, như nhờ vào phản ứng diazoni và các phản ứng tương tự. Trong phản ứng này, nhóm chức Y được gắn 903 lên bề mặt cacbon 65 nhờ việc đưa vào 904 muối diazoni $\text{XN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-Y}$ (trong đó $\text{Y} = \text{Sulfonat}, \text{SO}_3\text{-M}^+, \text{Carboxylat}, \text{COO-M}^+$; và amin bậc ba, $\text{NR}_3\text{+X}^-$; v.v.). Việc gắn các nhóm chức hóa học khác nhau này không chỉ tạo ra lớp nền để cố định các ion Li^+ 30 ở bề mặt FNC 65, mà còn làm thay đổi năng lượng bề mặt của các hạt cacbon, điều này có thể được sử dụng như là công cụ để điều chỉnh tính kỵ nước bề mặt của màng cacbon 80, và giúp ích cho chế phẩm mực 603.

Độ bám dính 609 của lớp FNC với tấm ngăn cách/chất điện phân polyme 50 ảnh hưởng đến tuổi thọ của điện cực Li-kim loại mới 20. Giao diện 62 tốt giữa lớp

FNC 80 và tấm ngăn cách/màng chất điện phân 50 thường được tạo thành 608. Điều này phụ thuộc chủ yếu vào mạng các chất liên kết 33 trong lớp FNC 80 và các kỹ thuật tạo ra giao diện 62. Lớp chất xúc tác như vậy có thể chịu được vài nghìn giờ của thử nghiệm độ bền dài hạn, một phần do chất liên kết 33 để duy trì 607 lớp FNC 80 liên kết với tấm ngăn cách/màng chất điện phân 50. Quan sát TEM với giao diện chất xúc tác/màng 62 sẽ cho thấy có rất ít hoặc không có sự phân lớp sau khoảng 2000 giờ thử nghiệm độ bền. Ép nóng là một trong số các kỹ thuật sản xuất, và các thông số của kỹ thuật ép nóng (tức là nhiệt độ, áp suất, và thời gian) cho phép kiểm soát quy trình một cách hệ thống.

Hình thái (tức là, diện tích bề mặt, cấu trúc lỗ, và hình học) của lớp FNC 80 trên màng 50 có tác động đáng kể đến đặc tính của điện cực kim loại mới 20. Đặc tính đo độ xốp 81 (tức là, kích thước lỗ, phân bố kích thước lỗ và thể tích lỗ) của lớp FNC 80 là yếu tố để kiểm soát chiều phát triển màng hình cây 700 bởi nó ảnh hưởng đến sự có mặt 705 của cation kim loại 30 trên bề mặt màng FNC 65 và sự bổ sung 703 vật liệu khởi sinh 61 màng hình cây. Cấu trúc xốp thường cho phép các ion kim loại 30 đi qua trơn tru trong suốt chu trình 704, nhưng không tạo thành màng hình cây bên trong các lỗ mà sẽ chặn sự khuếch tán của các ion kim loại 30. Do đó, việc xác định 701 và tạo ra 702 lớp FNC 80 thích hợp với đặc tính đo độ xốp 81 là hữu ích để cho phép sự có mặt 706 của màng hình cây 11, 55 và cuối cùng hình thành 707 lớp kim loại thứ hai 70. Mặt khác, lớp FNC 80 phải bám dính vào tấm ngăn cách/màng chất điện phân 50 và hàng rào khuếch tán (nếu có) từ giao diện đã tạo thành 62 cần được giảm thiểu.

Thông thường, công suất riêng của điện cực kim loại nạp lại được 20 có thể bị tác động bằng cách thay đổi độ dày 89 của màng FNC 80 so với độ dày 29 của điện cực kim loại Li 20. Các ví dụ trong bản mô tả này đề cập đến các phương án khác nhau của sáng chế, và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế ở các cách thức và phương án được nêu trong bản mô tả này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Ảnh hưởng của các lớp được phủ cacbon khác nhau đến công suất riêng của điện cực composit kim loại Li 20 được tính toán gần đúng và được thể hiện trong Bảng

1. Ví dụ, đối với lớp được phủ cacbon 80 có độ dày 0,1 μm , tổn thất công suất riêng tương ứng của điện cực kim loại Li 20 chỉ là 0,026%. Ngay cả với màng FNC 80 dày, 4 μm , tổn thất công suất riêng tương ứng chỉ là 0,53%. Do đó, các ảnh hưởng của lớp được phủ cacbon 80 đến công suất riêng của điện cực kim loại Li 20 là không đáng kể. Lớp được phủ cacbon 80 mỏng giữ được ưu điểm là công suất riêng của điện cực kim loại Li cao.

Bảng 1

Độ dày màng cacbon (μm)	Độ dày của điện cực kim loại Li (mm)	Độ giảm công suất riêng điện cực kim loại Li (%)
0,1	0,75	0,0133
1	0,75	0,1332
2	0,75	0,1332
3	0,75	0,1332
4	0,75	0,5305

Ảnh hưởng của độ dày màng cacbon đến công suất riêng của điện cực kim loại Li.

Do đó, cacbon đã được chứng minh là rất ổn định với cửa sổ điện thế rộng. Điện cực Li composit có màng cacbon rất mỏng là rất ổn định. Muội than có thể được sử dụng trong nhiều hệ ắc quy (tức là Zn/MnO₂), cụ thể, ắc quy Li-ion (làm anot) và ắc quy Li-SOCl₂ (làm catot cacbon).

Liên quan đến Fig.4, anot kim loại Li 14 được lắp ghép cùng với tấm ngăn cách 350 (độ dày = 25 μm) được phủ trong lớp nanocarbon mỏng 80 mang các hạt nanocarbon được tạo chức 340 ($\delta=3,2 \mu\text{m}$) và catot LiPFeO₄ 312 vào cấu trúc pin đồng xu 300 sử dụng chất điện phân gồm LiPF₆ 1,2 M trong etylen cacbonat/etyl-metyl cacbonat (EC:EMC=3:7). Pin đồng xu sử dụng các thành phần tương tự, nhưng không có lớp phủ nanocarbon 380, được dùng làm cơ sở để so sánh. Một quan tâm về việc sử dụng lớp phủ cacbon 380 này là liệu việc thêm lớp FNC 380 vào tấm ngăn cách 350 có làm tăng trở kháng bên trong từ lớp cacbon 380 làm chặn các lỗ của tấm ngăn cách 350, do đó cản trở việc khuếch tán qua của các ion Li⁺ 330 và, do đó, làm

giảm hiệu năng của pin 300 hay không. Tuy nhiên, rõ ràng là việc phủ lớp cacbon 380 lên tấm ngăn cách 350 không làm tăng trở kháng bên trong của pin 300, mà thay vào đó là làm tăng sự giảm nhẹ trở kháng. Pin Li/FNC 300 có điện áp phóng điện cao hơn một chút so với pin Li cơ sở. Ngay cả sau 500 chu trình, chiều hướng tương tự được quan sát thấy. Nhiều tham gia vào sự hình thành mảng hình cây 355 được quan sát thấy đối với pin cơ sở. Ngoài ra, hiện tượng giảm trở kháng bên trong tương tự cũng được quan sát thấy trong quá trình nạp điện.

Pin 300 không cân bằng về công suất, và công suất của pin 300 bị giới hạn bởi catot LiPF_6O_4 312; công suất cao hơn nhiều của pin 300 được mong đợi nếu sử dụng catot mật độ năng lượng cao thích hợp (như V_2O_5 aerogel hoặc catot không khí). Điện cực kim loại Li 314 sử dụng lớp FNC 380 cho thấy khả năng quay vòng rất tốt, công suất khoảng 84% sau 500 chu trình. Tốc độ suy giảm công suất ước tính của pin điện cực kim loại Li mới 300 sau 45 chu trình đầu tiên chỉ là 0,026%/chu trình. Dựa vào tốc độ suy giảm này, tuổi thọ của pin có thể thu được thường là ít nhất 500, cụ thể hơn là ít nhất 725 chu trình, và cụ thể hơn nữa là ít nhất 1000 chu trình, với công suất 80% (xác định ắc quy hết điện trong các ứng dụng xe điện (EV)). Tốc độ suy giảm này (0,026%/chu trình) của điện cực kim loại Li mới 320 trong pin đồng xu 300 có thể gây ra bởi sự phân rã ở catot LiFePO_4 312 vì pin đồng xu 300 bị bịt kín trong môi trường áp suất khí quyển, điều này có thể cho phép hơi ẩm thâm nhập vào pin 300. Hơi ẩm phản ứng với LiPF_6 sinh ra HF, chất này có thể phản ứng với LiFePO_4 , gây ra sự phân rã. Do đó, tốc độ suy giảm thực của điện cực kim loại Li 320 cần phải thấp hơn rất nhiều so với mức 0,026%/chu trình nếu pin đồng xu 300 bị bịt kín, như trong hộp chứa dụng cụ chứa đầy Argon.

Ví dụ 2

Liên quan đến Fig.6, tấm ngăn cách được phủ FNC 60 được kiểm tra nhờ vào phân tích SEM sau khi chu trình được lặp lại. Mảng hình cây kim loại Li 55 được quan sát thấy trên bề mặt 65 của tấm ngăn cách được phủ FNC 60 đối diện với bề mặt của điện cực kim loại Li 20. Hơn nữa, mảng hình cây Li 55 tạo thành lớp đơn nhất thay vì tập hợp lại dưới dạng mảng hình cây được sắp xếp lỏng lẻo. Độ dày 89 của lớp FNC 80 được xác định là vào khoảng 3 μm , trong khi lớp mảng hình cây Li 70 dày khoảng 20 μm . Xét đến Fig.6, và cả minh họa thêm chức năng của lớp FNC 80 trong việc gây

ra sự hình thành mảng hình cây kim loại Li 55, tấm ngăn cách 50 được phủ lớp FNC 80 trên một nửa diện tích bề mặt, trong khi nửa còn lại không được phủ. Không có sự hình thành mảng hình cây 55 trên vùng không được phủ của tấm ngăn cách 50. Không có mảng hình cây Li 55 nào được tìm thấy trên mặt đối diện của tấm ngăn cách được phủ FNC 50. Một số hạt kích thước lớn (50 μm hoặc lớn hơn) được quan sát thấy phía dưới tấm ngăn cách 50; các hạt lớn này có thể có nguồn gốc từ hồ bột tiến hành SEM được dùng để dính mẫu của tấm ngăn cách 50 lên đĩa nhôm SEM.

Theo phương án khác, lớp 80 tạo thành trên tấm ngăn cách điện hóa 50 để làm phát triển dạng hình cây về phía anot kim loại 14 là lớp kim loại mỏng 80. Mảng hình cây 55 phát triển từ tấm ngăn cách 50 đến tiếp xúc với mảng hình cây 11 phát triển từ anot kim loại 14, làm ngắn mạch và do đó ngăn mảng hình cây 11 phát triển từ anot 14 về phía tấm ngăn cách 50 để tiến đến và đâm thủng tấm ngăn cách 50. Anot 14 thường là lithi, nhưng cũng có thể là natri hoặc chất tương tự. Lớp kim loại 80 trên tấm ngăn cách 50 thường là lithi, nhưng cũng có thể là natri hoặc kim loại dẫn điện khác, polyme dẫn điện, chất nền kim loại hữu cơ, polyme dẫn điện được tạo chức hoặc các chất tương tự. Cụ thể hơn, lớp 80 là kim loại không có tính phản ứng, như Ni. Lớp kim loại 80 trên tấm ngăn cách 50 thường được tạo ra đủ mỏng để điện trở suất cao, thường là đủ cao để lớp 80 không dễ bị phân hủy điện hoặc phân hủy theo cách khác. Tùy ý, lớp kim loại mỏng 80 có thể được tạo chức sau khi bám lên tấm ngăn cách 50.

Mặc dù sáng chế đã được minh họa và mô tả chi tiết bằng các hình vẽ và phần mô tả trên đây, nhưng các phương án đã được mô tả chỉ nhằm mục đích minh họa và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế. Cần phải hiểu rằng các phương án đã được thể hiện và mô tả trong phần mô tả trên đây để đáp ứng các yêu cầu về cách thức thực hiện tốt nhất và khả năng thực hiện được sáng chế. Cũng cần phải hiểu rằng người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể thực hiện nhiều thay đổi và cải biến đối với các phương án đã được mô tả trên đây và việc cố gắng mô tả tất cả các thay đổi và cải biến này trong bản mô tả sáng chế là điều không thực tiễn. Do đó, cần phải hiểu rằng tất cả các thay đổi và cải biến nằm trong phạm vi của sáng chế đều được dự định bảo hộ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Tấm ngăn cách điện cực bao gồm:

vách ngăn cách điện có mặt đối diện anot và mặt đối diện catot; và

lớp hạt nanocarbon được tạo chức bám dính với mặt đối diện anot của vách ngăn cách điện; và

trong đó hạt nanocarbon được tạo chức nêu trên được tạo chức với cation kim loại được liên kết ion để khởi sinh sự phát triển mảng hình cây.

2. Tấm ngăn cách điện cực theo điểm 1, trong đó hạt nanocarbon được tạo chức được chọn từ nhóm bao gồm muội than, graphen, graphit, nanographit, cacbon vô định hình, và hỗn hợp của chúng.

3. Tấm ngăn cách điện cực theo điểm 1, trong đó cation kim loại liên kết ion với nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm sulfonat, carboxylat, amin bậc ba, muối diazoni, và hỗn hợp của chúng.

4. Tấm ngăn cách điện cực theo điểm 1, trong đó vách ngăn cách điện có khả năng cho chất điện phân hữu cơ chứa muối kim loại thấm qua.

5. Tấm ngăn cách điện cực theo điểm 4, trong đó kim loại được chọn từ nhóm bao gồm lithi, natri, kali, canxi, magie và hỗn hợp của chúng.

6. Pin điện lithi kim loại bao gồm:

môi trường chất điện phân;

catot được đặt trong môi trường chất điện phân;

anot chứa lithi được đặt trong môi trường chất điện phân và được đặt cách catot;

tấm ngăn cách có mặt đối diện anot và mặt đối diện catot được đặt giữa anot chứa lithi và catot; và

hiệu hạt nanocarbon được tạo chức lithi được kết nối hoạt động với mặt đối diện anot của tấm ngăn cách;

trong đó tấm ngăn cách là cách điện và thấm được chất điện phân.

7. Pin điện theo điểm 6, trong đó nhiều mảng hình cây mở rộng từ anot chứa lithi về phía tấm ngăn cách, và nhiều mảng hình cây mở rộng từ mặt đối diện anot của tấm ngăn cách về phía anot chứa lithi.

8. Pin điện theo điểm 7, trong đó nhiều mảng hình cây kết hợp trong môi trường chất điện phân và có hiệu điện thế xấp xỉ bằng 0.

9. Pin điện theo điểm 8, trong đó nhiều mảng hình cây xác định nên lớp kim loại lithi thứ hai.

10. Pin điện theo điểm 6, trong đó pin điện này là pin đồng xu.

11. Pin điện theo điểm 6, trong đó pin điện này là pin điện nạp lại được.

12. Pin điện theo điểm 6, trong đó pin điện này là pin điện đối xứng.

13. Thiết bị kéo dài tuổi thọ của ắc quy bao gồm:

điện cực có phần kim loại, trong đó phần kim loại này được chọn từ nhóm bao gồm lithi, canxi, magie, natri, kali và hỗn hợp của chúng;

màng thấm được chất điện phân; và

vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại được đặt giữa điện cực và màng;

trong đó điện cực, màng và vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại được đặt trong chất nền điện phân; và

trong đó ít nhất một mảng hình cây mở rộng từ điện cực về phía màng thấm được chất điện phân kết hợp với ít nhất một mảng hình cây mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây.

14. Thiết bị theo điểm 13, trong đó vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại là nhiều hạt nanocarbon được tạo chức kim loại và trong đó kim loại được chọn từ nhóm bao gồm lithi, canxi, magie, natri, kali và hỗn hợp của chúng.

15. Thiết bị theo điểm 13, trong đó mảng hình cây mở rộng từ điện cực và mảng hình cây mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây kết hợp để tạo thành phần kim loại

thứ hai.

16. Phương pháp kéo dài tuổi thọ của ắc quy bao gồm các bước:

a) đặt vật liệu khởi sinh mảng hình cây trong dung dịch chất điện phân nằm giữa điện cực chứa kim loại và màng ngăn cách thẩm được chất điện phân;

b) phát triển mảng hình cây kim loại từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây lithi về phía điện cực chứa lithi; và

c) cho mảng hình cây kim loại mở rộng từ điện cực chứa kim loại tiếp xúc với mảng hình cây kim loại mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây kim loại;

trong đó chất điện phân chứa ion kim loại.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó việc tiếp xúc giữa mảng hình cây lithi mở rộng từ điện cực chứa lithi với mảng hình cây lithi mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây lithi về cơ bản sẽ làm dừng sự phát triển của mảng hình cây lithi tiếp xúc dọc theo trục chính.

18. Phương pháp theo điểm 16, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước:

d) cho mảng hình cây lithi mở rộng từ điện cực chứa lithi mắc vào với mảng hình cây lithi mở rộng từ vật liệu khởi sinh mảng hình cây lithi; và

e) tạo thành lớp lithi từ các mảng hình cây lithi đã được mắc vào nhau này.

19. Phương pháp tạo ra vật liệu khởi sinh mảng hình cây của tấm ngăn cách bao gồm các bước:

a) xác định bề mặt tấm ngăn cách cacbon;

b) tạo chức bề mặt tấm ngăn cách cacbon với cấu trúc chứa anion được liên kết hóa học;

c) đưa muối kim loại trung tính lên bề mặt tấm ngăn cách cacbon được tạo chức;

d) cho muối trung tính phản ứng để tạo ra cation kim loại và anion; và

e) hút cation kim loại về phía anion được liên kết hóa học.

20. Phương pháp theo điểm 19, trong đó kim loại được chọn từ nhóm bao gồm lithi, canxi, magie, natri, kali và hỗn hợp của chúng.

21. Phương pháp theo điểm 20, trong đó cation kim loại được liên kết yếu với anion được liên kết hóa học.

22. Phương pháp kiểm soát sự phát triển mảng hình cây kim loại ở pin điện bao gồm các bước:

a) xác định giá trị đo độ xốp mong muốn đối với màng chất điện phân;

b) cung cấp màng chất điện phân có giá trị đo độ xốp này;

c) ghép vật liệu khởi sinh mảng hình cây lên màng chất điện phân;

d) đưa gradien cation kim loại từ điện cực kim loại qua màng chất điện phân;

e) cố định phần cation kim loại lên bề mặt đối diện điện cực của màng chất điện phân; và

f) đẩy nhanh sự phát triển mảng hình cây định hướng trên mặt đối diện màng của điện cực và trên mặt đối diện điện cực của màng.

23. Phương pháp theo điểm 22, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước ngăn sự phát triển mảng hình cây theo chiều trong mặt phẳng của màng chất điện phân cho đến khi mảng hình cây điện cực kết hợp với mảng hình cây màng.

24. Phương pháp theo điểm 22, trong đó màng chất điện phân có khả năng thẩm chọn lọc.

25. Phương pháp theo điểm 24, trong đó màng chất điện phân bao gồm lớp hạt nanocarbon được tạo chức.

26. Phương pháp kiểm soát sự phát triển mảng hình cây kim loại ở pin điện hóa bao gồm các bước:

a) phủ màng thấm được chất điện phân và cách điện bằng lớp phủ kim loại không có tính phản ứng;

b) tạo chức cho lớp phủ kim loại không có tính phản ứng để tạo ra lớp phủ kim loại không có tính phản ứng được tạo chức;

c) đặt dung dịch chất điện phân vào giữa điện cực và lớp phủ kim loại không có tính phản ứng được tạo chức;

d) đưa gradien cation kim loại từ điện cực kim loại qua màng thấm được chất điện phân và cách điện;

e) cố định phần cation kim loại trên lớp phủ kim loại không có tính phản ứng được tạo chức; và

f) đẩy nhanh sự phát triển mảng hình cây định hướng qua dung dịch chất điện phân từ điện cực và từ màng.

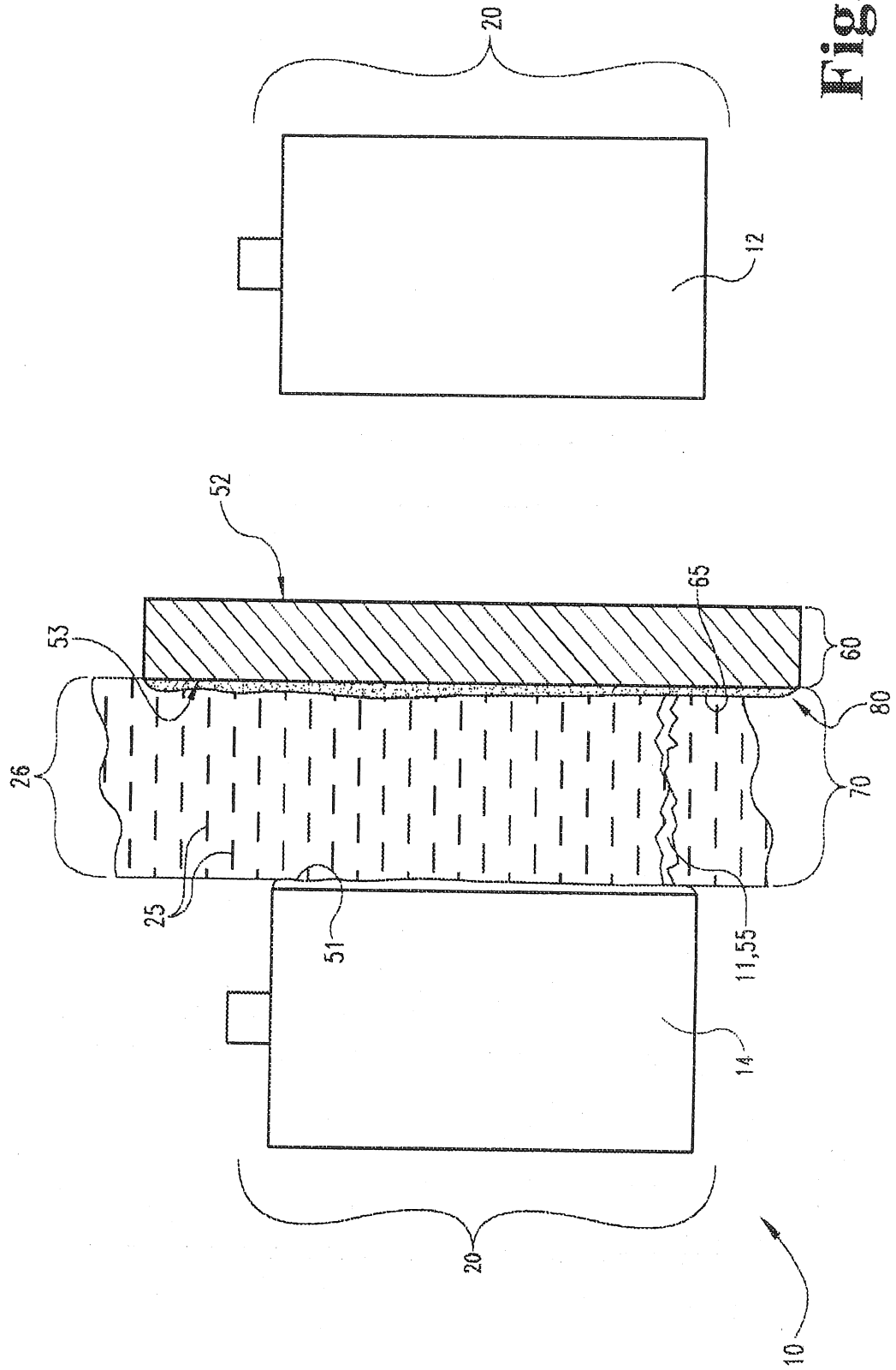


Fig. 1

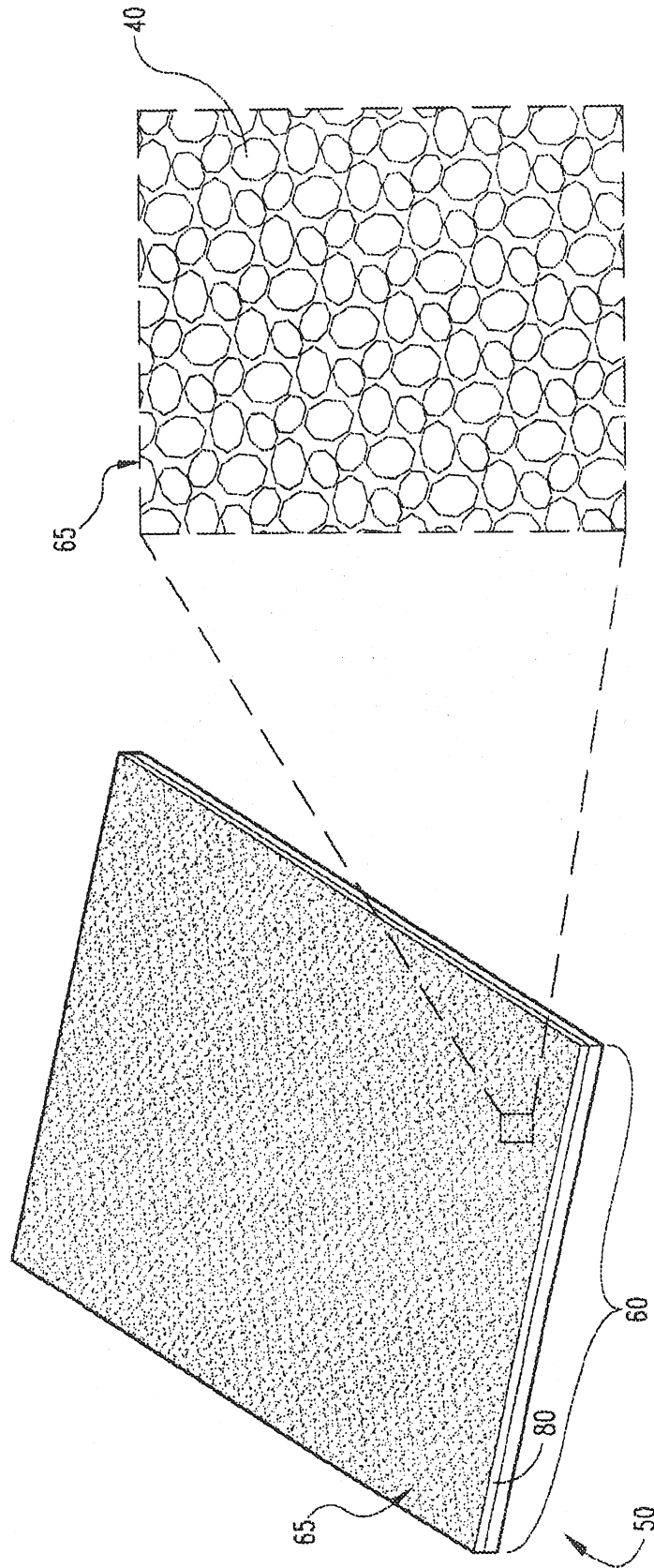
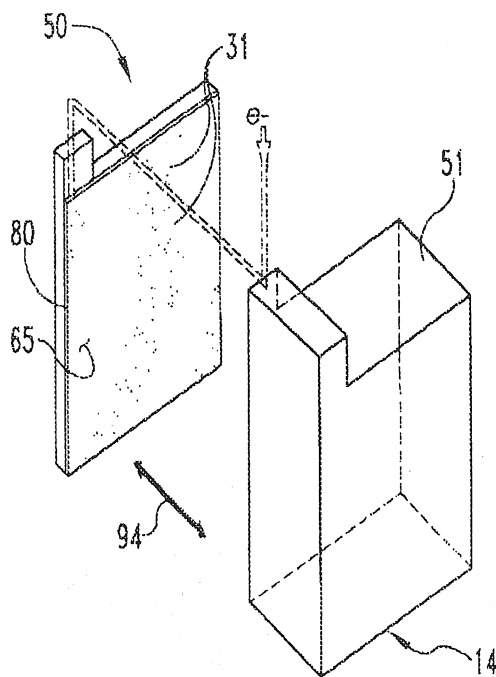
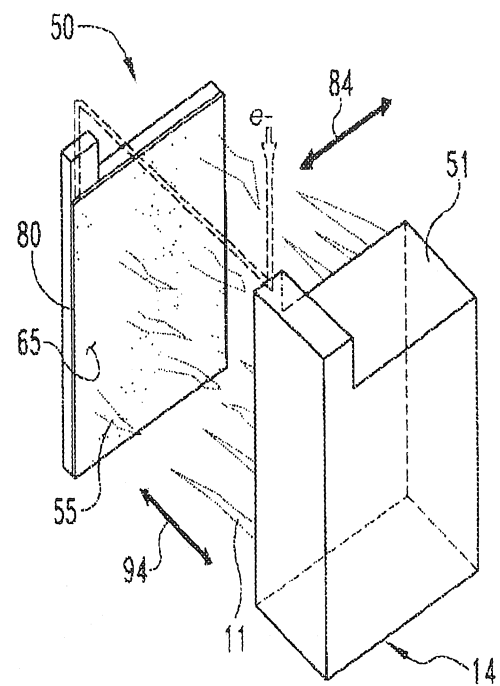
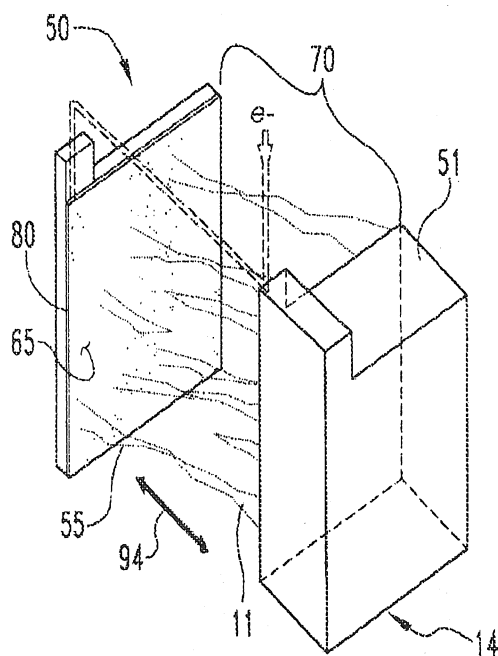
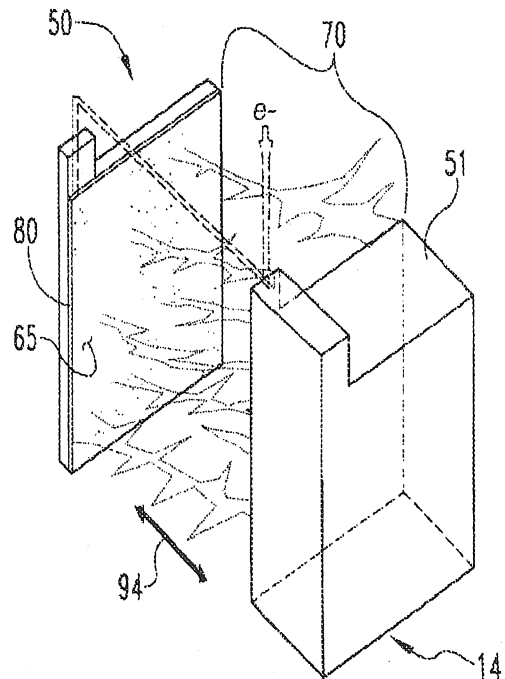
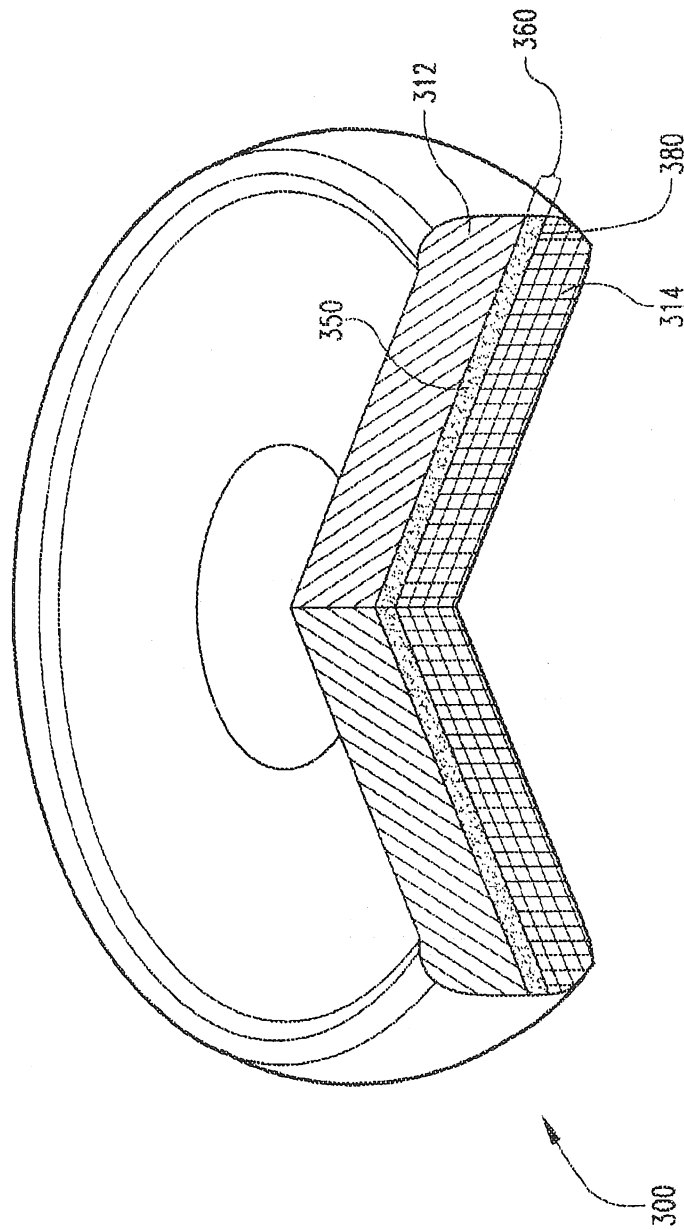


Fig. 2A

Fig. 2B

**Fig. 3A****Fig. 3B****Fig. 3C****Fig. 3D**

**Fig. 4**

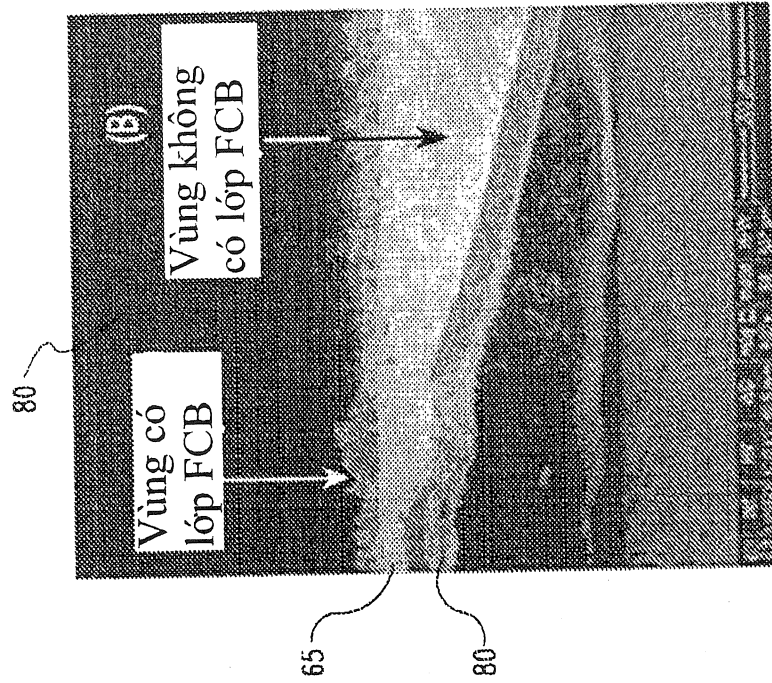


Fig. 6

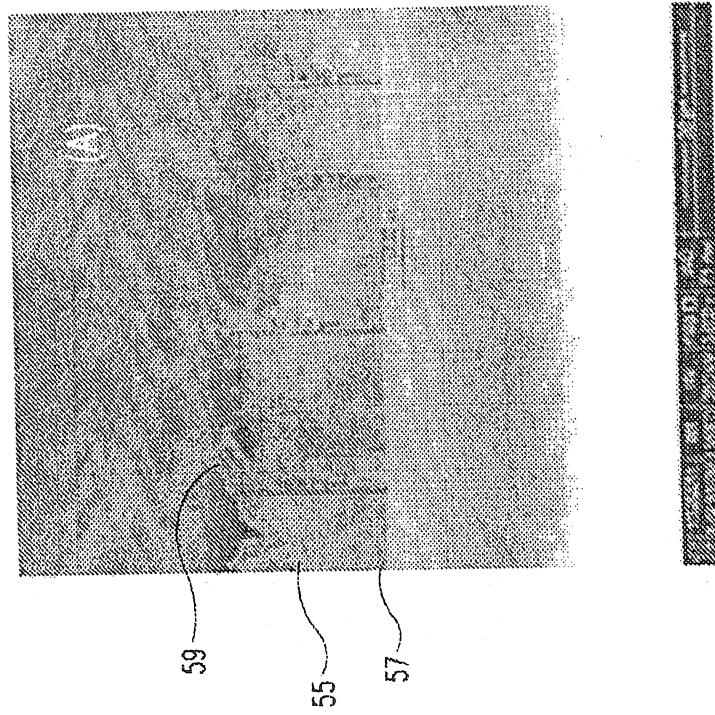
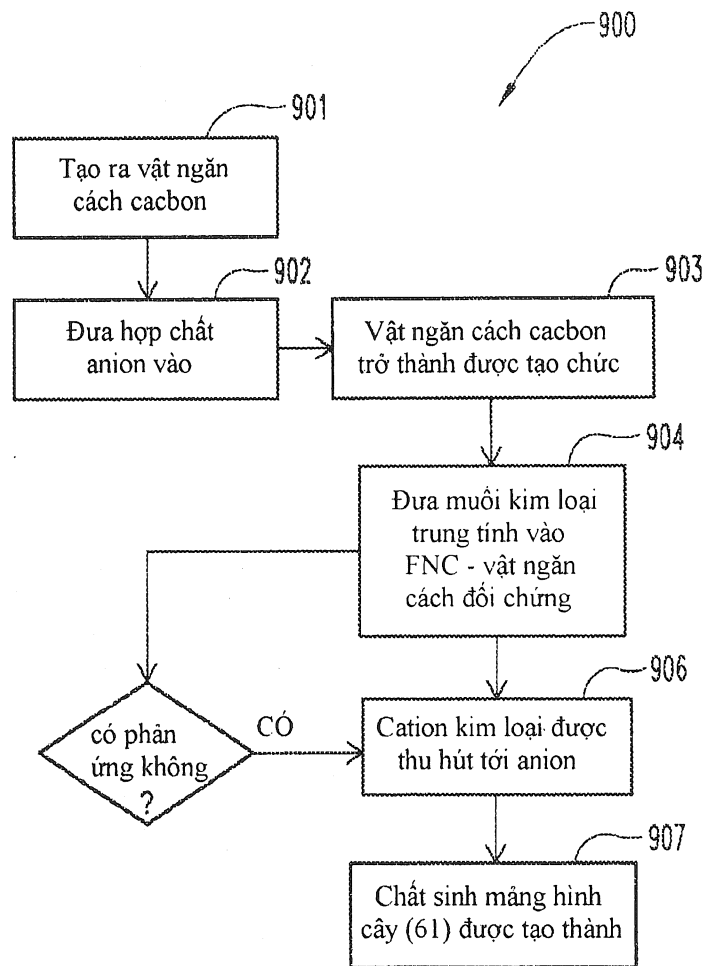


Fig. 5

**Fig. 7**

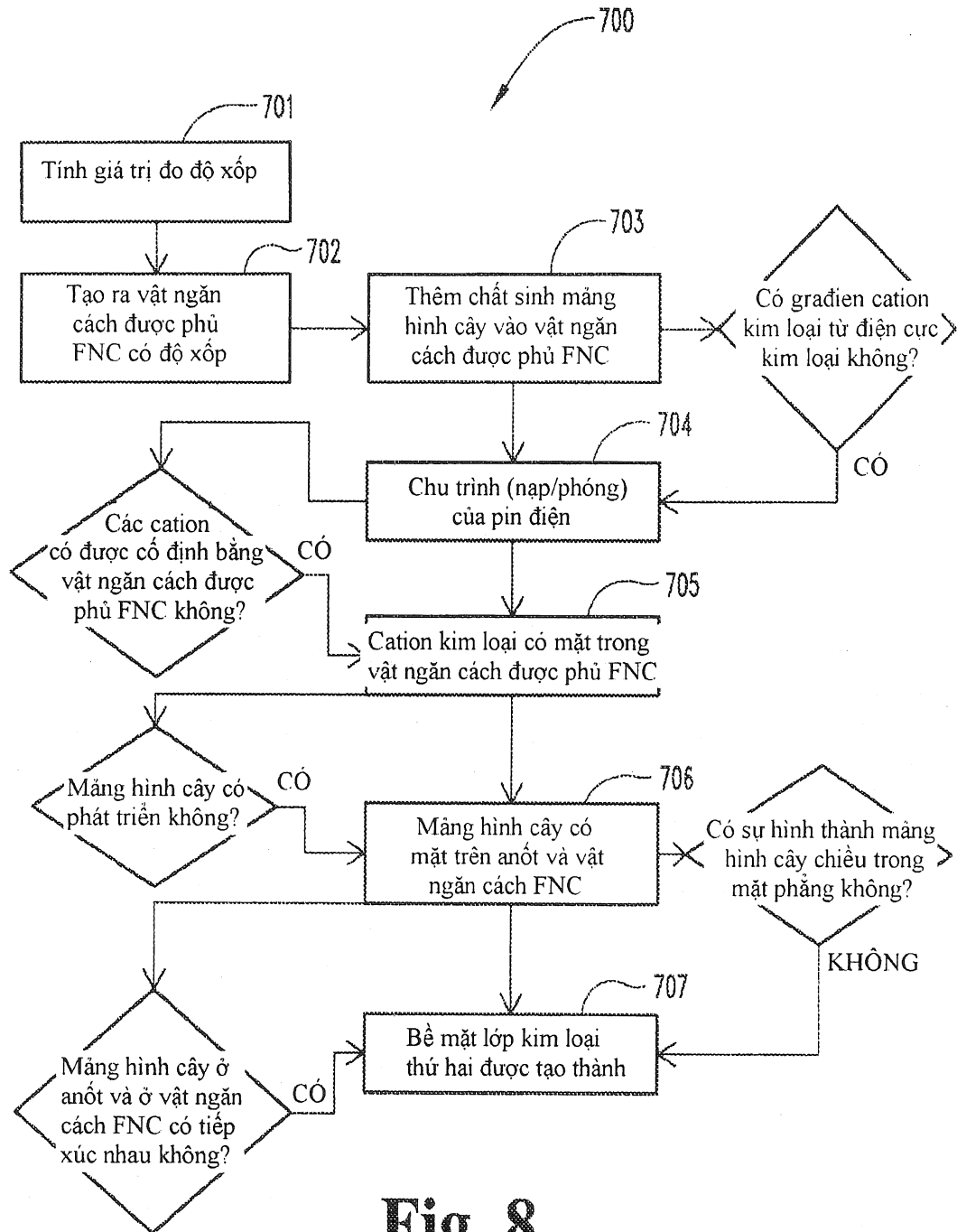


Fig. 8

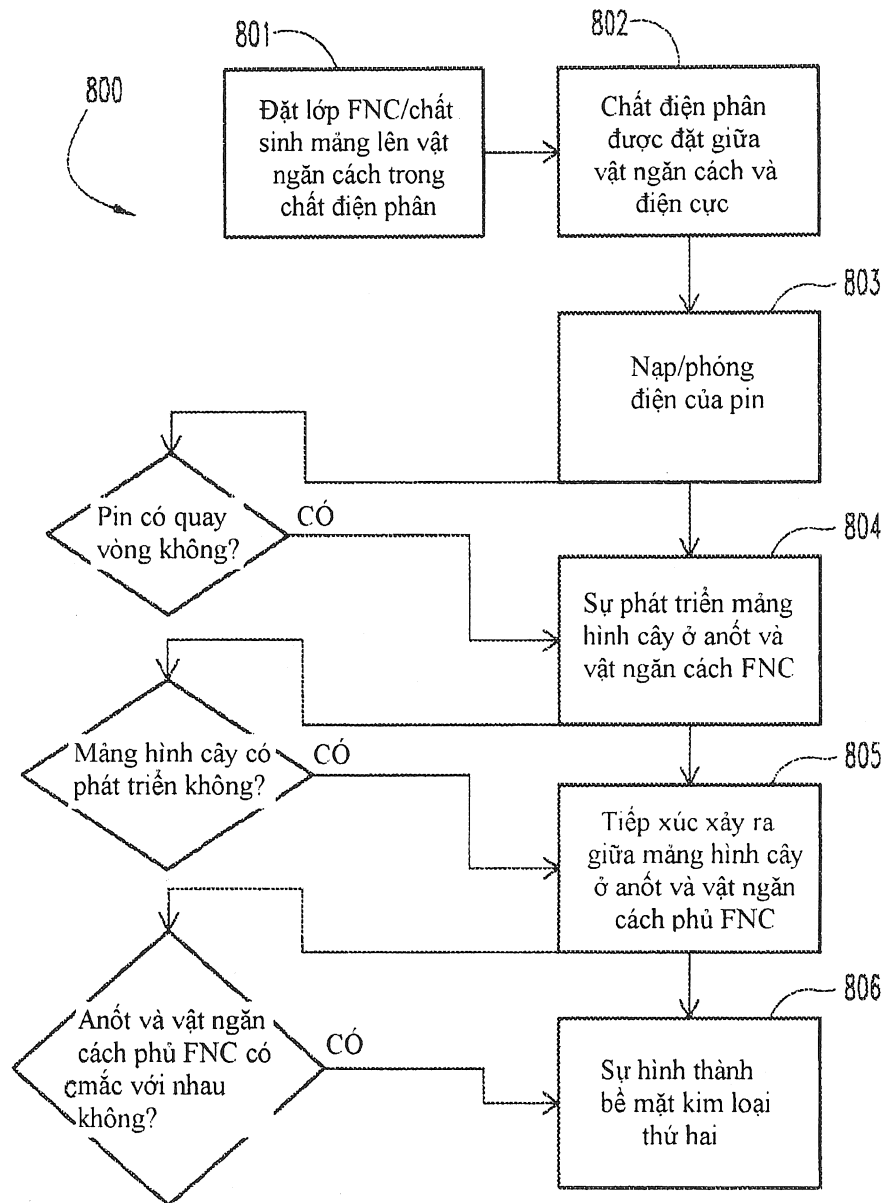


Fig. 9

