



(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)



1-0029539

(51)⁸ H01M 4/58; H01M 4/36

(13) B

(21) 1-2017-04847

(22) 01/05/2015

(86) PCT/JP2015/063138 01/05/2015

(87) WO2016/178280 10/11/2016

(45) 25/09/2021 402

(43) 26/03/2018 360A

(73) ELIYY POWER CO., LTD. (JP)

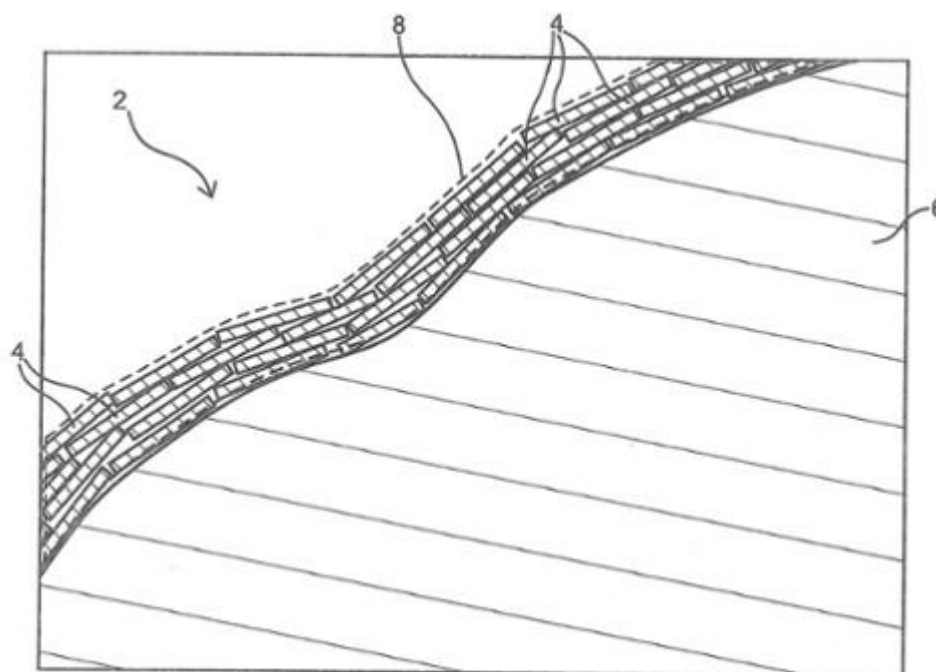
6-4, Osaki 1-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 1410032 (JP)

(72) KUZUSHIMA, Yusuke (JP); HARA, Tomitaro (JP).

(74) Công ty TNHH Dương và Trần (DUONG & TRAN CO., LTD)

(54) VẬT LIỆU HOẠT TÍNH LÀM ĐIỆN CỰC DƯƠNG, ĐIỆN CỰC DƯƠNG VÀ PIN THỨ CẤP SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC DƯƠNG CÓ CHẤT ĐIỆN PHÂN KHÔNG CHỨA NƯỚC

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (6), và màng phủ cacbon (8) được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (6) và bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon (4), trong đó màng phủ cacbon (8) được tạo thành để phổ Raman được đo, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} . Sáng chế cũng đề cập đến điện cực dương (5) của pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước và pin thứ cấp gồm điện cực dương (5) chứa lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương, điện cực âm (32), màng ngăn (34), vỏ pin (11) và chất điện phân.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước, điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước, và pin thứ cấp không chứa nước.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin thứ cấp có lithi làm chất điện phân không chứa nước, chẳng hạn như, pin lithi ion thứ cấp gần đây đã được đưa vào sử dụng thực tế là loại pin nhỏ nhẹ có dung lượng lớn và có thể được sạc/xả.

Các loại pin này có thể được sử dụng làm một nguồn điện cho thiết bị điện tử như thiết bị thông tin di động hoặc máy tính cá nhân có kích cỡ cuốn sổ tay, mà rất nhanh chóng trở nên nhỏ hơn, và bên cạnh đó, pin đã được nghiên cứu và phát triển làm pin cho hệ thống chứa điện tĩnh dung lượng lớn giữa những mối quan tâm ngày càng tăng về việc tiết kiệm tài nguyên, tiết kiệm năng lượng, và hiệu quả năng lượng với mục đích bảo vệ trên phương diện quốc tế môi trường toàn cầu mà gần đây đang suy thoái. Bên cạnh đó, trong ngành công nghiệp ô tô, pin lithi ion thứ cấp đã được nghiên cứu và phát triển làm pin để dẫn động mô tơ cho xe điện hoặc xe điện lai để đạt được việc sử dụng hiệu quả năng lượng.

Nói chung, dung dịch chất điện phân không chứa nước được điều chế bằng cách hòa tan muối lithi vào dung môi hữu cơ được sử dụng làm dung dịch chất điện phân trong pin lithi ion thứ cấp.

Do dung dịch chất điện phân không chứa nước là vật liệu dễ cháy, pin thông thường cũng được cung cấp với cơ cấu an toàn, chẳng hạn như, van an toàn hoặc màng ngăn.

Cơ cấu an toàn như vậy có cấu trúc sao cho, khi một trạng thái bất thường xảy ra, chẳng hạn như, sự phát nhiệt từ pin do sạc quá mức, van an toàn được tách ra để giải phóng áp lực bên trong của pin tăng nhằm ngăn chặn sự nổ pin.

Cơ cấu an toàn này cũng có cấu trúc sao cho, khi một trạng thái bất thường xảy ra, chẳng hạn như, sự phát nhiệt từ pin do sạc quá mức, lỗ tạo thành trên màng ngăn được đóng (ngắt) để chặn đường di chuyển của các ion dẫn điện trong pin nhằm ngăn ngừa sự tiến triển thêm của các phản ứng, khi nhiệt độ pin đạt khoảng 120°C.

Thêm nữa, vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được cung cấp màng phủ cacbon phủ lên bề mặt của các hạt vô cơ dạng olivin đã được biết đến (xem, ví dụ, tài liệu sáng chế 1)

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật bản số 2015-65134

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, trong cơ cấu an toàn có cấu trúc thông thường, dung dịch điện phân nạp vào pin sôi do nhiệt sinh ra khi pin nạp quá mức, và do đó, van an toàn của pin được mở ra. Khi van an toàn mở, dung dịch chất điện phân trong pin được đẩy ra khắp nơi từ pin, điều này có thể ảnh hưởng xấu đến các thiết bị ngoại vi.

Thêm nữa, phương pháp đóng bằng nhiệt đường di chuyển cho các ion dẫn điện trong màng ngăn là cơ cấu ngăn chặn tình trạng bất thường do sạc quá mức có thể hạn chế loại vật liệu màng ngăn. Bên cạnh đó, nếu sự phát sinh nhiệt quá mức tiến triển, chức năng ngăn ngừa hiện tượng đoản mạch giữa điện cực âm và điện cực dương bị suy yếu do sự co lại của toàn bộ màng ngăn, ví dụ, có thể ngăn chặn chức năng dừng trạng thái bất thường không hoạt động đúng.

Trong bối cảnh nhu cầu ngày càng tăng về tính an toàn của chức năng bảo vệ trong thời gian sạc quá mức, nhu cầu về cơ cấu an toàn ngày càng tăng đối với cơ cấu bảo vệ, chẳng hạn như, van an toàn và màng ngăn.

Sáng chế được thực hiện để giải quyết vấn đề nêu trên, và đề xuất vật liệu hoạt tính mới làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước có chức năng bảo vệ chống lại sự nạp quá mức.

Sáng chế đề xuất vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước, bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương, và màng phủ cacbon được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính cho điện cực dương và bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon, trong đó màng phủ cacbon được tạo thành để phổ Raman được đo, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của

dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là 80 cm^{-1} hoặc nhỏ hơn.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế bao gồm các hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương. Vì vậy, vật liệu hoạt tính làm điện cực dương có thể thúc đẩy phản ứng của pin trong điện cực dương trên bề mặt của các hạt vật liệu tích điện dương.

Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế bao gồm một màng phủ cacbon được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương và bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Do đó, màng phủ cacbon có độ dẫn cao, nhờ đó các electron liên quan đến phản ứng của pin trong điện cực dương có thể được dẫn qua màng phủ cacbon. Theo đó, ngay cả khi các hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương là các chất có điện trở tương đối cao, vẫn có thể giảm trở kháng nội của điện cực dương.

Màng phủ cacbon bao gồm trong vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế được tạo ra để phổ Raman được đo, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80 cm^{-1} . Điều này cho phép màng phủ cacbon dần dần trở thành các mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Vì vậy, khi pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước ở trong tình trạng quá nạp, điện trở của màng phủ cacbon có thể tăng lên, do đó dòng điện chảy qua pin có thể nhanh chóng được giảm. Điều này đã được xác thực bằng các thí nghiệm do tác giả sáng chế thực hiện.

Không rõ lý do điện trở của màng phủ cacbon được tăng lên trong tình trạng quá nạp. Tuy nhiên, có thể cho rằng, do quá nạp, thế năng của lớp màng cacbon tăng lên, dẫn đến sự thay đổi của lớp màng cacbon. Ví dụ, có thể coi là mặt phẳng mạng lục giác cacbon bị oxy hóa.

Nếu điện trở của màng phủ cacbon có thể tăng lên khi pin ở trong tình trạng quá nạp, dòng điện sạc chảy qua pin trong tình trạng quá nạp có thể được giảm một cách nhanh chóng, theo đó sự phát sinh nhiệt của pin có thể nhanh chóng bị dập tắt. Do đó, sự tăng nhiệt độ của pin có thể bị triệt tiêu. Điều này dẫn đến việc làm cho áp suất bên trong của pin không gia tăng vì quá nạp, do đó có khả năng ngăn chặn được sự phát nổ

của pin. Hơn nữa, sự phát sinh nhiệt của pin trong tình trạng quá nạp có thể bị kim hãm mà không sử dụng chức năng đóng của màng ngăn thông thường được sử dụng.

Cụ thể, khi vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế được sử dụng, pin có cơ cấu cải thiện sự an toàn độc lập khác với chức năng đóng của màng ngăn có thể được sản xuất.

Ngoài ra, khi pin ở trong tình trạng quá nạp, nhiệt sinh ra từ pin được giảm, do đó pin, trong đó van an toàn không được kích hoạt ngay cả khi pin ở trạng thái quá nạp có thể được sản xuất.

Trong khi đó, pic của dải G (pic gần khoảng 1590cm^{-1}) thường được quan sát cho (các nguyên tử cacbon có ba liên kết) cacbon sp^2 và tương ứng với sự dao động căng C-C của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Pic của dải D (pic gần khoảng 1350cm^{-1}) trong quang phổ Raman cho thấy một khiếm khuyết cấu trúc của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Tỷ lệ I_D/I_G của quang phổ Raman được coi là phản ánh tỷ lệ giữa các mặt phẳng mạng của mặt phẳng mạng lục giác cacbon và các cạnh của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Có thể coi là tỷ lệ của các mặt phẳng mạng của mặt phẳng mạng lục giác cacbon được bao gồm trong màng phủ cacbon tăng lên, khi tỷ lệ I_D/I_G nhỏ hơn. Cụ thể, có thể coi là mặt phẳng mạng lục giác cacbon tăng và kích thước của mặt phẳng mạng lục giác cacbon tăng lên, khi tỷ lệ I_D/I_G nhỏ hơn. Có thể coi là, nếu tỷ lệ I_D/I_G là 0,9 hoặc nhỏ hơn, mặt phẳng mạng lục giác cacbon phát triển đến một mức độ nhất định.

Toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa (FWHM) của pic của dải G được coi là phản ánh bản chất tinh thể của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Người ta cho rằng, chiều rộng của toàn bộ dải tần G càng nhỏ ở nửa tối đa của pic của dải G, tính song song với mặt phẳng mạng cacbon lục giác càng cao, điều này dẫn đến sự tăng chiều dài của mặt phẳng mạng lục giác cacbon và do đó, cấu trúc của màng phủ cacbon trở nên gần hơn với cấu trúc graphit (than chì). Nếu toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa (FWHM) của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} , tính song song cao của các mặt phẳng mạng lục giác cacbon và sự tăng trưởng của mặt phẳng mạng lục giác cacbon ở chừng mực nào đó có thể được mong đợi.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là mặt cắt dạng sơ đồ thể hiện một phần của vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế;

Fig.2(a) là sơ đồ thể hiện điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế, và Fig.2(b) là mặt cắt theo đường A-A trên Fig.2(a), thể hiện điện cực dương;

Fig.3 là sơ đồ mặt cắt ngang thể hiện cấu trúc bên trong của lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được bao gồm trong điện cực dương của pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế;

Fig.4 là sơ đồ mặt cắt ngang của pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế;

Fig.5(a) là sơ đồ thể hiện điện cực âm được bao gồm trong pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế, và Fig.5(b) là sơ đồ mặt cắt theo đường B-B trên Fig.5(a), thể hiện điện cực âm;

Fig.6 là hình vẽ phối cảnh thể hiện kết cấu bộ sản xuất điện trong pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế;

Fig.7(a) đến Fig.7(c) là các đồ thị thể hiện kết quả thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ 1;

Fig.8(a) đến Fig.8(c) là các đồ thị thể hiện kết quả của thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ so sánh 2;

Fig.9 là đồ thị thể hiện kết quả phù hợp trong phổ Raman cho bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo ví dụ 1;

Fig.10 là đồ thị thể hiện kết quả phù hợp trong phổ Raman cho bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo ví dụ so sánh 1;

Fig.11(a) và Fig.11(b) là các hình ảnh TEM của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1;

Fig.12(a) và Fig.12(b) là các hình ảnh TEM của bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo sáng chế được đặc trưng bởi việc bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương, và màng phủ cacbon được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương và bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon, trong đó màng phủ cacbon được tạo thành để phổ Raman, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} , được đo.

Trong vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế, tốt hơn là nếu các mặt phẳng mạng lục giác cacbon được sắp xếp sao cho các mặt phẳng mạng của chúng đối diện với bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương.

Theo cấu hình của màng phủ cacbon mô tả ở trên, khi pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước ở trong tình trạng quá nạp, điện trở của màng phủ cacbon có thể tăng lên để cho phép giảm nhanh chóng dòng điện chảy qua pin. Điều này đã được kiểm chứng bằng các thí nghiệm do tác giả sáng chế thực hiện.

Tốt hơn là, trong vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế, màng phủ cacbon được cung cấp sao cho chiều dài trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon được bao gồm trong hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của màng phủ cacbon là 3nm hoặc lớn hơn.

Theo cấu hình của màng phủ cacbon mô tả ở trên, khi pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước ở trong tình trạng quá nạp, điện trở của màng phủ cacbon có thể tăng lên để cho phép giảm nhanh chóng dòng điện chảy qua pin. Điều này đã được kiểm chứng bằng các thí nghiệm do tác giả sáng chế thực hiện.

Tốt hơn là, trong vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế, các hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương là các hạt hợp chất loại olivin hoặc các hạt hợp chất loại NASICON.

Theo cấu hình này, khi pin trong tình trạng quá nạp, sự tiến triển của phản ứng phân hủy vật liệu hoạt tính làm điện cực dương có thể bị ức chế, điều này có thể ngăn không cho pin sinh ra nhiệt.

Sáng chế này cũng đề xuất điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước được cung cấp lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương bao gồm vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo sáng chế.

Theo điện cực dương của sáng chế, màng phủ cacbon trên hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được bao gồm trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được phép có hoạt động để chặn sự dẫn điện khi pin trong tình trạng quá nạp. Vì vậy, có thể sản xuất được pin an toàn hơn.

Sáng chế cũng đề xuất pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước có điện cực dương theo sáng chế, điện cực âm, màng ngăn được kẹp giữa điện cực dương và điện cực âm, chất điện phân không chứa nước và vỏ pin giữ điện cực dương, điện cực âm, màng ngăn, và chất điện phân không chứa nước.

Theo pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước của sáng chế, khi pin ở trạng thái quá nạp, điện trở bên trong của điện cực dương có thể tăng lên, theo đó có thể giảm được dòng điện sạc qua pin. Do đó, việc tạo ra nhiệt từ pin ở trạng thái quá nạp có thể được ngăn chặn, cho phép ngăn chặn sự tăng áp suất bên trong của pin.

Sau đây, phương án được ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả, có dựa trên các hình vẽ kèm theo. Các cấu trúc được thể hiện trên các hình vẽ hoặc được mô tả dưới đây chỉ là các ví dụ minh họa và phạm vi của sáng chế không bị giới hạn ở đó.

Fig.1 là mặt cắt dạng sơ đồ thể hiện một phần của vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế. Fig.2(a) là sơ đồ thể hiện điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế, và Fig.2(b) là mặt cắt, theo đường A-A trên Fig.2(a), thể hiện điện cực dương. Fig.3 là sơ đồ mặt cắt ngang thể hiện cấu trúc bên trong của lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được bao gồm trong điện cực dương của pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế. Fig.4 là sơ đồ mặt cắt ngang của pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế. Fig.5(a) là sơ đồ thể hiện điện cực âm được bao gồm trong pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế, và Fig.5(b) là sơ đồ mặt cắt, theo đường B-B trên Fig.5(a), thể hiện điện cực âm. Fig.6 là hình vẽ phối cảnh thể hiện kết cấu bộ sản xuất điện trong pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án của sáng chế.

Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo một phương án được đặc trưng ở chỗ bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 và lớp màng phủ cacbon 8 được tạo thành trên bề mặt của

hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 và có nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4, trong đó màng phủ cacbon 8 được tạo thành để phổ Raman, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} , được đo.

Điện cực dương 5 cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước theo phương án này được đặc trưng bởi việc được cung cấp lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 bao gồm vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 nêu trên.

Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 theo phương án của sáng chế được đặc trưng bởi việc bao gồm điện cực dương 5 nêu trên, điện cực âm 32, màng ngăn 34 giữa điện cực dương 5 và điện cực âm 32, chất điện phân không chứa nước 15, và vỏ pin 11 giữ điện cực dương 5, điện cực âm 32, màng ngăn 34, và chất điện phân không chứa nước 15.

Sau đây, sáng chế sẽ mô tả vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2, điện cực dương 5 và pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30.

1. Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương

Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 và màng phủ cacbon 8 được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 và bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4.

Hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 có thể được tạo thành có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ $0,2\mu\text{m}$ đến $200\mu\text{m}$, tốt hơn là, có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ $0,2\mu\text{m}$ đến $100\mu\text{m}$, bao gồm cả các giá trị này. Lưu ý rằng độ dày của màng phủ cacbon 8 không đáng kể vì nó nhỏ hơn nhiều so với đường kính hạt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6.

Hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 có thể là hạt của các chất có cấu trúc tinh thể olivin (các hợp chất loại olivin). Ví dụ về các hợp chất loại olivin bao gồm LiFePO_4 , $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (trong đó $0,05 \leq x \leq 1,2$ và $0 \leq y \leq 1$, và M là ít nhất một hoặc nhiều nguyên tố được lựa chọn từ Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B, và Nb).

Hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 có thể là hạt của các hợp chất NASICON, mà có thể được đại diện bởi $\text{Y}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. Hợp chất loại NASICON có tinh

thể giống hình thoi, ví dụ về các hợp chất loại NASICON bao gồm $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2+x}\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_x\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$, và $\text{Li}_{1+x}\text{FeNb}(\text{PO}_4)_3$.

Hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 cũng có thể là hạt lithi oxit compozit kim loại chuyển tiếp (loại có lớp, spinen, v.v.) mà có thể được trích xuất ngược và chèn các ion lithi.

Bên cạnh đó, vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 có thể bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 nêu trên một mình hoặc có thể bao gồm hai hoặc nhiều loại hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6.

Hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 cũng có thể là các hạt của hỗn hợp oxit natri kim loại chuyển tiếp. Ví dụ, hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 có thể là hạt oxit được đại diện bởi $\text{Na}_b\text{M}^2_c\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ (trong đó $2 \leq b \leq 6$, $2 \leq c \leq 5$, và M^2 là một hoặc nhiều loại nguyên tố kim loại chuyển tiếp), như $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ hoặc $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$; hạt oxit được đại diện bởi $\text{Na}_d\text{M}^3_e\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (trong đó $3 \leq d \leq 6$, $1 \leq e \leq 2$, và M^3 là một hoặc nhiều nguyên tố kim loại chuyển tiếp,) như $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ hoặc $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$; hạt oxit được đại diện bởi $\text{Na}_f\text{M}^4_g\text{Si}_2\text{O}_6$ (trong đó $1 \leq f \leq 2$, $1 \leq g \leq 2$, và M^4 là một hoặc nhiều nguyên tố được lựa chọn từ nguyên tố kim loại chuyển tiếp, Mg, và Al), chẳng hạn như $\text{Na}_2\text{FeSiO}_6$, hạt phát phát như NaFePO_4 hoặc $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; hạt borat như NaFeBO_4 hoặc $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$; hạt florua được đại diện bởi $\text{Na}_h\text{M}^5\text{F}_6$ (trong đó $2 \leq h \leq 3$ và M^5 là một hoặc nhiều nguyên tố kim loại chuyển tiếp,) như Na_3FeF_6 hoặc Na_2MnF_6 .

Ngoài ra, vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 có thể bao gồm chỉ một loại trong số các hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 ở trên hoặc có thể bao gồm hai hoặc nhiều loại hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6.

Màng phủ cacbon 8 được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6. Mạng phủ cacbon 8 cũng bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4. Độ dày của lớp phủ màng cacbon 8 có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 2nm đến 20nm, bao gồm cả các giá trị này.

Màng phủ cacbon 8 có thể được tạo thành theo cách để lớp phủ hợp chất hữu cơ được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6, và lớp phủ này là đối tượng của việc xử lý nhiệt trong một trường không oxy hóa và cacbon hóa.

Mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 là lớp cacbon có cấu trúc mạng lục giác phẳng được tạo thành bởi sự lai hóa sp^2 . Lưu ý rằng độ dày của mặt phẳng mạng lục

giác cacbon 4 khoảng 0,335nm. Kích cỡ của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 là kích thước của một mặt phẳng mạng.

Các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong màng phủ cacbon 8 có thể có cấu trúc lớp mỏng, trong đó các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 thường được ép lớp, cấu trúc lớp mỏng, trong đó các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được làm phẳng không đều hoặc cấu trúc trong đó mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 nằm lên nhau không đều.

Màng phủ cacbon 8 được tạo thành để phổ Raman, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9, được đo. Màng phủ cacbon 8 cũng được tạo thành để phổ Raman, trong đó toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa (FWHM) của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} , được đo. Theo cấu hình này, màng phủ cacbon 8 có thể được tạo thành để tạo ra các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4. Vì vậy, khi pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 ở trạng thái quá nạp, điện trở của màng phủ cacbon 8 có thể tăng lên để cho phép giảm nhanh dòng điện chạy qua pin. Điều này đã được kiểm chứng bằng các thí nghiệm do tác giả sáng chế thực hiện.

Cường độ pic I_D của dải D, cường độ pic I_G của dải G, tỷ lệ I_D/I_G , và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G có thể thu được bằng cách đo quang phổ Raman của vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 hoặc lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 và làm cho phổ Raman thu được qua quá trình thích ứng với chức năng giả Voigt.

Chi tiết của quá trình này được mô tả sau đây.

Màng phủ cacbon 8 có thể được tạo thành để các mặt phẳng mạng của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 tạo thành màng phủ cacbon 8 đối diện với bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6. Như vậy, khi pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 trong tình trạng quá nạp, điện trở của lớp màng cacbon 8 có thể được tăng lên để giúp giảm nhanh dòng điện chạy qua pin. Điều này đã được kiểm chứng bằng các thí nghiệm do tác giả sáng chế thực hiện.

Ví dụ như, trong vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 được thể hiện trên Fig.1, màng phủ cacbon 8 có thể được tạo thành để có cấu trúc, trong đó các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được sắp xếp để đối diện với bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 nằm lên nhau.

Màng phủ cacbon 8 có thể được tạo thành để kích thước trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 nằm trong khoảng từ 3nm đến 12nm, bao gồm cả các giá trị này. Theo cấu hình này, khi pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 ở trạng thái quá nạp, điện trở của màng phủ màng cacbon 8 có thể được tăng lên để có thể giảm nhanh dòng điện chạy qua pin. Điều này đã được kiểm chứng bằng các thí nghiệm do tác giả sáng chế thực hiện.

Lưu ý rằng kích thước của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 có thể được đo từ hình ảnh TEM của màng phủ cacbon 8.

2. Điện cực dương cho pin thứ cấp có điện phân không chứa nước

Điện cực dương 5 cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước được sử dụng cho điện cực dương tạo thành pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 hoặc để sản xuất pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30.

Điện cực dương 5 cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước được cung cấp lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 bao gồm vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 nêu trên. Ngoài ra, điện cực dương 5 có thể có cấu trúc trong đó lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 được tạo thành trên bộ gom dòng điện cực dương 3.

Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 bao gồm vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 2 nêu trên và chất kết dính. Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 cũng có thể bao gồm chất phụ trợ dẫn điện 7.

Làm chất phụ trợ dẫn điện 7 được chứa trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1, có thể sử dụng axetylen đen, muội than lò và cacbon đen. Việc bao gồm các chất phụ trợ dẫn điện 7 trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 cho phép thu gom hiệu quả điện tử được tạo ra bởi phản ứng điện cực.

Ví dụ về chất kết dính được bao gồm trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 bao gồm polyvinyliden florua (PVDF), polytetrafloetylen (PTFE), styren-butadien copolyme (SBR), cao su acrylonitril, và hỗn hợp của cao su acrylonitril và PTFE. Việc bao gồm chất kết dính trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể ngăn cản không để cấu trúc xốp của lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 bị sập.

Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được tạo thành theo cách mà, ví dụ, vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được dán bằng cách thêm dung môi

cho bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương, các chất dẫn điện phụ trợ 7 và chất kết dính, và chuẩn bị dán vào bộ gom điện cực dương 3. Ví dụ về dung môi được sử dụng để chuẩn bị bột nhão bao gồm dimetylformamit, N-metylpyrrolidon, isopropanol và toluen.

Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể có cấu trúc lớp và có thể được tạo thành để có độ dày nhất định. Độ dày của lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được thiết lập nằm trong khoảng từ 1 μ m đến 300 μ m, bao gồm cả các giá trị này.

Ngoài ra, lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được tạo thành trên bộ gom dòng điện cực dương dạng tấm 3. Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được tạo thành trên cả bề mặt chính của bộ gom dòng điện cực dương dạng tấm 3, hoặc có thể được tạo thành trên một trong số bề mặt chính của bộ gom dòng điện cực dương dạng tấm 3. Ví dụ, lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được tạo thành trên cả mặt chính của bộ gom dòng điện cực dương dạng tấm 3 như trong điện cực dương 5 được thể hiện trên Fig.2(a) và Fig.2(b).

Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có cấu trúc xốp, và có lỗ bên trong 9. Do đó, các lỗ 9 trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được làm đầy bằng chất điện phân không chứa nước 15, có thể thúc đẩy phản ứng điện cực trong các lỗ 9. Do đó, diện tích bề mặt của lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 trên đó điện cực phát triển phản ứng có thể tăng lên, và do đó, các đặc tính của pin có thể được tăng cường. Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 có thể được cấu hình để có cấu trúc xốp như được thể hiện trên mặt cắt trên Fig.3, chẳng hạn.

Bộ gom dòng điện cực dương 3 là bộ thu gom điện tử được tạo ra bởi phản ứng điện cực trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1. Bộ gom dòng điện cực dương 3 có thể có dạng tấm. Hơn nữa, bộ gom dòng điện cực dương 3 có thể là lá kim loại hoặc lá nhôm. Khi điện cực dương 5 bao gồm bộ gom dòng điện cực dương 3, điện trở nội của pin có thể được giảm bớt.

Bộ gom dòng điện cực dương 3 có thể có một phần trong đó lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 1 không được tạo thành trên bề mặt của nó. Ngoài ra, bộ gom dòng điện cực dương 3 có thể được kết nối với phần tử kết nối điện cực dương 13 trên phần này. Phần của bộ gom dòng điện cực dương 3 nối với phần tử kết nối điện cực dương 13 có thể được tạo thành như trong điện cực dương 5 được thể hiện trên

Fig.2(a). Lưu ý rằng phần tử kết nối điện cực dương 13 có thể kết nối điện đến đầu cuối kết nối bên ngoài 18a của điện cực dương như trong pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 được thể hiện trên Fig. 4.

3. Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước

Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 được cung cấp cùng với điện cực dương 5 nêu trên, điện cực âm 32, màng ngăn 34 được kẹp giữa điện cực dương 5 và điện cực âm 32, chất điện phân không chứa nước 15, và vỏ pin 11 chứa điện cực dương 5, điện cực âm 32, màng ngăn 34, và chất điện phân không chứa nước 15.

Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 là pin bao gồm điện cực dương, điện cực âm và chất điện phân không chứa nước. Chẳng hạn, pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 là pin lithi ion thứ cấp, pin natri ion thứ cấp, hoặc tương tự.

Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 được cung cấp cùng với điện cực dương 5 cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước. Do điện cực dương 5 cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước đã được mô tả ở trên, phần mô tả của nó sẽ được bỏ qua. Lưu ý rằng điện cực dương 5 có thể bao gồm bộ phận sản xuất điện 22 được thể hiện trên Fig.6 cùng với điện cực âm 32 và màng ngăn 34.

Điện cực âm 32 bao gồm lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm xốp 36 chứa vật liệu hoạt tính làm điện cực âm xốp. Điện cực âm 32 cũng bao gồm bộ gom dòng điện cực âm 38.

Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 36 có thể chứa vật liệu hoạt tính làm điện cực âm, tác nhân dẫn, chất kết dính, và các bộ phận tương tự.

Ví dụ về vật liệu hoạt tính làm điện cực âm bao gồm graphit, cacbon graphit hóa một phần, cacbon cứng, cacbon mềm, LiTiO_4 , Sn, và Si. Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 36 có thể chứa một loại trong số vật liệu hoạt tính làm điện cực âm nêu trên một mình hoặc có thể chứa hai hay nhiều loại vật liệu hoạt tính làm điện cực âm nêu trên.

Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 36 có thể được tạo thành trên bộ gom dòng điện cực âm 38 dạng tấm. Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 36 có thể được tạo thành trên cả bề mặt chính của bộ gom dòng điện cực âm dạng tấm 38, lẫn có thể được tạo thành trên một trong các bề mặt chính của bộ gom dòng điện cực âm dạng tấm 38. Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 38 có thể được tạo thành trên cả bề mặt

chính của bộ gom dòng điện cực âm 38 như trong điện cực âm 32 được thể hiện trên Fig.5(a) và Fig.5(b). Bên cạnh đó, điện cực âm 32 có thể bao gồm bộ phận sản xuất điện 22 được thể hiện trên Fig.6 cùng với điện cực dương 5 và màng ngăn 34.

Lưu ý rằng lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 36 có thể được tạo thành theo cách dễ, ví dụ, keo dán vật liệu hoạt tính làm điện cực âm được chuẩn bị bằng cách thêm một dung môi vào bột vật liệu hoạt tính làm điện cực âm, tác nhân dẫn, và chất kết dính, và keo dán đã chuẩn bị được bôi lên bộ gom dòng điện cực âm 38.

Bộ gom dòng điện cực âm 38 là phần tử thu gom các electron tạo ra bởi các phản ứng điện cực trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm 36. Bộ gom dòng điện cực âm 38 có thể dạng hình tấm. Hơn nữa, bộ gom dòng điện cực âm 38 có thể là một lá kim loại hoặc lá đồng. Bên cạnh đó, bộ gom dòng điện cực âm 38 có thể kết nối điện đến đầu cuối kết nối điện bên ngoài 18b của điện cực âm.

Màng ngăn 34 có hình dạng tấm, và được đặt xen giữa điện cực dương 5 và điện cực âm 32. Bên cạnh đó, màng ngăn 34 có thể bao gồm bộ phận sản xuất điện 22 như được thể hiện trên Fig.6 cùng với điện cực dương 5 và điện cực âm 32. Sự tạo thành của màng ngăn 34 có thể ngăn chặn dòng ngắn mạch truyền giữa điện cực dương 5 và điện cực âm 32.

Màng ngăn 34 không có gì hạn chế đặc biệt, miễn là nó có thể ngăn chặn dòng ngắn mạch chảy và truyền ion mà được dẫn giữa điện cực dương và điện cực âm. Ví dụ, màng polyolefin xốp mịn có thể được sử dụng.

Màng ngăn 34 có thể được cung cấp cơ cấu đóng mà làm tan màng ngăn 34 tại một nhiệt độ nhất định để đóng (tắt) các lỗ để chặn đường dẫn cho các ion dẫn điện giữa điện cực dương và điện cực âm. Cấu hình này có thể ngăn chặn pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước 30 khỏi việc tạo ra nhiệt một cách bất thường.

Bộ phận sản xuất điện 22 có thể được cấu hình để điện cực dương 5 và điện cực âm 32 được bố trí xen kẽ ở nếp gấp đáy của màng ngăn 34 được gấp theo kết cấu chữ chi, như trong bộ phận sản xuất điện 22 trên Fig.6.

Vỏ pin 11 là hộp chứa giữ điện cực dương 5, điện cực âm 32, màng ngăn 34, và chất điện phân không chứa nước 15. Vật liệu vỏ pin 11 có thể là vật liệu cứng hoặc vật liệu mềm. Ví dụ cụ thể về vật liệu vỏ pin 11 bao gồm vật liệu kim loại như nhôm, hợp kim nhôm, sắt, hợp kim sắt, hoặc vật liệu không gỉ, nhựa cứng, và túi dát thành màng. Vật liệu vỏ pin 11 có thể là vật liệu kim loại mạ niken, thiếc, crom, hoặc kẽm.

Vỏ pin 11 có thể có lỗ đóng bởi nắp 12. Theo cấu hình này, bộ phận sản xuất điện 22 có thể được chứa trong vỏ pin 11.

Bên cạnh đó, vỏ pin 11 hoặc nắp 12 có thể được cung cấp van an toàn được mở ra khi áp suất bên trong của pin tăng lên. Vì vậy, khi pin đang ở trong tình trạng bất thường do sinh nhiệt bất thường bởi sự quá nạp hoặc tương tự, van an toàn sẽ tách để giải phóng áp lực tăng bên trong pin, do đó ngăn sự phát nổ của pin.

Chất điện phân không chứa nước 15 được chứa trong vỏ pin 11 để phục vụ như phương tiện dẫn ion giữa điện cực dương và điện cực âm. Bên cạnh đó, chất điện phân không chứa nước 15 bao gồm dung môi không chứa nước, và một muối điện phân hòa tan trong dung môi không chứa nước. Lưu ý rằng chất điện phân không chứa nước 15 có thể lỏng hoặc dạng gel.

Ngoài ra, chất điện phân không chứa nước 15 có thể là chất điện phân mà tạo thành màng phủ điện trở trong lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương bằng cách sạc khi pin được quá nạp. Hơn nữa, màng phủ điện trở có thể là màng mà cản trở sự phát triển của phản ứng pin. Hơn nữa, màng phủ cản trở có tính chất cách điện.

Ví dụ về dung môi không có nước được sử dụng được chứa trong chất điện phân không chứa nước 15 bao gồm hợp chất cacbonat (hợp chất cacbonat mạch vòng, hợp chất cacbonat mạch, v.v.), lacton, ete, và este. Hai hay nhiều loại dung môi này có thể được sử dụng như một hỗn hợp. Trong số đó, tốt hơn là, một dung môi được điều chế bằng cách trộn hợp chất cacbonat mạch vòng và hợp chất cacbonat mạch.

Ví dụ về các muối điện phân được chứa trong chất điện phân không chứa nước 15 bao gồm LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiBOB , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, và $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$.

Ngoài ra, chất điện phân không chứa nước 15 có thể chứa chất phụ gia như VC (vinylen cacbonat), PS (propan sulton), VEC (vinyl etyl cacbonat), PRS (propen sulton), hợp chất cacbonat mạch hở hoặc cacbonat mạch vòng chứa flo (ví dụ, ít nhất một H ở vị trí 4 và 5 của etylen cacbonat được thay thế bằng F hoặc alkyl florua), hoặc một chất chống cháy. Chất điện phân không chứa nước 15 có thể chứa các chất phụ gia một mình hoặc hai hay nhiều chất phụ gia như là một hỗn hợp.

Tạo thành màng phủ cacbon trên vật liệu hoạt tính làm điện cực dương

Bốn loại bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong các ví dụ 1 và 2 và ví dụ so sánh 1 và 2 đã được chuẩn bị bằng cách tạo thành màng phủ cacbon 8 trên bề

mặt của bột lithi sắt phosphat (LiFePO_4) sử dụng tiền chất cacbon khác nhau. Cụ thể, các loại bột được điều chế như được mô tả dưới đây.

1. Điều chế bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1

(1) Tiền xử lý vật liệu hoạt tính làm điện cực dương

Chất phản ứng lithi sắt photphat (do hãng Toyoshima Manufacturing Co., Ltd. sản xuất) được sử dụng làm nguyên liệu thô của vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được đun nóng và làm khô trong vòng 5 giờ ở 350°C trong khí nitơ để loại bỏ nước hấp phụ trên bề mặt của nó.

(2) Điều chế dung dịch tiền chất cacbon

Etylen hắc ín (tiền chất cacbon) được pha loãng với axeton để điều chế dung dịch tiền chất cacbon chứa 20% etylen hắc ín theo trọng lượng.

(3) Quy trình làm cho tiền chất cacbon bám vào vật liệu hoạt tính làm điện cực dương

480g vật liệu hoạt tính làm điện cực dương xử lý trước đó được thêm vào 100g dung dịch tiền chất cacbon, và sản phẩm thu được trải qua quá trình trộn trong 1 giờ ở vận tốc 20 vòng/phút bởi máy trộn hành tinh (HIVIS MIX Model 2P-03 do hãng PRIMIX Corporation sản xuất) trong một hộp chống ẩm trong điều kiện kiểm soát điểm sương. Sau đó, sản phẩm được đun nóng đến 40°C trong lò, để có thể loại bỏ dung môi, để loại bỏ axeton, là dung môi pha loãng. Như vậy, hỗn hợp chứa cacbon 4% theo trọng lượng được điều chế.

(4) quá trình cacbon hóa

Hỗn hợp được đưa vào quá trình cacbon hóa trong 2 giờ ở 700°C trong khí nitơ trong lò điện (Model KBF-314N1 sản xuất bởi hãng Koyo Thermo Systems Co., Ltd), theo đó bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1 được điều chế.

2. Điều chế bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 2

Etylen hắc ín biến đổi (tiền chất cacbon) không chứa quinolin không hòa tan được pha loãng bằng axeton để điều chế dung dịch tiền chất cacbon chứa 20% theo trọng lượng là etylen hắc ín biến đổi. Bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 2 được điều chế bằng cách sử dụng dung dịch tiền chất cacbon thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1.

3. Điều chế bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1

Pyren (tiền chất cacbon) được pha loãng với axeton để điều chế dung dịch tiền chất cacbon chứa 20% theo trọng lượng là pyren. Bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1 được điều chế bằng cách sử dụng dung dịch tiền chất cacbon thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1.

4. Điều chế bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 2

Sucroza (tiền chất cacbon) được pha loãng với axeton để điều chế dung dịch tiền chất cacbon chứa 20% sucroza theo trọng lượng. Bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 2 được điều chế bằng cách sử dụng dung dịch tiền chất cacbon thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1.

Sản xuất pin lithi ion thứ cấp

Điện cực dương 1 được sản xuất bằng cách sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1, điện cực dương 2 được sản xuất bằng cách sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 2, điện cực dương 3 được sản xuất bằng cách sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1, và điện cực dương 4 được sản xuất bằng cách sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 2. Các điện cực dương từ 1 đến 4 có cấu hình tương tự ngoại trừ bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương. Cụ thể, các điện cực được sản xuất như sau.

Đầu tiên, bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ so sánh 1, hoặc ví dụ so sánh 2, axetylen đen (chất phụ trợ dẫn điện), và polyvinyliden florua (PVDF $((CH_2CF_2)_n)$) (chất kết dính) được pha trộn để có 88-95% theo trọng lượng là bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương và 3,5-4,5% theo trọng lượng là chất phụ trợ dẫn điện trên tương ứng với tổng số 100%. N-metylpyrrolidon (NMP) được thêm vào bột hỗn hợp này và sản phẩm thu được được nhào nặn để điều chế kéo dán vật liệu hoạt tính làm điện cực dương.

Hỗn hợp keo dán vật liệu hoạt tính làm điện cực dương này được gắn lên một lá nhôm (bộ gom dòng điện), và màng phủ được làm khô để tạo thành lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trên bộ gom dòng điện. Như vậy, bốn điện cực dương từ 1 đến 4 được sản xuất.

Tiếp theo, pin lithi ion thứ cấp trong ví dụ 1 được sản xuất bằng cách sử dụng điện cực dương 1 (sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1), pin lithi ion thứ cấp trong ví dụ 2 được sản xuất bằng cách sử dụng điện cực dương 2

(sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 2), pin lithi ion thứ cấp trong ví dụ so sánh 1 được sản xuất bằng cách sử dụng điện cực dương 3 (sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1), và pin lithi ion thứ cấp trong ví dụ so sánh 2 được sản xuất bằng cách sử dụng điện cực dương 4 (sử dụng bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 2). Các pin lithi ion thứ cấp được sản xuất có cấu hình tương tự ngoại trừ điện cực dương. Cụ thể, các pin này được sản xuất như sau.

Bộ sản xuất điện được tạo thành bằng cách chồng điện cực dương 1, điện cực dương 2, điện cực dương 3, hoặc điện cực dương 4, màng ngăn được tạo thành từ polyolefin (nhiệt độ đóng: khoảng 120°C), và điện cực âm cacbon được đặt trong vỏ pin được cung cấp van an toàn trên nắp, và dung dịch điện phân không chứa nước được cho vào vỏ pin. Như vậy, pin lithi ion thứ cấp trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ so sánh 1, và ví dụ so sánh 2 được sản xuất. Là dung dịch điện phân không chứa nước, dung dịch chất điện phân LiPF_6 1M chứa dung môi cacbonat ($\text{EC: DEC: EMC} = 1: 1: 1$), phụ gia (1 phần theo trọng lượng là VC và 1 phần tính theo trọng lượng là FEC tương ứng với 100 phần tính theo trọng lượng của dung dịch chất điện phân), và LiPF_6 làm chất điện phân được sử dụng.

Thử nghiệm quá nạp

Pin lithi ion thứ cấp được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ so sánh 1, và ví dụ so sánh 2 chịu thử nghiệm quá nạp. Cụ thể, thử nghiệm quá nạp được tiến hành như mô tả dưới đây.

Đầu tiên, mỗi pin được sạc đầy đủ trong vòng 6 giờ với dòng điện sạc được thiết lập là 50A và điện áp giới hạn trên được thiết lập là 3,5V. Sau mỗi lần pin được sạc đầy, thử nghiệm quá nạp được tiến hành. Trong thử nghiệm quá nạp, việc sạc CCCV (Constant-Current-Constant-Voltage - dòng và áp không đổi) được tiến hành với dòng điện sạc được thiết lập là 50A là 1 ITA (1CA) và giới hạn trên điện áp giới hạn trên trong các thử nghiệm được thiết lập là 10V. Trong thử nghiệm quá nạp, điện áp giữa đầu cuối kết nối bên ngoài của điện cực dương và đầu cuối kết nối bên ngoài của điện cực âm và dòng điện chạy giữa các đầu cuối kết nối bên ngoài được đo. Bên cạnh đó, trong các thử nghiệm quá nạp, nhiệt độ được đo bởi cặp nhiệt điện được gắn vào vỏ pin.

Bảng 1 cho thấy kết quả của thử nghiệm.

Bảng 1

	Van an toàn sau khi sạc quá mức	Nhiệt độ tăng trong khi sạc quá mức	Nhiệt độ tối đa trong khi sạc quá mức
Ví dụ 1	Đóng	32,8°C	60,7°C
Ví dụ 2	Đóng	39,2°C	66,9°C
Ví dụ so sánh 1	Mở	91,9°C	112,9°C
Ví dụ so sánh 2	Mở	83,8°C	113,2°C

Fig.7 cho thấy kết quả thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ 1 và Fig.8 cho thấy kết quả thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ so sánh 1. Lưu ý rằng trục ngang trên Fig.7 và Fig.8 thể hiện thời gian thử nghiệm với thời điểm bắt đầu thử nghiệm quá nạp được xác định là 0 phút. Hơn nữa, Fig.7(c) và Fig.8(c) cho thấy sự tăng nhiệt độ từ khi bắt đầu thử nghiệm quá nạp.

Khi pin trong ví dụ so sánh 1 liên tục được sạc trong tình trạng quá nạp, điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm tăng lên khoảng 5,5 V, sau đó, trở thành gần như liên tục, như được chỉ ra bởi đường cong điện áp trên Fig.8(a). Sau đó, điện áp nhanh chóng tăng khoảng 12 phút, và điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm đạt đến điện áp giới hạn trên của thử nghiệm vào khoảng 13 phút.

Hơn nữa, trong pin theo ví dụ so sánh 1, dòng điện giữa điện cực dương và điện cực âm nhanh chóng giảm và hầu như không tăng khoảng 13 phút như được chỉ ra bởi đường cong dòng điện trên Fig.8(b).

Hơn nữa, trong pin theo ví dụ so sánh 1, lượng gia tăng nhiệt độ của pin đạt khoảng 90°C như được thể hiện trên Fig.8(c). Lưu ý rằng, trong pin theo ví dụ so sánh 1, van an toàn đã mở và chất điện phân trong vỏ pin bị đẩy ra.

Có thể thấy rằng, trong pin theo ví dụ so sánh 1, nhiệt độ trong pin đạt 120°C hoặc cao hơn, do đó các lỗ trong màng ngăn đã bị đóng để ngăn chặn con đường cho các ion dẫn điện trong pin, bởi vì điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm nhanh chóng tăng lên và dòng điện nhanh chóng giảm ở 12 đến 13 phút.

Các thử nghiệm quá nạp cho các pin trong ví dụ so sánh 2 cũng thể hiện trạng thái điện áp, trạng thái dòng điện, và trạng thái nhiệt độ tương tự như trong các thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ so sánh 1.

Khi pin trong ví dụ 1 liên tục được sạc trong tình trạng quá nạp, điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm tăng dần và đạt đến điện áp giới hạn trên thử nghiệm vào khoảng từ 7 đến 10 phút của thời gian thử nghiệm như được chỉ ra bởi đường cong điện áp trên Fig.7(a). Điều này chỉ ra rằng pin trong ví dụ 1 có tăng điện áp đều hơn pin trong ví dụ so sánh 1.

Hơn nữa, trong pin theo ví dụ 1, khi điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm đạt đến điện áp giới hạn trên thử nghiệm vào khoảng từ 7 đến 10 phút, dòng điện đi qua giữa điện cực dương và điện cực âm dần dần giảm xuống, và hầu như không đổi tại 12 đến 14 phút của thời gian thử nghiệm như được chỉ ra bởi đường cong dòng điện trên Fig.7(b). Pin trong ví dụ 1 thể hiện trạng thái khác với trạng thái, trong đó dòng điện đột ngột ngừng chảy như được quan sát trong trường hợp lỗ trong màng ngăn được đóng.

Hơn nữa, trong pin theo ví dụ 1, nhiệt độ pin tăng dần đến từ 10 đến 12 phút, và sau đó, trở thành gần như không đổi, như được chỉ ra bởi đường cong lượng tăng nhiệt độ được thể hiện trên Fig.7(c). Lượng tăng nhiệt độ của pin trong ví dụ 1 là khoảng 30°C, và có thể coi nhiệt độ bên trong pin không đạt được nhiệt độ mà tại đó các lỗ trong màng ngăn đã bị đóng. Cần lưu ý rằng van an toàn không được mở trong pin theo ví dụ 1.

Có thể coi là trong pin theo ví dụ 1, bởi vì điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm dần dần tăng và dòng điện giữa điện cực dương và điện cực âm dần dần giảm, điện trở bên trong của pin tăng dần khi pin ở trong tình trạng quá nạp.

Thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ 2 cũng thể hiện trạng thái điện áp, trạng thái dòng điện, và trạng thái nhiệt độ tương tự như trong thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ 1.

Thử nghiệm tháo pin sau thử nghiệm quá nạp

Điện cực dương được gỡ bỏ từ pin trong ví dụ 1 và pin trong ví dụ so sánh 1 sau thử nghiệm quá nạp, và điện trở suất của các điện cực dương này được đo bằng cách sử dụng phương pháp bốn đầu cuối. Điện trở suất của các điện cực dương này trước khi được đưa vào pin cũng được đo.

Bên cạnh đó, màng ngăn được tháo khỏi pin trong ví dụ 1 và pin trong ví dụ so sánh 1 sau thử nghiệm quá nạp, và đưa vào thử nghiệm sức cản không khí. Màng ngăn trước khi được đưa vào pin cũng chịu sự thử nghiệm sức cản không khí. Các thử

nghiệm sức cản không khí được tiến hành bằng cách sử dụng máy đo sức cản không khí (bộ thử nghiệm Gurley). Trong thử nghiệm này, thời gian cần thiết cho việc thấm thấu của không khí có thể tích quy định trên một đơn vị diện tích được đo.

Bảng 2 cho thấy các kết quả của việc thử nghiệm này.

Bảng 2

	Điện trở suất của điện cực dương trong ví dụ 1	Điện trở suất của điện cực dương trong ví dụ so sánh 1	Độ thấm khí của màng ngăn của pin trong ví dụ 1	Độ thấm khí của màng ngăn của pin trong ví dụ so sánh 1
Trước khi được đưa vào pin	0,21 Ω .m	0,15 Ω .m	440 giây/100 ml	440 giây/100 ml
Sau thử nghiệm quá nạp	527 Ω .m	8,9 Ω .m	570 giây/100 ml	10000 giây/100 ml trở lên (không đo được)

Kết quả trong bảng 2 cho thấy rằng điện trở suất của điện cực dương trong ví dụ 1 sau thử nghiệm quá nạp là 500 Ω .m hoặc hơn cao hơn nhiều so với điện trở suất trước khi điện cực dương được đưa vào pin. Mặt khác, điện trở suất của điện cực dương trong ví dụ so sánh 1 sau thử nghiệm quá nạp là khoảng 9 Ω .m chỉ ra rằng lượng tăng điện trở suất của điện cực dương nhỏ.

Được hiểu từ kết quả trên là sự tăng về điện trở bên trong của pin trong ví dụ 1 sau thử nghiệm quá nạp là do sự tăng về điện trở bên trong của điện cực dương.

Mặt khác, cần hiểu rằng sự tăng điện trở bên trong của pin trong ví dụ so sánh 1 sau thử nghiệm quá nạp không phải là do sự tăng về điện trở bên trong của điện cực dương.

Hơn nữa, kết quả trong bảng 2 cho thấy sức cản không khí của màng ngăn của pin trong ví dụ 1 sau thử nghiệm quá nạp là khoảng 1,3 lần so với sức cản không khí của màng ngăn không sử dụng. Mặt khác, sức cản không khí của màng ngăn lấy ra khỏi pin trong ví dụ so sánh 1 sau thử nghiệm quá nạp quá lớn không đo lường được.

Được hiểu từ kết quả trên, trong thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ 1, nhiệt độ bên trong pin không đạt được nhiệt độ đóng của màng ngăn. Bên cạnh đó, sự tăng về điện trở bên trong của pin trong thử nghiệm quá nạp không phải là do lỗ trong màng ngăn bị đóng.

Cũng được hiểu rằng, trong thử nghiệm quá nạp cho pin trong ví dụ so sánh 1, nhiệt độ bên trong pin đạt đến nhiệt độ đóng của màng ngăn. Do đó, có thể coi là lỗ trong màng ngăn đã được đóng để ngăn chặn con đường cho các ion dẫn điện trong pin, dẫn đến sự tăng nhanh chóng về điện áp giữa điện cực dương và điện cực âm và giảm nhanh chóng về dòng điện.

Điện cực dương và màng ngăn đã được gỡ bỏ từ pin trong ví dụ 2 sau thử nghiệm quá nạp, và việc đo điện trở suất của điện cực dương và thử nghiệm sức cản không khí của màng ngăn được tiến hành. Kết quả của thử nghiệm sức cản không khí cho pin trong ví dụ 2 cho thấy lỗ trong màng ngăn được đóng như trong pin theo ví dụ so sánh 1. Hơn nữa, kết quả của phép đo điện trở suất của điện cực dương của pin trong ví dụ 2 cho thấy rằng điện trở suất điện của điện cực dương tăng lên như trong pin theo ví dụ 1. Từ kết quả này có thể thấy là hiện tượng tương tự như hiện tượng trong pin theo ví dụ 1 cũng xảy ra trong pin theo ví dụ 2.

Ngoài ra, điện cực dương và màng ngăn được gỡ bỏ từ pin trong ví dụ so sánh 2 sau thử nghiệm quá nạp, và phép đo điện trở suất của điện cực dương và thử nghiệm sức cản không khí của màng ngăn được tiến hành. Kết quả của việc thử nghiệm sức cản không khí cho pin trong ví dụ so sánh 2 cho thấy lỗ trong màng ngăn được đóng như trong pin theo ví dụ so sánh 1. Từ kết quả này có thể thấy là hiện tượng tương tự như hiện tượng trong pin theo ví dụ so sánh 1 cũng xảy ra trong pin theo ví dụ so sánh 2.

Đo quang phổ Raman

Phổ Raman của bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được điều chế trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ so sánh 1, và ví dụ so sánh 2 được đo bằng cách sử dụng máy quang phổ Raman (T64000 do hãng HORIBA Ltd sản xuất). Phổ Raman thu được thông qua phép đo này trải qua quá trình phù hợp với chức năng giả Voigt để tính toán cường độ cực đại I_D của dải D, cường độ pic I_G của dải G, tỷ lệ I_D/I_G và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa pic của dải G. Bảng 3 cho thấy kết quả của việc tính toán. Bên cạnh đó, Fig.9 cho thấy kết quả của quá trình phù hợp cho quang phổ Raman của bột vật

liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1, và Fig.10 cho thấy kết quả của quá trình phù hợp cho quang phổ Raman của bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1.

Bảng 3

	Cường độ pic I_D của dải D	Cường độ pic I_G của dải G	I_D/I_G	Toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G
Ví dụ 1	816,58	965,91	0,85	76,59
Ví dụ 2	856,25	984,28	0,87	77,21
Ví dụ so sánh 1	464,90	436,26	1,07	87,18
Ví dụ so sánh 2	656,98	644,19	1,02	97,78

Như có thể thấy rõ ràng từ kết quả phù hợp được thể hiện trên Fig.9 và Fig.10, quá trình thích hợp có thể được thực hiện cho phổ Raman thu được bằng cách thêm bốn đỉnh cùng nhau.

Đỉnh gần khoảng 1590cm^{-1} là pic của dải G. Pic này thường được quan sát cho cacbon sp^2 (nguyên tử cacbon có ba liên kết) và tương ứng với dao động căng C-C của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Có thể coi là, khi mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong màng phủ cacbon 8 tầng, cường độ đỉnh I_G của dải G tăng. Toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa (FWHM) của pic của dải G được coi là phản ánh bản chất tinh thể của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Có thể thấy rằng, toàn bộ chiều rộng tại nửa cực đại của pic của dải G nhỏ hơn, độ song song của các mặt phẳng mạng lục giác cacbon trở nên cao hơn, dẫn đến sự tăng chiều dài của mặt phẳng mạng lục giác cacbon, và do đó, cấu trúc của màng phủ cacbon trở nên gần hơn với cấu trúc graphit.

Pic gần khoảng 1350cm^{-1} là pic của dải D, và tương ứng với một khiếm khuyết cấu trúc của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Có thể coi rằng, càng có nhiều phần rìa của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong màng phủ cacbon 8, cường độ pic I_D của dải D trở nên càng lớn hơn.

Tỷ lệ I_D/I_G được coi là phản ánh tỷ lệ giữa mặt phẳng mạng của mặt phẳng mạng lục giác cacbon và cạnh của mặt phẳng mạng lục giác cacbon. Có thể coi là tỷ lệ giữa mặt phẳng mạng của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong màng phủ cacbon 8 tăng lên, khi tỷ lệ I_D/I_G trở nên nhỏ hơn. Cụ thể, có thể coi là mặt phẳng

mạng lục giác cacbon 4 phát triển và kích thước của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 tăng lên, khi tỷ lệ I_D/I_G trở nên nhỏ hơn.

So sánh các kết quả phù hợp của ví dụ 1 và ví dụ 2 và các kết quả phù hợp của ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2 được thể hiện trong bảng 3, tỷ lệ I_D/I_G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 trong ví dụ 1 và ví dụ 2, trong khi I_D/I_G là lớn hơn hoặc bằng 0,9 trong các ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2. Do đó, có thể coi là mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong các ví dụ 1 và ví dụ 2 phát triển hơn so với của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2.

Ngoài ra, thấy rằng toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa (FWHM) của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} trong các ví dụ 1 và ví dụ 2, trong khi toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa (FWHM) của pic của dải G là lớn hơn hoặc bằng 80cm^{-1} trong các ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2. Do đó, các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong các ví dụ 1 và ví dụ 2 có tính song song cao hơn và phát triển hơn so với mặt phẳng mạng hình lục giác cacbon 4 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong các ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2.

Do đó, với cấu hình, trong đó màng phủ cacbon 8 được tạo thành để phổ Raman, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} , được đo, điện trở của màng phủ cacbon 8 có thể tăng lên khi pin trong tình trạng quá nạp.

Quan sát TEM

Màng phủ cacbon 8 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1 được trực tiếp quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (EM-002B được sản xuất bởi Topcon Corporation). Màng phủ cacbon 8 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1 cũng được trực tiếp quan sát. Lưu ý rằng quá trình bong (flaking) không được tiến hành.

Fig.11(a) cho thấy hình ảnh TEM của bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 1, và Fig.11(b) cho thấy hình ảnh phóng to của vùng C trong phần gạch chấm trên Fig.11(a).

Từ Fig.11, thấy rằng độ dày của màng phủ cacbon 8 khoảng 4nm. Cũng thấy rằng màng phủ cacbon 8 có cấu trúc trong đó mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được sắp xếp đối mặt với bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương 6 nằm trên nhau.

Bên cạnh đó, kích thước trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 là khoảng 4,5nm.

Màng phủ cacbon 8 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ 2 được quan sát trực tiếp. Mặc dù không được thể hiện, kích thước trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 là khoảng 3,2nm.

Fig.12(a) cho thấy hình ảnh TEM của bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 1, và Fig.12(b) cho thấy hình ảnh phóng to của vùng D bao quanh bởi đường nét đứt trên Fig.12(a).

Từ Fig.12, thấy rằng màng phủ cacbon 8 có cấu trúc phức tạp của mặt phẳng mạng lục giác cacbon tinh xảo 4.

Bên cạnh đó, kích thước trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 khoảng 1,5nm.

Màng phủ cacbon 8 được bao gồm trong bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương trong ví dụ so sánh 2 được quan sát trực tiếp. Mặc dù không được thể hiện, kích thước trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 khoảng 1,6nm.

Kết quả trong đó kích thước trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 trong ví dụ của sáng chế lớn hơn trong ví dụ so sánh cho thấy xu hướng tương tự như kết quả đo phổ Raman.

Ngoài ra, có thể coi rằng, do cấu hình, trong đó màng phủ cacbon 8 có cấu trúc trong đó các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 được sắp xếp đối diện với bề mặt của điện cực dương hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương nằm lên nhau để song song với nhau trong chừng mực nào đó, điện trở của màng phủ cacbon 8 có thể tăng lên khi pin trong tình trạng quá nạp. Trừ khi mặt phẳng mạng lục giác cacbon có kích thước nhất định, cấu trúc trong đó mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 nằm lên nhau để song song với nhau trong chừng mực nào đó không thể được tạo thành, và do đó, sự bất thường cấu trúc với định hướng kém có thể được tạo thành.

Trong ví dụ 1, sự tăng sức cản của điện cực dương xảy ra trước đó. Lý do cho điều này được coi là kết nối dẫn giữa mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 bao gồm

màng phủ cacbon 8 bị cắt trước đó. Để cắt kết nối dẫn trước đó, có thể coi là mong muốn rằng màng phủ cacbon 8 có kết nối dẫn ít giữa các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4. Theo đó, mong muốn là kích thước trung bình của các mặt phẳng mạng lục giác cacbon 4 là lớn hơn hoặc bằng 3nm.

Khi màng phủ cacbon được tạo thành trong vật liệu hoạt tính làm điện cực dương, tiền chất cacbon trải qua quá trình cacbon hóa. Nếu quá trình này được thực hiện ở 1000°C hoặc cao hơn, cấu trúc tinh thể của vật liệu hoạt tính làm điện cực dương có thể sụp đổ. Có thể coi là rất khó thiết lập kích thước trung bình của mặt phẳng mạng cacbon lục giác 4 của màng phủ cacbon 8 bao gồm bột vật liệu hoạt tính làm điện cực dương khoảng 12nm hoặc lớn hơn do các hạn chế về nhiệt độ trong quá trình cacbon hóa.

Nếu độ dày của màng phủ cacbon 8 quá lớn, độ dẫn của lithi ion với vật liệu hoạt tính làm điện cực dương giảm đi, và nếu nó quá nhỏ, độ dẫn điện tử giảm đi. Về điểm này, độ dày của màng phủ cacbon 8 tốt nhất được thiết lập nằm trong khoảng từ 3 đến 10nm.

Các số chỉ dẫn được sử dụng trong bản mô tả như sau:

- 1: Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương;
- 2: Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương;
- 3: Bộ gom dòng điện cực dương;
- 4: Mặt phẳng mạng lục giác cacbon;
- 5: Điện cực dương;
- 6: Hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương;
- 7: Chất dẫn phụ trợ;
- 8: Màng phủ cacbon;
- 9: Lỗ;
- 11: Vỏ pin;
- 12: Nắp;
- 13: Bộ phận kết nối điện cực dương;
- 14: bộ phận kết nối điện cực âm;
- 15: Chất điện phân không chứa nước;
- 16a, 16b: Vít;
- 18a, 18b: Đầu cuối kết nối bên ngoài;

- 20a, 20b: Bộ phận cách điện bên ngoài;
- 21a, 21b: Bộ phận cách điện bên trong;
- 22: Bộ phận sản xuất điện;
- 25: Màng co;
- 30: Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước;
- 32: Điện cực âm;
- 34: Màng ngăn;
- 36: Lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực âm;
- 38: Bộ gom dòng điện cực âm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương cho pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước, bao gồm hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (6), và màng phủ cacbon (8) được tạo thành trên bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (6) và bao gồm nhiều mặt phẳng mạng lục giác cacbon (4), trong đó màng phủ cacbon (8) được tạo thành để phổ Raman được đo, trong đó tỷ lệ I_D/I_G giữa cường độ pic I_D của dải D và cường độ pic I_G của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9 và toàn bộ chiều rộng ở nửa tối đa của pic của dải G là nhỏ hơn hoặc bằng 80cm^{-1} .
2. Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo điểm 1, trong đó các mặt phẳng mạng lục giác cacbon (4) được sắp xếp sao cho các mặt phẳng mạng đó đối diện với bề mặt của hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (6).
3. Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo điểm 1 hoặc 2, trong đó màng phủ cacbon (8) được bố trí để chiều dài trung bình của mặt phẳng mạng lục giác cacbon (4) được bao gồm trong hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của màng phủ cacbon (8) là 3nm trở lên.
4. Vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 3, trong đó hạt vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (6) là hạt hợp chất loại olivin hoặc các hạt hợp chất loại NASICON.
5. Điện cực dương (5) của pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước bao gồm lớp vật liệu hoạt tính làm điện cực dương (2) gồm vật liệu hoạt tính làm điện cực dương theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.
6. Pin thứ cấp có chất điện phân không chứa nước bao gồm điện cực dương (5) theo điểm 5, điện cực âm (32), màng ngăn (34) được kẹp giữa điện cực dương (5) và điện cực âm (32), chất điện phân không chứa nước, và vỏ pin (11) chứa điện cực dương (5), điện cực âm (32), màng ngăn (34), và chất điện phân không chứa nước.

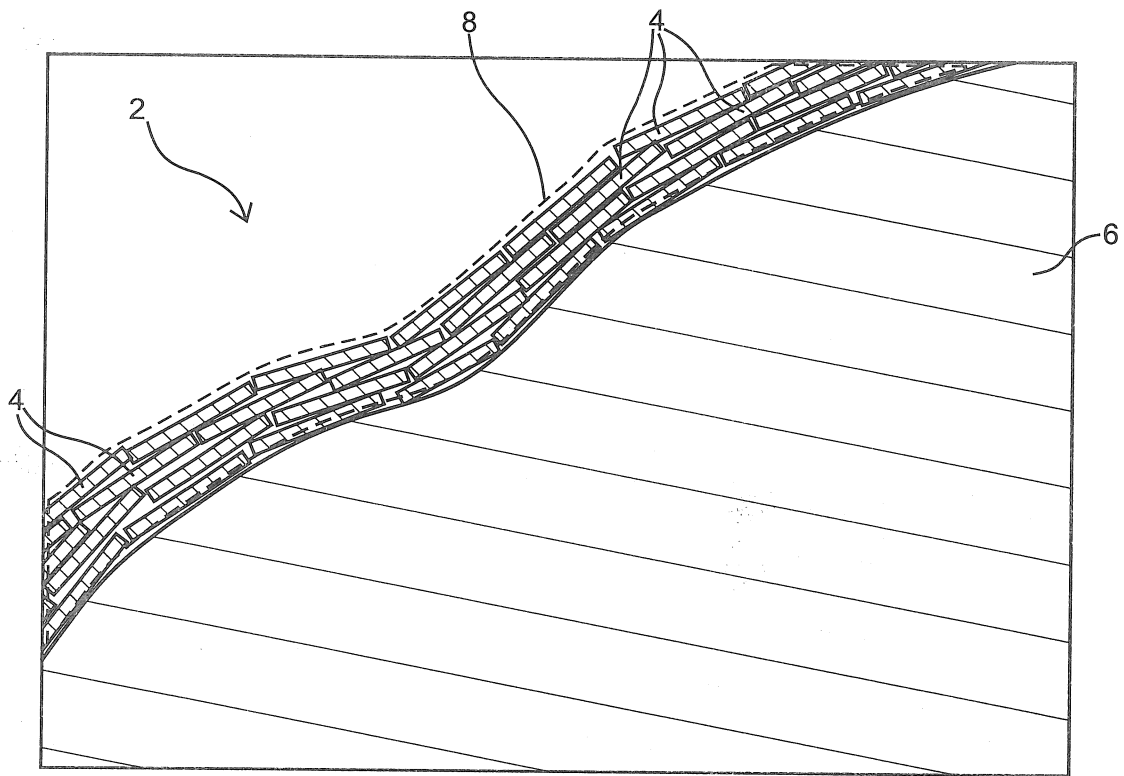


Fig.1

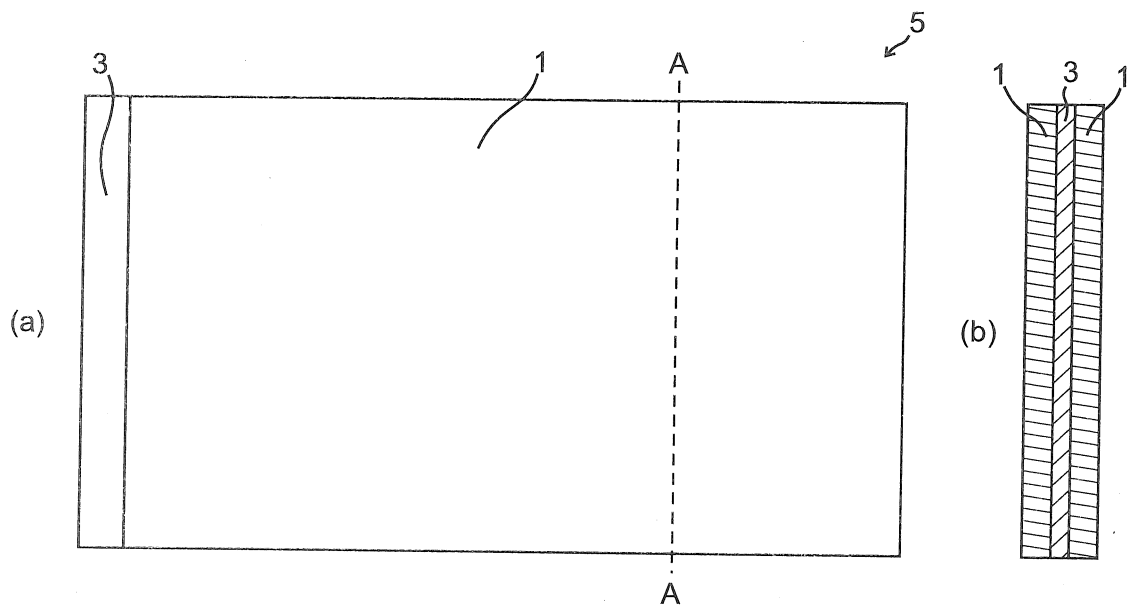


Fig.2

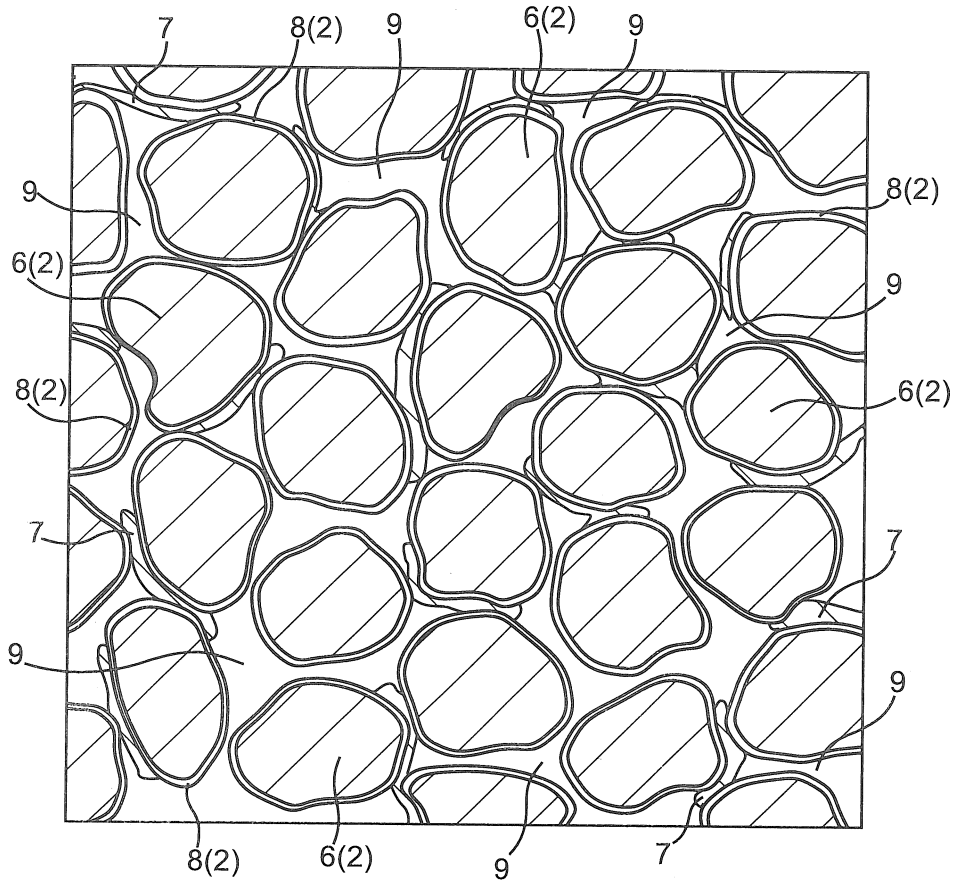


Fig.3

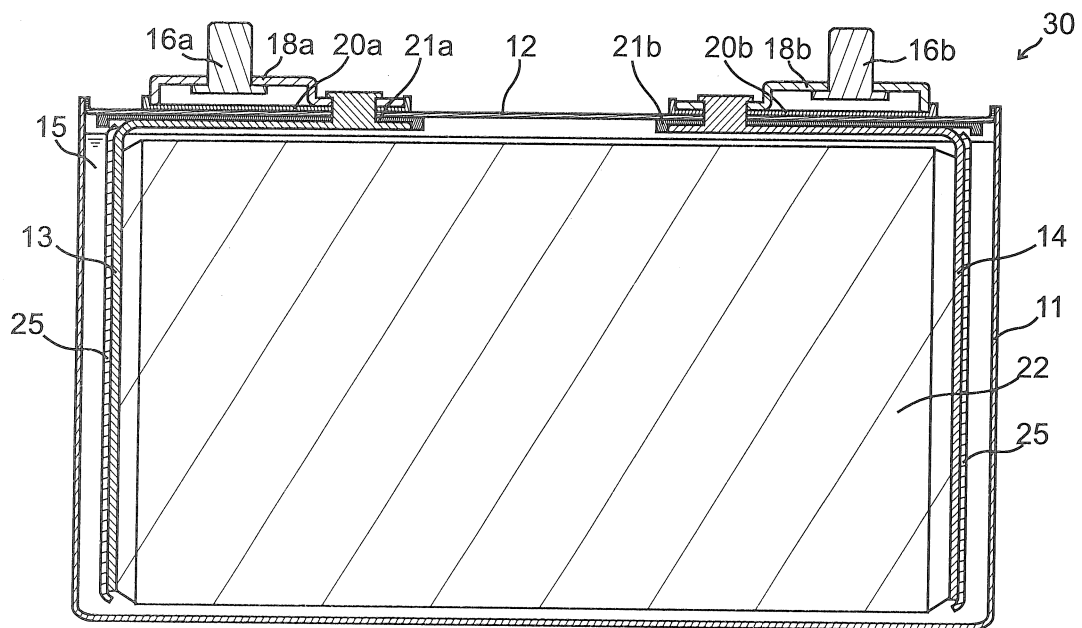
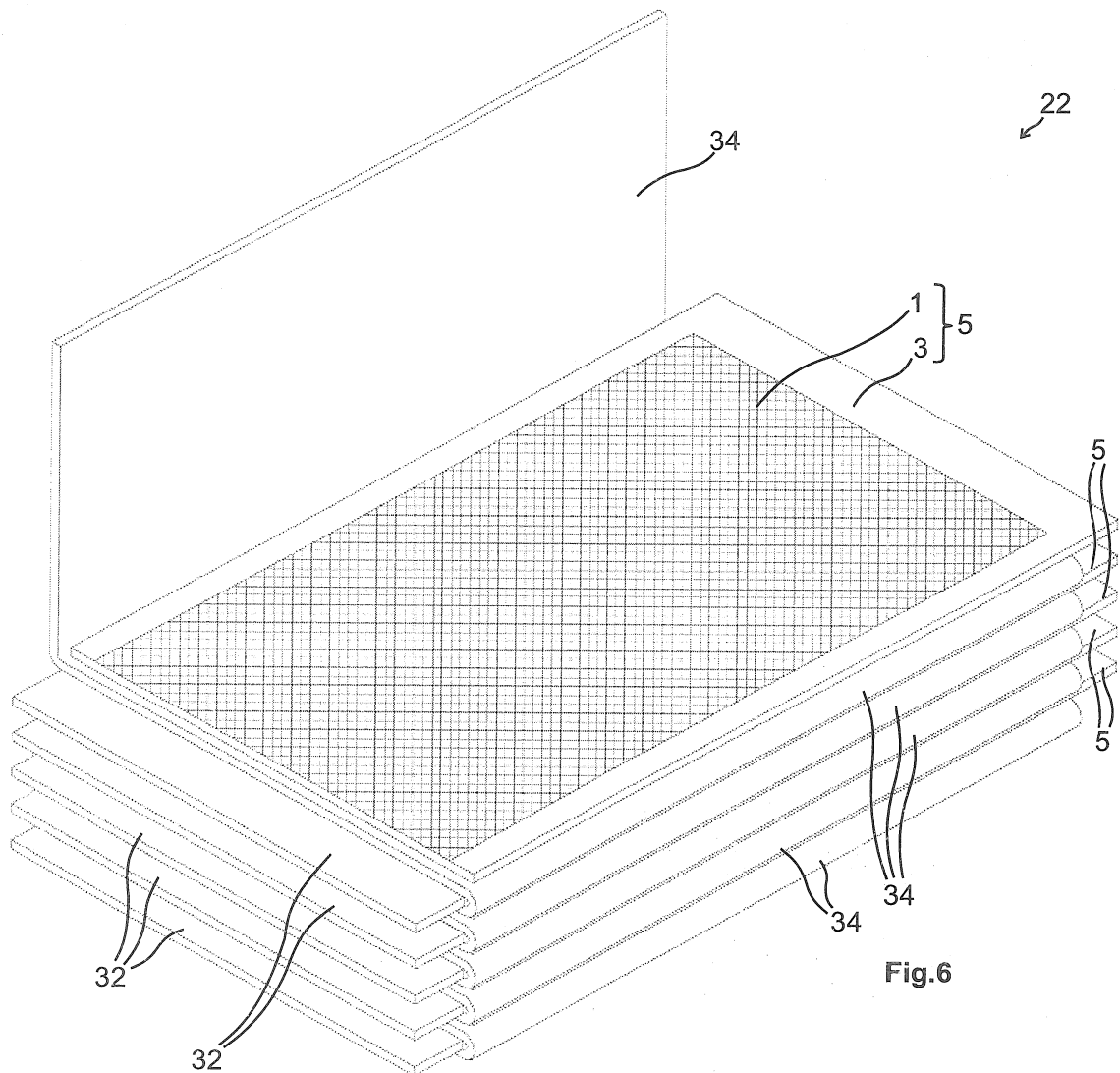
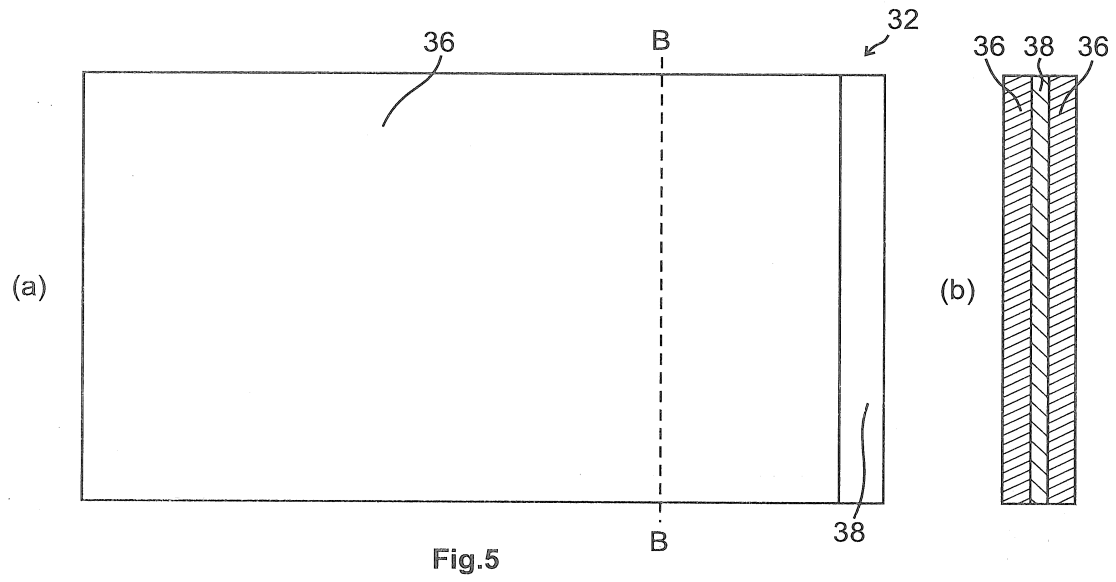


Fig.4



Ví dụ 1

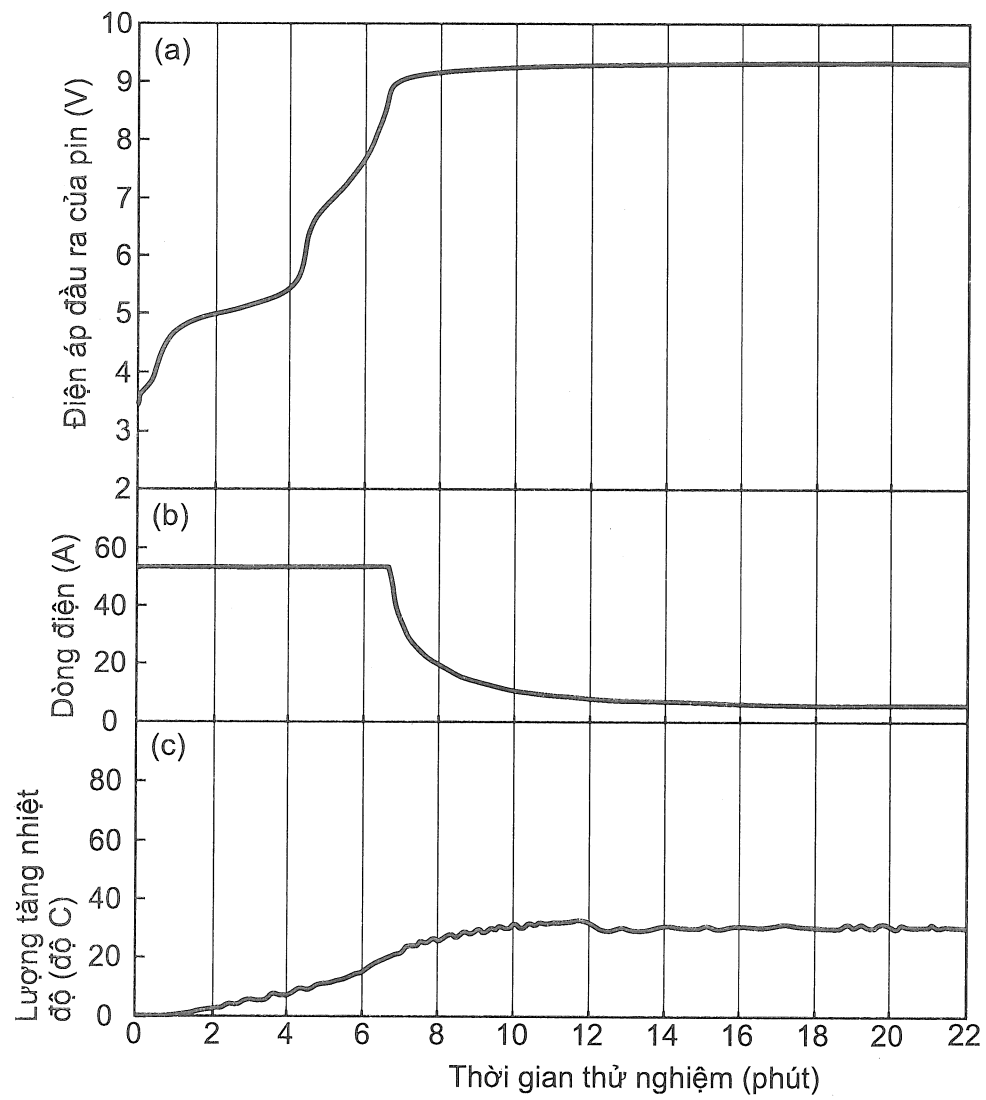


Fig.7

Ví dụ so sánh 1

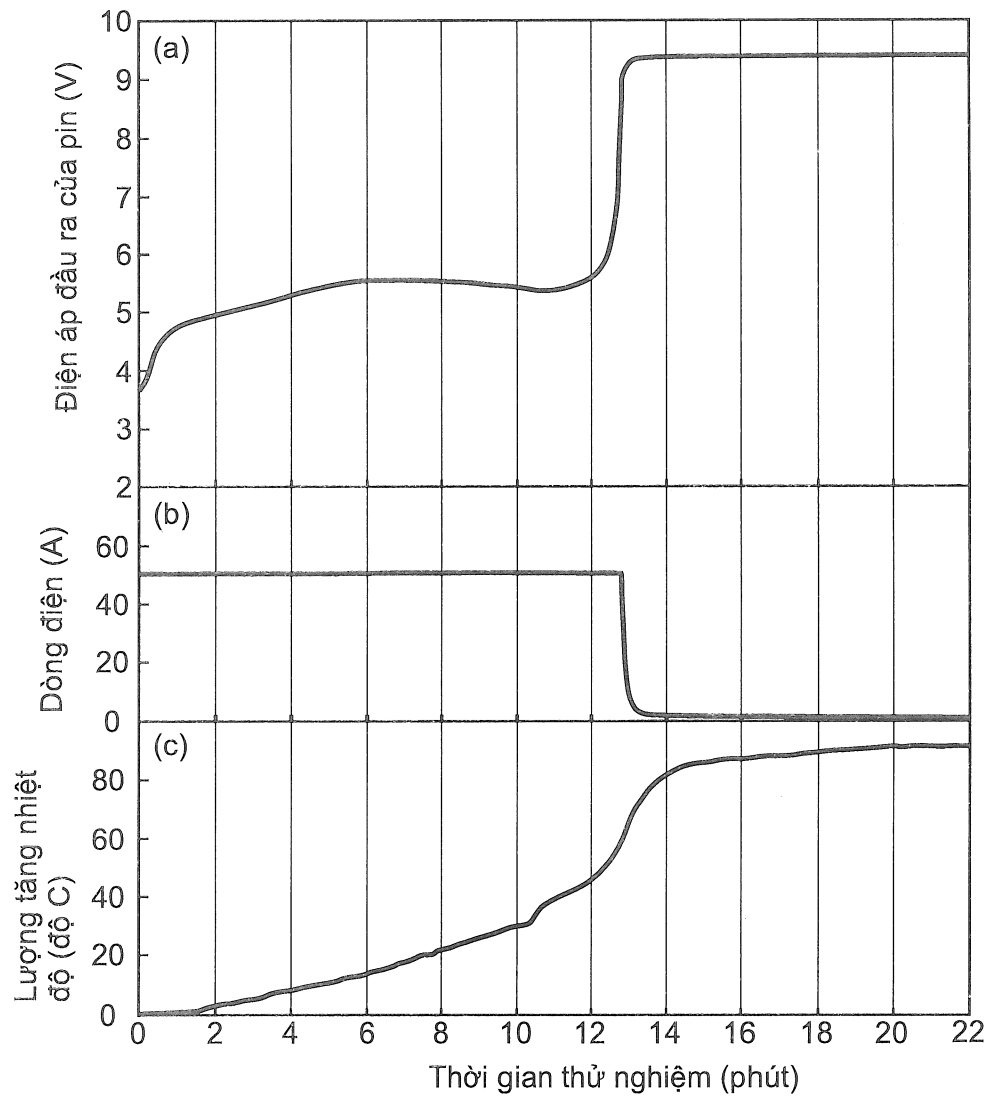


Fig.8

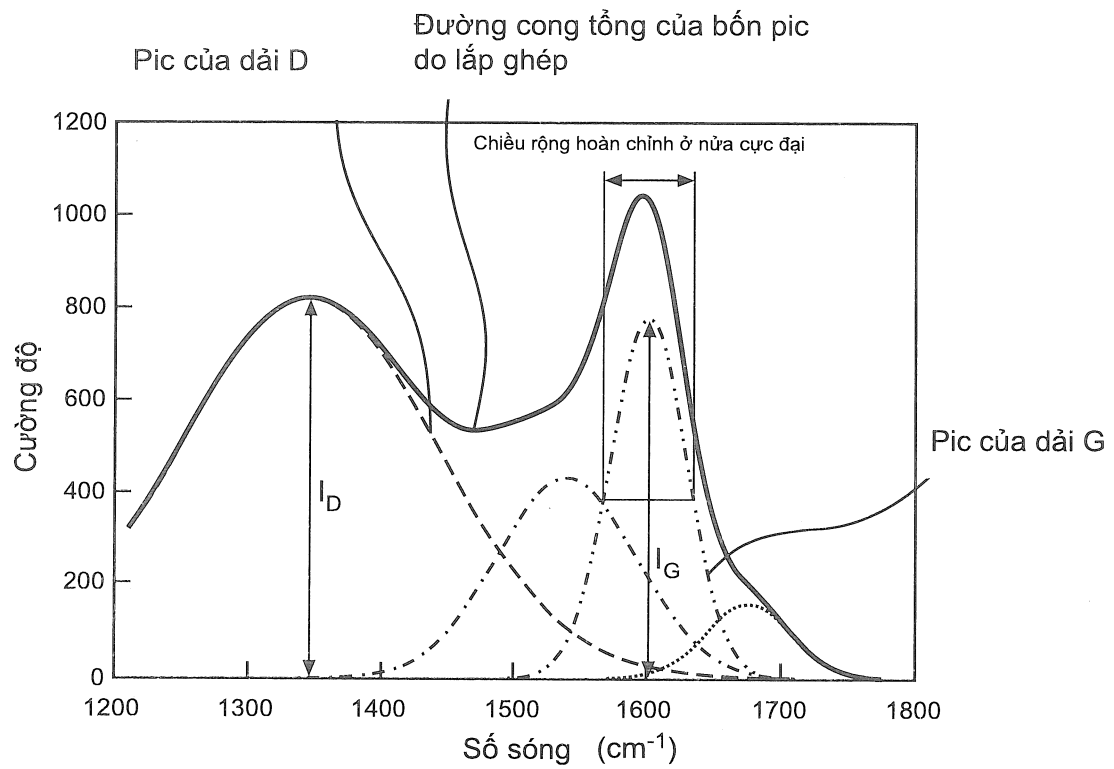


Fig.9

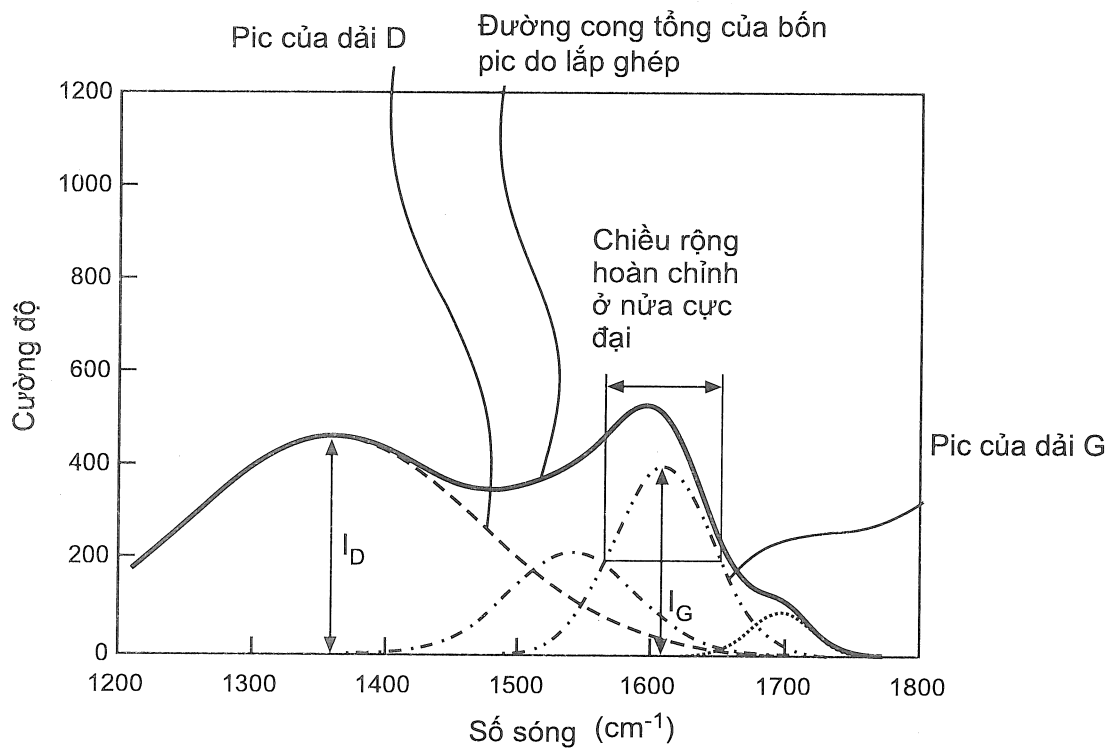


Fig.10

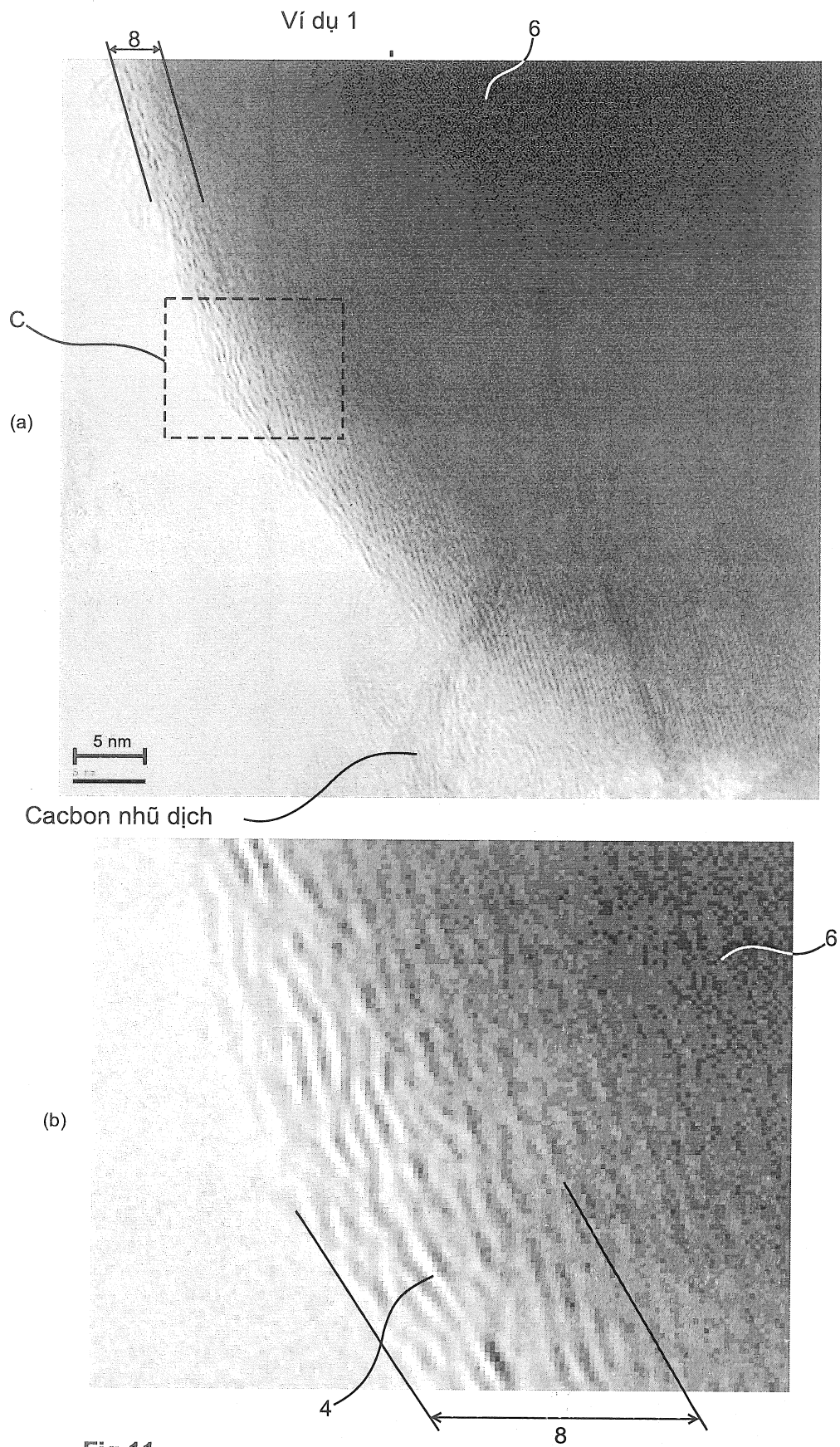


Fig.11

Ví dụ so sánh 1

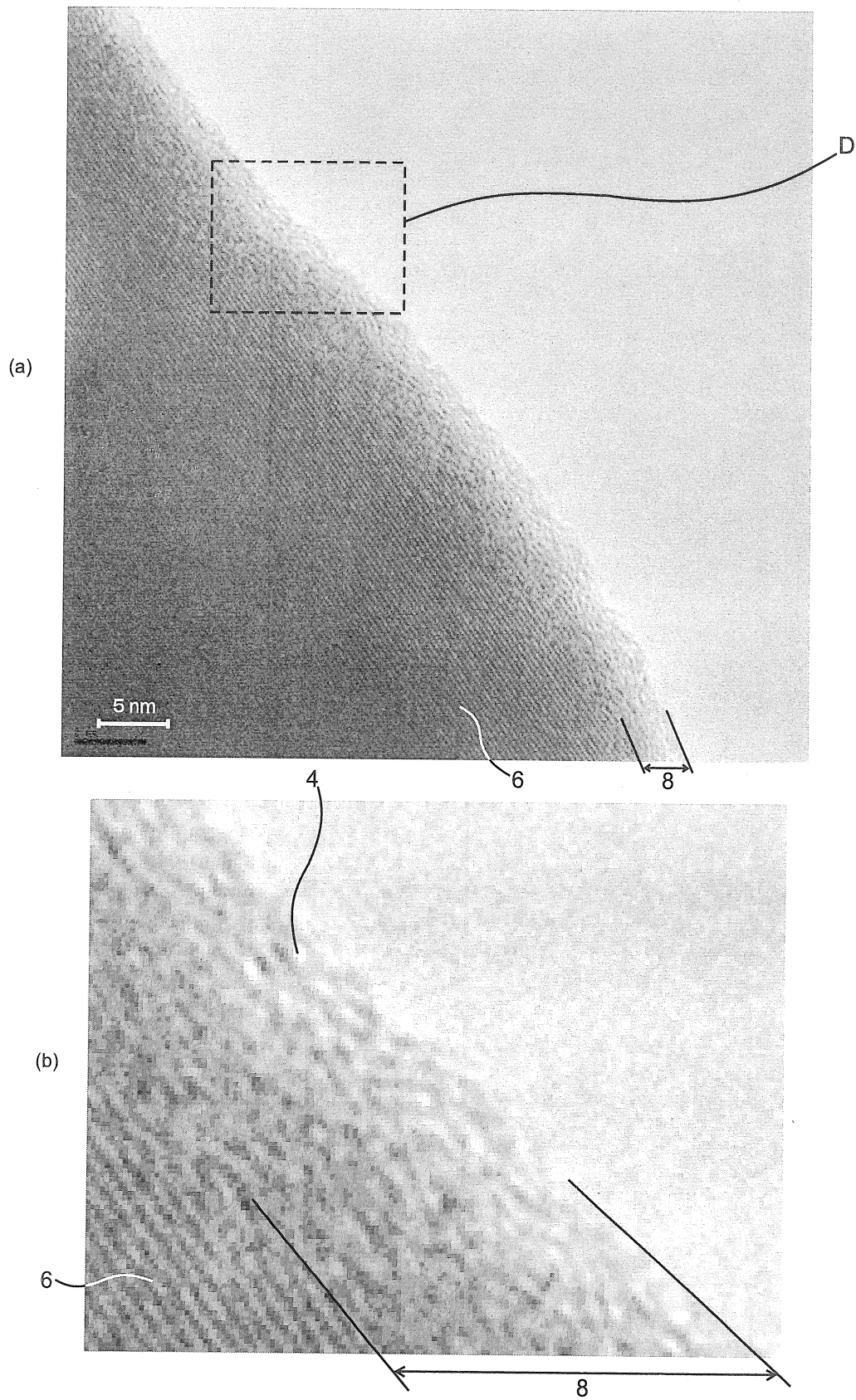


Fig.12