



(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)



1-0034153

(51)⁷ H01M 4/485; C01G 23/00

(13) B

(21) 1-2016-04167

(22) 30/03/2015

(86) PCT/US2015/023263 30/03/2015

(87) WO2015/153413 08/10/2015

(30) 14/230,435 31/03/2014 US

(45) 25/11/2022 416

(43) 25/05/2017 350A

(73) TRONOX LLC (US)

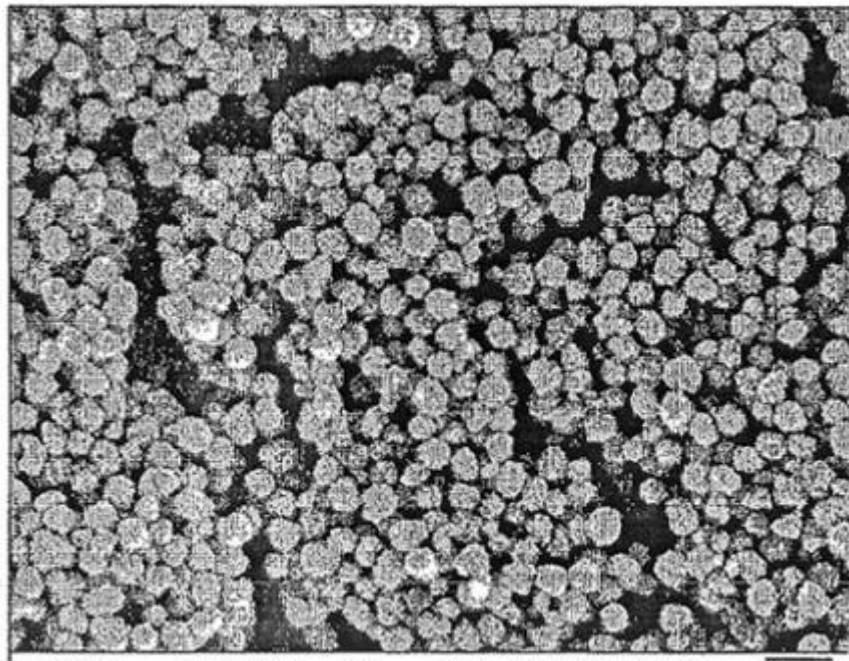
3301 NW 150th St, Oklahoma City, OK 73134, United States of America

(72) Guoyi FU (US).

(74) Công ty cổ phần tư vấn Trung Thực (TRUNG THUC.,JSC)

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO RA HẠT CHỨA LITHI, HẠT NANO CHỨA LITHI VÀ PIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin, phương pháp này bao gồm các bước: tạo ra hỗn hợp của các hạt tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi; và gia nhiệt hỗn hợp này ở nhiệt độ cao trong bình áp suất kín để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của các hạt titan đioxit không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt. Sáng chế còn đề cập đến pin bao gồm điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào hoặc các hạt spinel lithi titanat được tạo ra theo sáng chế.



CRISTAL Sb:98 SEM SEI 2,0kV X100 000 WD 2,0mm 100nm

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất các hạt titan đioxit có lithi đan xen và các hạt lithi titanat được làm thích ứng để sử dụng trong các anốt dùng cho pin ion lithi, cũng như phương pháp tạo ra các hạt này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin ion lithi là các pin nạp lại được dựa vào sự dịch chuyển của các ion lithi giữa các điện cực. Các pin này thường được sử dụng trong các lĩnh vực điện tử do mật độ năng lượng cao, mật độ công suất cao của chúng, và đặc tính nạp/xả nhanh. Anốt thường được làm bằng graphit và catốt thường được làm bằng nguyên liệu đan xen lithi, như LiCoO_2 , các điện cực này được nối thông qua chất điện phân lỏng, như LiPF_6 trong dung môi không nước.

Trong lĩnh vực kỹ thuật này có một nhu cầu về các nguyên liệu chế tạo anốt cải tiến để sử dụng trong pin ion lithi nhằm thay thế các nguyên liệu trên cơ sở cacbon thông thường, như graphit, mà có thể trong một số trường hợp thời lượng có chu kỳ tương đối ngắn và thời gian nạp tương đối dài. Lithi titanat có cấu trúc tinh thể spinel (nghĩa là $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nói cách khác được biết là LTO) được dùng với sự gia tăng phổ biến dưới dạng các nguyên liệu chế tạo anốt trong pin ion lithi, đặc biệt là đối với các ứng dụng ô tô điện và trữ năng lượng. Lithi titanat thay đổi thành cấu trúc tinh thể muối mỏ dưới dạng các ion lithi được đưa vào trong khi thay đổi, và thay đổi trở lại thành cấu trúc tinh thể spinel dưới dạng các ion lithi phân ly. Lithi titanat ít bị thay đổi về thể tích mạng của nó do nạp/xả so với nguyên liệu cacbon, và tạo ra ít nhiệt ngay cả khi bị đoản mạch với điện cực dương, nhờ đó ngừa được các tai nạn về hỏa hoạn và đảm bảo mức độ an toàn cao. Ngoài ra, việc sử dụng lithi titanat làm nguyên liệu chế tạo anốt dẫn đến tuổi thọ của pin dài hơn (có thể nạp lại với nhiều chu kỳ hơn) và thời gian nạp ngắn hơn (phút so với giờ).

Lithi titanat có cấu trúc spinel khối lập phương với sự sắp đặt tinh thể và độ tinh khiết theo pha lớn để tạo ra mức hiệu suất cao trong pin ion lithi là rất được mong muốn. Các spinel lithi titanat, giống như các nguyên liệu gốm khác, có thể được tạo ra

theo các quy trình phản ứng ở trạng thái rắn thông thường; nghĩa là trộn cùng với các thành phần oxit và làm nóng hoặc đốt cháy hỗn hợp này để tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng ở trạng thái rắn. Do các giới hạn về động học của các chất phản ứng ở trạng thái rắn, khó đạt được độ tinh khiết theo pha cao với cỡ hạt và hình thái học đồng nhất. Hơn thế nữa, lithi có thể bị tổn thất trong quá trình làm nóng hoặc đốt cháy do bản chất dễ bay hơi của các hợp chất lithi.

Để khắc phục các nhược điểm này, các kỹ thuật hóa học bằng phương pháp ướt đã được đề xuất bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều hợp chất lithi hoặc titan hòa tan hoặc được tạo huyền phù trong dung môi. Tuy nhiên, nhiều quy trình này có các nhược điểm nhất định, như không kiểm soát được phản ứng, các phản ứng không đồng nhất, và/hoặc không có khả năng kiểm soát một cách thích đáng hình thái học của hạt, cỡ hạt, hoặc độ kết tinh. Trong lĩnh vực kỹ thuật này vẫn còn nhu cầu về phương pháp tạo ra các hạt spinel lithi titanat có cỡ hạt và hình thái học của hạt được kiểm soát để sử dụng trong các ứng dụng của pin ion lithi.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra các hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin ion lithi. Ví dụ, sáng chế có thể tạo ra các hạt lithi titanat chất lượng cao với, theo cách có lợi, cỡ hạt nhỏ (ví dụ, khoảng kích thước nanomet), sự phân bố theo cỡ hạt hẹp, và độ kết tinh cao. Việc sử dụng các hạt chứa lithi đã được tạo ra theo sáng chế có thể chế tạo, theo các phương án nhất định, các điện cực của pin mà đem lại sự an toàn tốt hơn liên quan đến sự nổ và cháy, tuổi thọ của pin dài hơn, và thời gian nạp ngắn hơn so với các điện cực trên cơ sở cacbon.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin bao gồm bước:

- a) tạo ra hỗn hợp của các hạt tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi; và
- b) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ cao hơn trong bình áp suất kín để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ nhóm bao gồm cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo

cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của các hạt titan đioxit không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt này.

Nói chung, ít nhất một trong số cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào chiếm khoảng 10 phần trăm (ví dụ, khoảng 5 phần trăm) của các hạt tiền chất titan đioxit có cùng một đặc tính cỡ hạt. Theo các phương án có lợi nhất định, các hạt tiền chất titan đioxit và các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau: cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm; dạng hình cầu thông thường; kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán; và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Hợp chất lithi được sử dụng theo sáng chế có thể thay đổi, theo các ví dụ, bao gồm lithi hydroxit, lithi oxit, lithi clorua, lithi cacbonat, lithi axetat, lithi nitrat, và hỗn hợp của chúng. Nhiệt độ cao thường ít nhất là khoảng 80°C và áp suất ở bước làm nóng thường là áp suất tự bốc cháy. Theo các phương án nhất định, độ pH của hỗn hợp này lớn hơn 9. Nói chung, áp suất được áp dụng đối với hỗn hợp này trong bước làm nóng ít nhất là ở 20psig (0,14MPa). Theo một phương án của sáng chế, lượng hợp chất lithi trong hỗn hợp này nằm trong khoảng từ 2 phần trăm đến 20 phần trăm trọng lượng tính theo trọng lượng của các hạt titan đioxit.

Nếu muốn, phương pháp này còn có thể bao gồm bước nung các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra các hạt spinel lithi titanat (ví dụ, bước nung là bước làm nóng các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào ở nhiệt độ không lớn hơn 650°C). Theo các phương án nhất định, các hạt spinel lithi titanat được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau: cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm; kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán; và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán. Có lợi, ít nhất một trong số cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt spinel lithi titanat chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt tiền chất titan đioxit có cùng một đặc tính cỡ hạt.

Theo phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra các hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin bao gồm các bước:

- a) tạo ra hỗn hợp của hạt nano tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi;
- b) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ ít nhất khoảng 80°C trong ít nhất khoảng 2 giờ trong bình áp suất kín ở áp suất tự bốc cháy để tạo ra hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ nhóm bao gồm cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của hạt nano titan đioxit không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt này; và
- c) tùy ý, nung hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra hạt nano spinel lithi titanat.

Theo phương án khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra các hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin bao gồm các bước:

- a) tạo ra các hạt tiền chất titan đioxit bằng cách tạo ra dung dịch nước chứa muối titan và axit hữu cơ, và thủy phân nhiệt dung dịch nước này ở nhiệt độ cao, tùy ý với sự có mặt của nguyên liệu mầm kết tinh titan đioxit, để tạo ra các hạt tiền chất titan đioxit trong nước cái;
- b) tách các hạt tiền chất titan đioxit thu được ra khỏi nước cái;
- c) tùy ý, làm khô các hạt tiền chất titan đioxit đã được tách;
- d) tạo ra hỗn hợp của các hạt tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi;
- e) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ ít nhất khoảng 80°C trong ít nhất khoảng 2 giờ trong bình áp suất kín ở áp suất tự bốc cháy để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ nhóm bao gồm cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa

các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của các hạt tiền chất titan đioxit không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt; và

- f) tùy ý, nung các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra các hạt spinel lithi titanat.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất pin (ví dụ, pin ion lithi) có điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào hoặc các hạt spinel lithi titanat đã được tạo ra theo phương pháp bất kỳ trong số các quy trình nêu trên.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập đến pin (ví dụ, pin ion lithi) chứa điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào. Ví dụ, các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau: cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm; dạng hình cầu thông thường; kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán; và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào chứa lithi với lượng nằm trong khoảng từ 1 phần trăm đến 12 phần trăm trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau: dạng hình cầu thông thường; kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán; và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán. Theo một phương án của sáng chế, hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi dạng hình cầu thông thường và sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán, trong đó hạt nano có cỡ hạt sơ cấp trung bình không lớn hơn 80nm và tính đơn phân tán của cỡ hạt sao cho tất cả các hạt có cỡ hạt sơ cấp chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất hạt nano spinel lithi titanat được

đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau: kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán; và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán. Theo các phương án nhất định, hạt nano spinel lithi titanat có cỡ hạt trung bình không lớn hơn 80nm và tính đơn phân tán của cỡ hạt sao cho tất cả các hạt có cỡ hạt sơ cấp chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình. Hạt nano spinel lithi titanat này có thể được sử dụng trong pin (ví dụ, pin ion lithi) có điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa hạt nano spinel lithi titanat.

Sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các phương án sau:

Phương án 1: Phương pháp tạo ra các hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin bao gồm các bước:

- a) tạo ra hỗn hợp của các hạt tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi; và
- b) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ cao trong bình áp suất kín để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ nhóm bao gồm cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của các hạt titan đioxit không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt.

Phương án 2: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó ít nhất một trong số cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt tiền chất titan đioxit có cùng một đặc tính cỡ hạt.

Phương án 3: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó ít nhất một trong số cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào chiếm khoảng 5 phần trăm của các hạt tiền chất titan đioxit có cùng

một đặc tính cỡ hạt.

Phương án 4: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó các hạt tiền chất titan đioxit và các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- a) cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm;
- b) dạng hình cầu thông thường;
- c) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa;
- d) sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán;
- e) sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh; và
- f) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Phương án 5: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó hợp chất lithi được chọn từ nhóm bao gồm lithi hydroxit, lithi oxit, lithi clorua, lithi cacbonat, lithi axetat, lithi nitrat, và hỗn hợp của chúng.

Phương án 6: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó nhiệt độ cao ít nhất là ở 80°C và áp suất ở bước làm nóng là áp suất tự bốc cháy.

Phương án 7: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó độ pH của hỗn hợp này lớn hơn 9.

Phương án 8: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó áp suất được phun lên hỗn hợp này trong bước làm nóng ít nhất là ở 20psig (0,14MPa).

Phương án 9: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó lượng hợp chất lithi trong hỗn hợp này nằm trong khoảng từ 2 phần trăm đến 20 phần trăm trọng lượng tính theo trọng lượng của các hạt titan đioxit.

Phương án 10: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước nung các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra các hạt spinel lithi titanat.

Phương án 11: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó bước nung là bước làm nóng các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào ở nhiệt độ không lớn hơn 650°C.

Phương án 12: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó các hạt spinel lithi titanat được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- a) cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm;
- b) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa;
- c) sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán;
- d) sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh; và
- e) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Phương án 13: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó ít nhất một trong số cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt spinel lithi titanat chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt tiền chất titan đioxit có cùng một đặc tính cỡ hạt.

Phương án 14: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ bao gồm các bước:

- a) tạo ra hỗn hợp của hạt nano tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi;
- b) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ ít nhất khoảng 80°C trong ít nhất khoảng 2 giờ trong bình áp suất kín ở áp suất tự bốc cháy để tạo ra hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ nhóm bao gồm cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của hạt nano titan đioxit không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt này; và
- c) tùy ý, nung hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra hạt

nano spinel lithi titanat.

Phương án 15: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó hạt nano tiền chất titan đioxit, hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào, và hạt nano spinel lithi titanat được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- a) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa;
- b) sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán
- c) sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh; và
- d) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Phương án 16: Phương pháp theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- a) tạo ra các hạt tiền chất titan đioxit bằng cách tạo ra dung dịch nước chứa muối titan và axit hữu cơ, và thủy phân nhiệt dung dịch nước ở nhiệt độ cao, tùy ý với sự có mặt của nguyên liệu mầm kết tinh titan đioxit, để tạo ra các hạt tiền chất titan đioxit trong nước cái;
- b) tách các hạt tiền chất titan đioxit thu được ra khỏi nước cái;
- c) tùy ý, làm khô các hạt tiền chất titan đioxit đã được tách;
- d) tạo ra hỗn hợp của các hạt tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi;
- e) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ ít nhất khoảng 80°C trong ít nhất khoảng 2 giờ trong bình áp suất kín ở áp suất tự bốc cháy để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó ít nhất một đặc tính cỡ hạt được chọn từ nhóm bao gồm cỡ hạt sơ cấp trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, và hình dạng hạt của các hạt tiền chất titan đioxit tiền chất không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt này; và
- f) tùy ý, nung các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra các hạt spinel lithi titanat.

Phương án 17: Pin có điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào hoặc các hạt spinel lithi titanat được tạo ra theo phương pháp bất kỳ được nêu trong bản mô tả này, bao gồm phương pháp bất kỳ theo phương án nêu trên.

Phương án 18: Các hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin ion lithi bao gồm:

a) các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- i. cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm;
- ii. dạng hình cầu thông thường;
- iii. kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa;
- iv. sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán;
- v. sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh; và
- vi. sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán; hoặc

b) các hạt nano spinel lithi titanat được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- i. kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa;
- ii. sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán;
- iii. sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh; và
- iv. sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Phương án 19: Các hạt theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào ở dạng hạt có cỡ hạt nano chứa lithi với lượng nằm trong khoảng từ 1 phần trăm đến 12 phần trăm trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào, và trong đó hạt nano

titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- a) dạng hình cầu thông thường;
- b) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa;
- c) sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán;
- d) sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh; và
- e) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

Phương án 20: Các hạt theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi dạng hình cầu thông thường và sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán, và trong đó hạt nano có cỡ hạt sơ cấp trung bình không lớn hơn 80nm và tính đơn phân tán của cỡ hạt sao cho tất cả các hạt có cỡ hạt sơ cấp chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình.

Phương án 21: Các hạt theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi mẫu nhiễu xạ tia X (XRD - X-Ray Diffraction) hầu như được thể hiện trên FIG.6.

Phương án 22: Các hạt theo phương án nêu trên hoặc tiếp theo bất kỳ, trong đó hạt nano spinel lithi titanat có cỡ hạt sơ cấp trung bình không lớn hơn 80nm và tính đơn phân tán của cỡ hạt sao cho tất cả các hạt có cỡ hạt sơ cấp chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình.

Phương án 23: Pin bao gồm điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa hạt bất kỳ trong số các hạt chứa lithi nêu trong bản mô tả này, bao gồm hạt bất kỳ theo các phương án nêu trên.

Các dấu hiệu này và dấu hiệu khác, các khía cạnh, và các ưu điểm nêu trong bản mô tả này sẽ rõ ràng từ việc đọc phần mô tả chi tiết dưới đây cùng với các hình vẽ kèm theo, mà được mô tả một cách vắn tắt dưới đây. Sáng chế bao gồm tổ hợp bất kỳ của hai, ba, bốn, hoặc nhiều phương án nêu trên cũng như các tổ hợp bất kỳ của hai, ba, bốn, hoặc nhiều dấu hiệu hoặc yếu tố nêu trong bản mô tả này, bất kể các dấu hiệu hoặc yếu tố này được kết hợp một cách rõ ràng trong phần mô tả phương án nhất định

của bản mô tả này. Bản mô tả này được dự định để đọc một cách toàn bộ sao cho các dấu hiệu hoặc yếu tố có thể tách được bất kỳ của sáng chế đã được bộc lộ, theo khía cạnh và phương án bất kỳ trong số các khía cạnh và phương án khác nhau của nó, sẽ được xem như dự định có thể kết hợp trừ khi có quy định rõ ràng khác.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế phải được mô tả theo các thuật ngữ chung dưới đây, có dựa vào các hình vẽ kèm theo, mà không nhất thiết phải vẽ đúng tỷ lệ, và trong đó:

FIG.1 là hình vẽ thể hiện ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM - Scanning Electron Microscopy) của hạt nano tiền chất titan đioxit theo một phương án của sáng chế;

FIG.2 là hình vẽ thể hiện ảnh SEM của hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào theo một phương án của sáng chế;

FIG.3 là hình vẽ thể hiện ảnh SEM của hạt nano lithi titanat theo một phương án của sáng chế;

FIG.4A và FIG.4B là hình vẽ thể hiện ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM - Transmission Electron Microscopy), ở các độ phóng đại khác nhau, của hạt nano lithi titanat theo một phương án của sáng chế;

FIG.5 là hình vẽ thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) đối với hạt nano tiền chất titan đioxit theo một phương án của sáng chế, với các vạch của mẫu titan đioxit anata tiêu chuẩn làm quy chiếu;

FIG.6 là hình vẽ thể hiện mẫu XRD đối với hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào theo một phương án của sáng chế, với các vạch của mẫu titan đioxit anata tiêu chuẩn làm quy chiếu;

FIG.7 là hình vẽ thể hiện mẫu XRD đối với hạt nano lithi titanat theo một phương án của sáng chế, với các vạch của mẫu spinel lithi titanat tiêu chuẩn làm quy chiếu; và

FIG.8 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện pin ion lithi làm ví dụ, trong đó hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào hoặc hạt nano lithi titanat theo sáng chế có thể

được sử dụng làm một phần của nguyên liệu điện cực.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách đầy đủ hơn có dựa vào các phương án khác nhau. Các phương án này được đưa ra sao cho việc bộc lộ này sẽ là triệt để và trọn vẹn, và sẽ truyền đạt đầy đủ bản chất và nguyên lý của sáng chế đến người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thực vậy, sáng chế có thể được thể hiện theo nhiều kiểu khác nhau và không được hiểu là chỉ giới hạn ở các phương án nêu trong bản mô tả này; đúng hơn, các phương án này được đưa ra sao cho việc bộc lộ này sẽ đáp ứng các yêu cầu pháp lý có thể áp dụng được. Các số giống nhau biểu thị các bộ phận giống nhau trong toàn bộ bản mô tả. Như được sử dụng trong bản mô tả này, và trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo, dạng số ít “một”, “một chiếc”, “một cái”, bao gồm cả dạng số nhiều trừ khi có quy định rõ ràng khác.

I. Các hạt tiền chất titan đioxit

Các hạt tiền chất titan đioxit (TiO_2) được sử dụng trong bản mô tả sáng chế có thể thay đổi, và cụ thể là, cỡ hạt, hình thái học của hạt, chất đa hình tinh thể, kích thước vi tinh thể, kích thước lỗ rỗng, và các yếu tố tương tự có thể thay đổi theo các phương án nhất định của sáng chế. Các phương pháp theo sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này có thể được thực hiện với cả chất đa hình anata và chất đa hình rutil của TiO_2 , song cấu trúc tinh thể anata là được ưu tiên. Theo các phương án nhất định, các hạt tiền chất có thể được đặc trưng như có cấu trúc tinh thể anata hoàn toàn tinh khiết hoặc gần như tinh khiết, như các hạt TiO_2 chứa nhiều hơn 95% pha anata.

Cỡ hạt của các hạt tiền TiO_2 không bị giới hạn một cách cụ thể theo sáng chế. Tuy nhiên, các hạt siêu mịn có sự phân bố theo cỡ hạt hẹp thường được ưu tiên để sử dụng trong các ứng dụng điện cực. Do đó, theo các phương án nhất định, các hạt tiền TiO_2 được sử dụng theo sáng chế có thể được đặc trưng như hạt siêu mịn hoặc hạt nano. Như được sử dụng trong bản mô tả này, các thuật ngữ “hạt siêu mịn” hoặc “hạt nano” chỉ các hạt có ít nhất một cỡ hạt nhỏ hơn 100nm. Các hạt siêu mịn được sử dụng theo phương án của sáng chế thường sẽ có cỡ hạt sơ cấp trung bình không lớn hơn 100nm, thông thường hơn không lớn hơn 80nm, và theo một số phương án của sáng chế, không lớn hơn 50nm, như xác định được bằng cách kiểm tra bằng mắt ảnh

kính hiển vi điện tử truyền qua (“TEM”) hoặc ảnh kính hiển vi điện tử quét (“SEM”), đo đường kính của các hạt trong ảnh, và tính toán cỡ hạt sơ cấp trung bình của các hạt đo được trên cơ sở độ phóng đại của ảnh TEM hoặc ảnh SEM. Cỡ hạt sơ cấp của hạt được dùng để chỉ hình cầu có đường kính nhỏ nhất mà sẽ bao quanh toàn bộ hạt này. Các khoảng cỡ hạt nêu trên là các trị số trung bình đối với các hạt có sự phân bố theo các cỡ hạt.

Theo các phương án nhất định, các hạt tiền TiO_2 có thể được đặc trưng dưới dạng phân bố theo cỡ hạt. Theo các phương án nhất định của sáng chế, các hạt có thể được xem như là đơn phân tán, nghĩa là quần thể hạt là rất đồng đều về cỡ hạt. Các quần thể hạt đơn phân tán nhất định có lợi theo sáng chế có thể được đặc trưng như bao gồm các hạt có cỡ hạt sơ cấp chiếm 20 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình đối với quần thể hạt, hoặc 15 phần trăm, hoặc 10 phần trăm (nghĩa là tất cả các hạt trong mật độ này có cỡ hạt sơ cấp bên trong khoảng phần trăm cụ thể quanh cỡ hạt sơ cấp trung bình). Theo một phương án làm ví dụ của sáng chế, cỡ hạt sơ cấp trung bình là khoảng 50nm và tất cả các hạt trong quần thể này có cỡ hạt sơ cấp nằm trong khoảng từ 40nm đến 60nm (nghĩa là, 20 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình).

Các khoảng cỡ hạt khác có thể được sử dụng mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế, như hạt có cỡ hạt micro có ít nhất một kích thước nhỏ hơn 1000 μm (ví dụ, nằm trong khoảng từ 50 μm đến 1000 μm). Cũng có thể sử dụng các hỗn hợp gồm các hạt có cỡ hạt trung bình khác nhau bên trong các khoảng được nêu trong bản mô tả này (ví dụ, các sự phân bố cỡ hạt có hai đỉnh).

Hình thái học của hạt (nghĩa là hình dạng) của các hạt tiền TiO_2 cũng có thể thay đổi mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Theo các phương án nhất định, các hạt tiền chất sẽ có dạng hình cầu thông thường. Các hạt tiền chất được ưu tiên thể hiện hình thái học của hạt rất đồng nhất, nghĩa là có rất ít sự khác biệt về hình dạng hạt bên trong quần thể hạt.

Các hạt TiO_2 thích hợp để sử dụng theo sáng chế cũng có thể được đặc trưng bằng cách thay đổi các kích thước vi tinh thể, với khoảng cỡ hạt có lợi nhỏ hơn 20nm,

nhỏ hơn 15nm, hoặc nhỏ hơn khoảng 12nm (ví dụ, nằm trong khoảng từ 4nm đến 12nm).

Các hạt tiền chất cũng có thể được đặc trưng bằng cách thay đổi các sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng, cả dưới dạng các lỗ rỗng trong hạt và các lỗ rỗng giữa các hạt, cũng như thay đổi diện tích bề mặt. Các kích thước lỗ rỗng trong hạt làm ví dụ bao gồm các kích thước lỗ rỗng trung bình trong khoảng kích thước giữa lỗ rỗng nằm trong khoảng từ 2nm đến 12nm, và các kích thước lỗ rỗng giữa các hạt làm ví dụ bao gồm khoảng kích thước lỗ rỗng trung bình nằm trong khoảng từ 15nm đến 80nm. Diện tích bề mặt cụ thể BET trung bình làm ví dụ của các hạt tiền chất được sử dụng theo sáng chế nằm trong khoảng từ $50\text{m}^2/\text{g}$ đến $400\text{m}^2/\text{g}$ (ví dụ, nằm trong khoảng từ $100\text{m}^2/\text{g}$ đến $300\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nằm trong khoảng từ $120\text{m}^2/\text{g}$ đến $250\text{m}^2/\text{g}$). Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cần phải hiểu rằng, diện tích bề mặt cụ thể BET được dùng để chỉ diện tích bề mặt cụ thể xác định được bởi sự hấp phụ nitơ theo tiêu chuẩn ASTM D 3663-78 trên cơ sở phương pháp Brunauer-Emmett-Teller đã được bộc lộ trong ấn phẩm “The Journal of American Chemical Society”, 60, 309 (1938). Các phương pháp đo kích thước lỗ rỗng cũng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp luận BET.

Theo các phương án nhất định của sáng chế, các hạt tiền TiO_2 có thể được đặc trưng dưới dạng phân bố theo kích thước lỗ rỗng. Theo các phương án nhất định của sáng chế, các hạt có thể được xem như đơn phân tán dưới dạng kích thước lỗ rỗng, nghĩa là quần thể hạt là rất đồng đều về kích thước lỗ rỗng. Các quần thể hạt đơn phân tán nhất định có lợi theo sáng chế có thể được đặc trưng như bao gồm các hạt có kích thước lỗ rỗng là 20 phần trăm của kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt (hoặc kích thước lỗ rỗng giữa các hạt) đối với quần thể hạt, hoặc 15 phần trăm, hoặc 10 phần trăm (nghĩa là, tất cả các hạt trong mật độ này có kích thước lỗ rỗng nằm trong khoảng phần trăm cụ thể xung quanh kích thước lỗ rỗng trung bình). Theo một phương án làm ví dụ của sáng chế, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt là khoảng 10nm và tất cả các hạt trong mật độ này có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 8nm đến 12nm (nghĩa là khoảng 20 phần trăm của kích thước lỗ rỗng trung bình).

Các hạt tiền TiO_2 thích hợp mà có thể được sử dụng theo sáng chế có thể mua

được từ Cristal Global, như các sản phẩm có bán trên thị trường dưới các nhãn hiệu Tiona[®] AT1 và CristalACTiV[™]. Cũng được dùng làm các hạt TiO₂ và các phương pháp sản xuất đã được bộc lộ trong bằng sáng chế Hoa Kỳ số 4,012,338 cấp cho Urwin; các công bố đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Hoa Kỳ số 2005/0175525 của Fu và các đồng tác giả; 2009/0062111 của Fu và các đồng tác giả; và 2009/0324472 của Fu và các đồng tác giả, tất cả các tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Theo một phương án của sáng chế, các hạt tiền TiO₂ được sản xuất ra như đã được bộc lộ trong công bố đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Hoa Kỳ số 2013/0122298 của Fu và các đồng tác giả, mà được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Như được mô tả trong tài liệu này, hạt nano TiO₂ có thể được sản xuất ra bằng cách đầu tiên tạo ra dung dịch nước chứa muối titan và axit hữu cơ, mà làm việc như tác nhân kiểm soát hình thái học. Hạt nano TiO₂ đã được tạo ra bằng cách thủy phân nhiệt dung dịch muối titan ở nhiệt độ khoảng 100°C trong thời gian vài giờ. Hạt nano có thể được tách ra khỏi nước cái và được sử dụng làm tiền nguyên liệu trong việc đưa lithi vào mà đầu tiên không làm khô các hạt này. Theo cách khác, các hạt này có thể được sấy khô như đã được bộc lộ trong công bố đơn nêu trên trước bước đưa lithi vào. Dưới đây, ví dụ 1 thể hiện việc sản xuất hạt nano TiO₂ theo quy trình chung này.

Mặc dù TiO₂ được ưu tiên, song sáng chế có thể được thực hiện với các oxit kim loại khác. Các oxit kim loại thay thế làm ví dụ bao gồm silic oxit (ví dụ, SiO hoặc SiO₂), đồng oxit (ví dụ, CuO hoặc Cu₂O), thiếc oxit, magie oxit (MgO₂), mangan oxit (ví dụ, MnO hoặc Mn₂O₃), sắt oxit (ví dụ, FeO, Fe₂O₃, hoặc Fe₃O₄), ziricon oxit, nhôm oxit, vanadi oxit (ví dụ, VO hoặc V₂O₃), molybden oxit, xeri oxit, vonfram oxit, kẽm oxit, thori oxit, và các oxit tương tự.

II. Hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào

Hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được tạo ra thông qua quy trình xử lý được áp dụng đối với các hạt tiền TiO₂ nêu trên. Như được sử dụng trong bản mô tả này, việc đề cập đến các hạt “lithi được đưa vào” hoặc “lithi được đan xen” là đề cập đến các hạt có các ion lithi được đưa vào trong cấu trúc tinh thể của các hạt này. Trong quy trình này theo sáng chế, cỡ hạt và hình thái học của các hạt tiền chất được duy trì theo cách có lợi, nghĩa là quy trình mà nhờ đó lithi được đưa vào không

tác động đáng kể đến cỡ hạt và hình thái học của hạt, do đó tạo ra được sự kiểm soát lớn hơn đối với các đặc trưng quan trọng của hạt. Khi các hạt tiền chất có đặc trưng cỡ hạt và hình thái học mong muốn được tạo ra, sáng chế cho phép tạo ra các hạt chứa lithi mà chủ yếu tương tự các hạt ban đầu về mặt cỡ hạt và hình dạng.

Quy trình đưa lithi vào bao gồm việc xử lý thủy nhiệt các hạt TiO_2 theo sáng chế của dung dịch nước chứa hợp chất lithi. Tốt hơn là, dung môi nước là nước tinh khiết (ví dụ, nước đã được khử ion), mặc dù các hỗn hợp nước như dung môi này là chủ yếu (ví dụ, với lượng lớn hơn 50% tổng trọng lượng của dung môi, thường lớn hơn khoảng 75% hoặc lớn hơn khoảng 95%) so với các đồng dung môi phân cực khác như rượu có thể được sử dụng mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Lượng nước dùng trong hỗn hợp này không bị giới hạn một cách cụ thể, mặc dù việc sử dụng đủ lượng nước là có lợi để duy trì hợp chất lithi ở dạng hòa tan.

Hợp chất lithi bất kỳ nói chung hòa tan và phân ly trong nước có thể được sử dụng trong dung dịch này. Các muối lithi làm ví dụ bao gồm lithi hydroxit, lithi oxit, lithi clorua, lithi cacbonat, lithi axetat, lithi nitrat, và các nhóm tương tự. Các hợp chất lithi có tính kiềm mạnh như lithi hydroxit là được ưu tiên. Các hợp chất lithi có tính kiềm yếu hơn thường được sử dụng kết hợp với bazơ mạnh (ví dụ, natri hydroxit hoặc amoniac) để tăng độ pH của dung dịch này. Độ pH của hỗn hợp phản ứng thường lớn hơn 9, như lớn hơn 10.

Hỗn hợp của dung dịch nước chứa hợp chất lithi và các hạt tiền TiO_2 được xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao (nghĩa là ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ trong phòng) trong các điều kiện của quy trình thủy nhiệt. Bước làm nóng thường được thực hiện trong bình áp suất kín (ví dụ, nồi hấp) sao cho quy trình này có thể được thực hiện ở nhiệt độ cao và áp suất tự bốc cháy. Thiết bị hấp tiệt trùng có lợi theo sáng chế do Berghof/America Inc và Parr Instrument Co. cung cấp, và đã được bộc lộ trong bằng sáng chế Hoa Kỳ số 4,882,128 cấp cho Hukvari và các đồng tác giả, mà được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Việc vận hành các thùng này sẽ là hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Nhiệt độ được áp dụng đối với hỗn hợp này trong khi xử lý thủy nhiệt có thể thay đổi. Theo các phương án nhất định của sáng chế, nhiệt độ này ít nhất là ở 80°C , ít

nhất khoảng 90°C, ít nhất khoảng 100°C, hoặc ít nhất khoảng 110°C. Nhiệt độ này thường không lớn hơn 160°C, và trong một số trường hợp sẽ không lớn hơn 150°C. Nhiệt độ thông thường nằm trong khoảng từ 80°C đến 150°C (ví dụ, nằm trong khoảng từ 100°C đến 130°C). Như nêu trên, áp suất trong quy trình thủy nhiệt thường là áp suất tự bốc cháy, nghĩa là áp suất bên trong buồng bịt kín không được kiểm soát từ bên ngoài, nhưng đơn giản có được từ việc xử lý nhiệt được áp dụng đối với buồng này. Áp suất thông thường đối với quy trình thủy nhiệt nằm trong khoảng từ 5psig (0,03MPa) đến 200psig (1,4MPa). Áp suất thông thường hơn nằm trong khoảng từ 30psig (0,2MPa) đến 120psig (0,83MPa). Theo các phương án nhất định của sáng chế, áp suất được áp dụng với hỗn hợp này có thể được đặc trưng như ít nhất khoảng 20psig (0,14MPa), ít nhất khoảng 30psig (0,2MPa), hoặc ít nhất khoảng 40psig (0,28MPa). Hỗn hợp phản ứng này trải qua áp suất cao là rất quan trọng để đạt được lượng lithi mong muốn có trong các hạt.

Thời lượng mà trong đó việc xử lý thủy nhiệt được áp dụng với hỗn hợp này có thể thay đổi. Nói chung, việc xử lý thủy nhiệt được thực hiện trong ít nhất khoảng 2 giờ hoặc ít nhất khoảng 3 giờ. Thời gian xử lý tối đa không bị giới hạn một cách cụ thể, mặc dù việc xử lý dài hơn 48 giờ thường là không cần thiết.

Lượng hợp chất lithi dùng trong hỗn hợp này sẽ thay đổi và phụ thuộc một phần vào mức độ mong muốn của lithi có trong các hạt. Lượng lithi mà có thể được đưa vào các hạt tiền chất có thể thay đổi ở mức độ đáng kể, với lượng thông thường nằm trong khoảng từ 1 phần trăm đến 12 phần trăm trọng lượng lithi, tính theo tổng trọng lượng của các hạt có lithi đã được đưa vào. Khoảng thông thường lớn hơn lithi đưa vào nằm trong khoảng từ 3% đến 8%. Việc nung các hạt có lithi đã được đưa vào là điều mong muốn để tạo ra LTO như được mô tả một cách đầy đủ hơn dưới đây, lượng lithi có trong các hạt này sẽ nằm trong khoảng từ 5 đến 7 phần trăm trọng lượng. Lượng hợp chất lithi dùng trong hỗn hợp này để đạt được lượng lithi mong muốn có trong các hạt thường nằm trong khoảng từ 2% đến 20% trọng lượng của titan đioxit.

Như nêu trên, quy trình thủy nhiệt được sử dụng để đưa lithi vào trong các hạt tiền chất cho phép cỡ hạt và hình thái học của hạt ban đầu không bị ảnh hưởng nhiều.

Do đó, các hạt có lithi đã được đưa vào có thể được đặc trưng như về cơ bản có cùng đặc tính cỡ hạt và hình thái học của hạt nêu trên liên quan đến các hạt tiền chất. Ví dụ, các đặc tính của cỡ hạt trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt (ví dụ, tính đơn phân tán), kích thước lỗ rỗng trong hạt và kích thước lỗ rỗng giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng (ví dụ, tính đơn phân tán), và hình dạng hạt sẽ không bị thay đổi nhiều bởi quy trình thủy nhiệt. Theo các phương án nhất định của sáng chế, đặc tính bất kỳ hoặc toàn bộ đặc tính nêu trên có thể được xem như không thay đổi tương đối, nghĩa là một hoặc nhiều cỡ hạt trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt (ví dụ, tính đơn phân tán), kích thước lỗ rỗng trong hạt và kích thước lỗ rỗng giữa các hạt, sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng (ví dụ, tính đơn phân tán), và hình dạng hạt của các hạt có lithi đã được đưa vào là khoảng 10 phần trăm (ví dụ, khoảng 5% hoặc khoảng 2,5%) của trị số đối với các hạt tiền chất có cùng đặc tính.

Hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào có thể được đặc trưng bởi mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) khác biệt với hạt nano tiền chất titan đioxit, mà cho thấy rõ rằng quy trình theo sáng chế sẽ dẫn đến sự khuếch tán của lithi vào trong cấu trúc tinh thể TiO_2 . Theo một phương án của sáng chế, hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi mẫu nhiễu xạ XRD hầu như được thể hiện trên FIG.6. Như được thể hiện, hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào theo sáng chế thường sẽ thể hiện mẫu XRD có đỉnh ở một hoặc nhiều góc nhiễu xạ 2-teta sau: nằm trong khoảng từ 39° đến 40° (ví dụ, khoảng $39,5^\circ$), nằm trong khoảng từ 45° đến 47° (ví dụ, khoảng 46°), và khoảng 81° .

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rằng dữ liệu của mẫu nhiễu xạ không nên được hiểu là tuyệt đối và, do đó, hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào theo sáng chế không bị giới hạn ở các hạt có mẫu XRD đồng nhất với mẫu được thể hiện trên FIG.6. Hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào bất kỳ có mẫu XRD hầu như cùng với mẫu được thể hiện trên FIG.6 đều nằm trong phạm vi của sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật về nhiễu xạ bột tia X có khả năng đánh giá sự gần như đồng nhất của các mẫu nhiễu xạ bột tia X. Nói chung, sai số đo của góc nhiễu xạ trong biểu đồ nhiễu xạ bột tia X là khoảng 2-teta = $0,5^\circ$ hoặc thấp hơn (thích hợp hơn, nếu khoảng 2-teta = $0,2^\circ$ hoặc thấp hơn) và mức

độ của sai số đo sẽ được đưa vào tính toán khi xem xét mẫu nhiễu xạ bột tia X được thể hiện trên FIG.6 hoặc các trị số đỉnh nêu trên. Nói cách khác, các đỉnh được thể hiện trên FIG.6 và các trị số đỉnh nhất định nêu trên, theo các phương án nhất định, được xem như là $\pm 0,5^\circ$ hoặc $\pm 0,2^\circ$. Xem ấn phẩm *Fundamentals of Powder Diffraction và Structural Characterization*, Pecharsky và Zavalij, Kluwer Academic Publishers, 2003.

III. Hạt nano lithi titanat

Mặc dù hạt nano có lithi đan xen được tạo ra theo quy trình nêu trên có thể được sử dụng mà không phải biến đổi thêm làm nguyên liệu điện cực, theo các phương án nhất định của sáng chế, hạt nano có lithi đan xen được xử lý tiếp để tạo ra các hạt lithi titanat (LTO). Quá trình chuyển hóa thành LTO bao gồm việc nung hạt nano có lithi đan xen ở nhiệt độ cao, như nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 800°C . Theo các phương án nhất định của sáng chế, nhiệt độ nung có thể được đặc trưng như thấp hơn 650°C , thấp hơn 600°C , hoặc thấp hơn 550°C . Các điều kiện nung thường được áp dụng trong ít nhất khoảng 1 giờ hoặc ít nhất khoảng 2 giờ (ví dụ, từ 2 giờ đến 8 giờ). Thời gian xử lý tối đa không bị giới hạn một cách cụ thể, mặc dù việc xử lý trong thời gian dài hơn 12 giờ thường là không cần thiết.

Quy trình nung cho phép cỡ hạt và hình thái học ban đầu của hạt nano có lithi đã được đưa vào không bị ảnh hưởng nhiều, mặc dù các hạt này sẽ trở thành giống khối lập phương hơn về hình dạng phù hợp với cấu trúc spinel LTO khối lập phương. Do đó, các hạt LTO có thể được đặc trưng về cơ bản có cùng đặc tính cỡ hạt và hình thái học của hạt nêu trên liên quan đến các hạt tiền chất và các hạt có lithi đã được đưa vào. Ví dụ, các đặc tính của cỡ hạt trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt (ví dụ, tính đơn phân tán), kích thước lỗ rỗng trong hạt và kích thước lỗ rỗng giữa các hạt, và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng (ví dụ, tính đơn phân tán) sẽ không bị thay đổi nhiều bởi quy trình nung này. Theo các phương án nhất định của sáng chế, đặc tính bất kỳ hoặc toàn bộ đặc tính nêu trên có thể được xem như không thay đổi tương đối, nghĩa là một hoặc nhiều cỡ hạt trung bình, sự phân bố theo cỡ hạt (ví dụ, tính đơn phân tán), kích thước lỗ rỗng trong hạt và kích thước lỗ rỗng giữa các hạt, và sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng (ví dụ, tính đơn phân tán) của các hạt LTO sẽ là khoảng 10 phần trăm

(ví dụ, khoảng 5% hoặc khoảng 2,5%) trị số đối với các hạt có cùng đặc tính của các hạt tiền chất và/hoặc các hạt có lithi đã được đưa vào.

IV. Các ứng dụng chế tạo pin

Nói chung, hạt nano có lithi đã được đưa vào và hạt nano LTO là các vật dẫn ion và, do đó, có thể sử dụng trong ứng dụng bất kỳ mà sử dụng các nguyên liệu có tính truyền dẫn ion. Theo một phương án của sáng chế, hạt nano có lithi đã được đưa vào và hạt nano LTO có thể được sử dụng làm các nguyên liệu chế tạo điện cực trong pin ion lithi. Ví dụ, các nguyên liệu này có thể được sử dụng làm một phần của pin 100 dưới dạng sơ đồ được thể hiện trên FIG.8, mặc dù hình vẽ này chỉ để làm ví dụ và không được dự định để giới hạn phạm vi của sáng chế ở cấu hình pin ion lithi cụ thể. Pin 100 bao gồm anốt 102, catốt 104, và bộ phận phân cách 106 chứa chất điện ly. Pin ion lithi làm ví dụ có thể được làm thích ứng để sử dụng theo sáng chế được nêu dưới đây, ví dụ, trong các công bố đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Hoa Kỳ số 2013/0343983 của Ito và các đồng tác giả và 2013/0337302 của Inagaki và các đồng tác giả, cả hai tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Theo các phương án nhất định, hạt nano có lithi đã được đưa vào và hạt nano LTO theo sáng chế được sử dụng trong anốt của pin ion lithi. Nguyên liệu chế tạo anốt dùng cho pin còn có thể bao gồm các chất phụ gia như các tác nhân truyền dẫn để điều chỉnh tính truyền dẫn của anốt (ví dụ, graphit, muội than, hoặc các loại bột kim loại), và các chất kết dính hoặc các chất độn (ví dụ, các polysacarit, các loại nhựa nhiệt dẻo, hoặc các loại polyme đàn hồi). Các nguyên liệu dùng trong catốt có thể thay đổi, và ví dụ, bao gồm lithi manganat, lithi cobanat, lithi nikenat, các loại vanadi pentoxit, và các nguyên liệu tương tự. Chất điện ly thường được tạo ra bởi muối lithi và dung môi. Các dung môi làm ví dụ bao gồm propylen cacbonat, etylen cacbonat, butylen cacbonat, dimetyl cacbonat, dietylen cacbonat, γ -butyrolacton, metyl format, metyl axetat, tetrahydrofuran, dimetylsulfoxit, formamit, dioxolan, và axetonitril. Các muối lithi làm ví dụ bao gồm LiPF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, và LiBF_4 .

Cần lưu ý rằng, hạt nano có lithi đã được đưa vào và hạt nano LTO theo sáng chế có thể còn được sử dụng làm nguyên liệu làm nền của catốt trong pin theo các

phương án nhất định của sáng chế, như các pin lithi-lưu huỳnh (Li-S) mà trong đó nguyên liệu làm nền của catôt đan xen với lưu huỳnh.

Sáng chế theo các khía cạnh của nó được thể hiện một cách đầy đủ hơn theo các ví dụ sau, mà được nêu dưới đây để thể hiện một số khía cạnh nhất định của sáng chế và không được hiểu là giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Tạo ra các khối hình cầu nano TiO_2 có lithi được đưa vào

1,195g nước đã được khử ion, 79g dung dịch axit clohydric (37% do Fisher Scientific cung cấp), 7,9g axit xitric monohydrat (do Alfa Aesar cung cấp) và 398g dung dịch titan oxyclorea (25,1% trong TiO_2 , cristal) được trộn cùng nhau trong bình phản ứng đã được gia nhiệt được trang bị bộ ngưng tụ bằng thủy tinh và máy khuấy ở trên đầu. Trong khi khuấy liên tục, hỗn hợp này được tăng nhiệt độ đến 75°C và lượng nhỏ mầm tinh thể anata TiO_2 (0,1% tính theo lượng TiO_2 ; các mầm tinh thể anata do Cristal sản xuất) được đưa vào một cách nhanh chóng. Phản ứng này được duy trì ở nhiệt độ 75°C trong thời gian 2 giờ. Trong thời gian này, các hạt TiO_2 bắt đầu được tạo ra thông qua sự thủy phân titan oxyclorea. Sau đó, nhiệt độ của phản ứng này được tăng lên đến 85°C và được duy trì trong 3 giờ ở nhiệt độ này. Việc thủy phân về cơ bản được hoàn thành trong giai đoạn này.

Hỗn hợp phản ứng này được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng và việc khuấy được dừng lại. Huyền phù TiO_2 đã được tạo ra được để yên trong khoảng 3 giờ. Sau đó, về cơ bản toàn bộ các hạt này lắng xuống đáy của thùng chứa, nước cái được loại bỏ và khoảng cùng một lượng nước đã khử ion được bổ sung vào. Mẫu nhỏ được lấy ra và được kiểm tra dưới SEM. Ảnh SEM thể hiện các hạt TiO_2 là đồng nhất, nói chung có dạng hình cầu, và cỡ hạt khoảng 40nm, về cơ bản giống như được thể hiện trên FIG.1. Mẫu nhỏ này được sấy khô trong lò được đo bằng XRD, mà cho thấy rằng TiO_2 ở dạng anata (như được thể hiện trên FIG.5). Các phương pháp đo XRD có thể được thực hiện bằng pANalytical X'Pert Pro Diffractometer bằng cách sử dụng phóng xạ $\text{Cu K}\alpha_1$ có $\lambda = 1,540\text{\AA}$. Nhiễu xạ kế được trang bị ống tia X Cu bịt kín và bộ phát hiện nhạy vị trí X-Celerator. Các điều kiện của dụng cụ được thiết lập ở 45kV, 40mA, $0,016^\circ/2\theta/\text{bước}$ và duy trì hiện trạng 50 giây.

Sau khi lấy mẫu, việc khuấy được bắt đầu lại và 78,8g lithi hydroxit monohydrat (do Alfa Aesar cung cấp) được bổ sung vào theo các phần nhỏ. Sau khi khuấy trong khoảng 15 phút, hỗn hợp này được chuyển vào bình phản ứng thủy nhiệt (do Parr Instruments cung cấp) và xử lý ở nhiệt độ 120°C dưới áp suất tự bốc cháy trong thời gian 24 giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng này được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, và sản phẩm được tách bằng cách lọc và rửa bằng nước đã khử ion vài lần cho đến khi tính truyền dẫn của dịch lọc thấp hơn 500 μ S/cm. Mẫu đã được lọc được làm khô trong lò ở nhiệt độ 90°C. Phương pháp dùng SEM thể hiện các hạt vẫn ở dạng các hình cầu có cỡ hạt nano khá đồng nhất (như được thể hiện trên FIG.2). So với ảnh SEM (ví dụ, xem FIG.1) của hạt nano tiền chất được sử dụng để đưa vào, có thể kết luận được rằng hạt nano được giữ nguyên vẹn sau khi được đưa vào và hình thái học của hạt này không bị thay đổi trong khi xử lý. Phương pháp đo XRD thể hiện TiO₂ vẫn ở dạng anata, mặc dù có hầu hết các đỉnh dịch chuyển đáng kể (như được thể hiện trên FIG.6). Phân tích lithi, bằng cách sử dụng phân tích ICP - OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) (Thermo Scientific iCAP 6000), thể hiện sản phẩm này chứa khoảng 6% trọng lượng Li, mà chứng tỏ rằng dịch chuyển đỉnh XRD được gây ra do việc đưa lithi vào trong các mạng tinh thể TiO₂. Mẫu TiO₂ có lithi đã được đưa vào trước hết được hòa tan trong dung dịch axit flohydric trước khi đo. Dung dịch tiêu chuẩn lithi đều được mua từ High-Purity Standards, Inc.

Ví dụ 2: Chuyển hóa TiO₂ có lithi đã được đưa vào thành spinel lithi titanat (LTO)

Các khối hình cầu nano TiO₂ có lithi đã được đưa vào thu được từ ví dụ 1 được xử lý trong lò ở nhiệt độ 600°C trong 6 giờ. Ảnh SEM cho thấy rằng hạt nano sau khi chuyển hóa vẫn chủ yếu có dạng hình cầu và các đặc tính hình thái học ban đầu vẫn chủ yếu được duy trì (như được thể hiện trên FIG.3). Các ảnh TEM có độ phóng đại cao cho thấy rằng hạt nano có dạng như hình khối lập phương phù hợp với cấu trúc spinel khối lập phương (như được thể hiện trên FIG.4A và FIGB). Mẫu XRD của hạt nano (được thể hiện trên FIG.7) phù hợp hoàn toàn với spinel lithi titanat khối lập phương tiêu chuẩn (Li₄Ti₅O₁₂).

Nhiều sự biến đổi và các phương án khác của sáng chế sẽ nảy sinh bởi người

có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế có lợi ích cho việc nghiên cứu được thể hiện trong phần mô tả trên đây và nếu dựa vào các hình vẽ. Do đó, cần hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các phương án cụ thể đã được bộc lộ và các sự biến đổi và các phương án khác được dự định để nằm trong phạm vi các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo. Mặc dù các thuật ngữ cụ thể được sử dụng trong bản mô tả này, song chúng được sử dụng theo nghĩa chung và để mô tả và không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo ra hạt chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin, phương pháp này bao gồm các bước:

a) tạo ra hỗn hợp của các hạt nano tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi, trong đó lượng hợp chất lithi trong hỗn hợp nằm trong khoảng từ 2 phần trăm đến 20 phần trăm theo trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của các hạt nano titan đioxit; và

b) gia nhiệt hỗn hợp này ở nhiệt độ 80°C hoặc cao hơn trong bình áp suất kín ở áp suất tự nhiên để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào, trong đó cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt khiến cho các thay đổi bất kỳ chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt có cùng một đặc tính cỡ hạt của các hạt nano tiền chất titan đioxit và trong đó cả các hạt nano tiền chất titan đioxit lẫn các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán hoặc sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào không thay đổi đáng kể bởi bước gia nhiệt khiến cho các thay đổi bất kỳ chiếm khoảng 5 phần trăm của hạt nano tiền chất titan đioxit có cùng một đặc tính cỡ hạt.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó cả các hạt nano tiền chất titan đioxit lẫn các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- a) cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm;
- b) dạng hình cầu thông thường;
- c) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; và
- d) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hợp chất lithi được chọn từ nhóm bao gồm lithi hydroxit, lithi oxit, lithi clorua, lithi cacbonat, lithi axetat, lithi nitrat, và hỗn hợp của chúng.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó độ pH của hỗn hợp này lớn hơn 9.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó áp suất được áp dụng đối với hỗn hợp này ở bước gia nhiệt ít nhất là ở 20psig (137895Pa).

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước nung các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra các hạt spinel lithi titanat,

trong đó các hạt spinel lithi titanat được đặc trưng bởi sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán hoặc sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh và còn được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

a) cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm;

b) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; và

c) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán,

và trong đó cỡ hạt sơ cấp trung bình, kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt, và kích thước lỗ rỗng trung bình giữa các hạt của các hạt spinel lithi titanat không thay đổi đáng kể bởi bước nung khiến cho các thay đổi bất kỳ chiếm khoảng 10 phần trăm của hạt nano tiền chất titan đioxit có cùng một đặc tính cỡ hạt.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó bước nung là bước gia nhiệt các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào ở nhiệt độ không lớn hơn 650°C.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

a) tạo ra hỗn hợp của hạt nano tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi;

b) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 160°C trong ít nhất khoảng 2 giờ trong bình áp suất kín ở áp suất tự nhiên để tạo ra hạt nano

titan đioxit có lithi đã được đưa vào; và

c) tùy ý, nung hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra hạt nano spinel lithi titanat được đặc trưng bởi sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán hoặc sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó hạt nano tiền chất titan đioxit, hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào, và hạt nano spinel lithi titanat được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- a) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; và
- b) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

a) tạo ra các hạt nano tiền chất titan đioxit bằng cách tạo ra dung dịch nước chứa muối titan và axit hữu cơ, và thủy phân nhiệt dung dịch nước này, tùy ý với sự có mặt của nguyên liệu mầm kết tinh titan đioxit, để tạo ra các hạt tiền chất titan đioxit trong nước cái;

b) tách các hạt nano tiền chất titan đioxit thu được ra khỏi nước cái;

c) tùy ý, làm khô các hạt nano tiền chất titan đioxit đã được tách;

d) tạo ra hỗn hợp của các nano hạt tiền chất titan đioxit và dung dịch nước chứa hợp chất lithi;

e) làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 160°C trong ít nhất khoảng 2 giờ trong bình áp suất kín ở áp suất tự bốc cháy để tạo ra các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào; và

f) tùy ý, nung các hạt titan đioxit có lithi đã được đưa vào để tạo ra các hạt spinel lithi titanat được đặc trưng bởi sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán hoặc sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh.

12. Hạt nano chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin ion lithi, trong đó các hạt nano này được đặc trưng bởi sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán hoặc sự phân bố theo cỡ hạt có hai đỉnh và bao gồm các hạt nano titan đioxit có lithi đã được

đưa vào ở dạng hạt nano chứa lithi nằm trong khoảng từ 1 phần trăm đến 12 phần trăm trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào.

13. Hạt theo điểm 12, được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- i) cỡ hạt sơ cấp trung bình nhỏ hơn 100nm;
- ii) dạng hình cầu thông thường;
- iii) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; và
- iv) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

14. Hạt theo điểm 12 hoặc 13, trong đó hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi dạng hình cầu thông thường và sự phân bố theo cỡ hạt đơn phân tán, và trong đó hạt nano có cỡ hạt sơ cấp trung bình không lớn hơn 80nm và tính đơn phân tán của cỡ hạt sao cho tất cả các hạt có cỡ hạt sơ cấp chiếm khoảng 10 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình.

15. Hạt theo điểm 12 hoặc 13, trong đó hạt nano titan đioxit có lithi đã được đưa vào được đặc trưng bởi mẫu nhiễu xạ XRD có các đỉnh ở hoặc nhiều trong số các góc nhiễu xạ 2 theta sau: nằm trong khoảng từ $39^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ đến $40^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$, nằm trong khoảng từ $45^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ đến $47^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ và ở $81^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$.

16. Hạt nano chứa lithi thích hợp để sử dụng trong điện cực của pin ion lithi bao gồm các hạt nano spinel lithi titanat có cỡ hạt sơ cấp trung bình không lớn hơn 80nm và có tính đơn phân tán của cỡ hạt sao cho tất cả các hạt có cỡ hạt sơ cấp nằm trong 10 phần trăm của các hạt có cỡ hạt sơ cấp trung bình.

17. Hạt theo điểm 16, trong đó các hạt này được đặc trưng bởi một hoặc nhiều đặc điểm sau:

- i) kích thước lỗ rỗng trung bình trong hạt trong khoảng lỗ rỗng ở giữa; và
- ii) sự phân bố theo kích thước lỗ rỗng trong hạt đơn phân tán.

18. Pin chứa điện cực thứ nhất, điện cực thứ hai, và bộ phận phân cách chứa chất điện ly giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, trong đó một trong số điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai chứa các hạt theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 17.

1/5

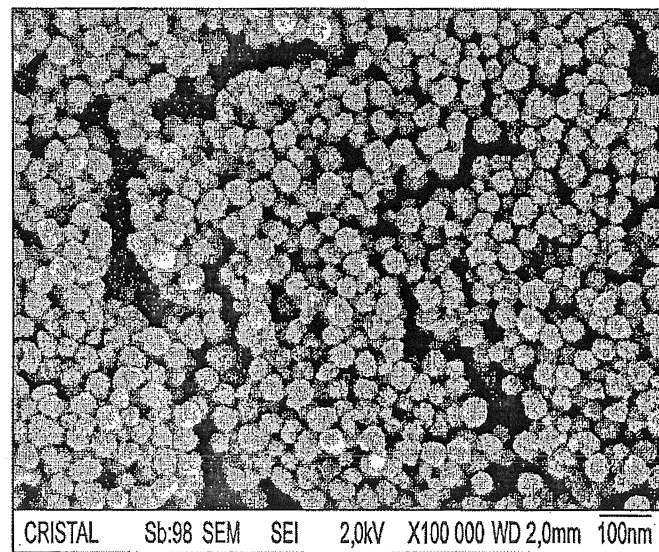


FIG. 1

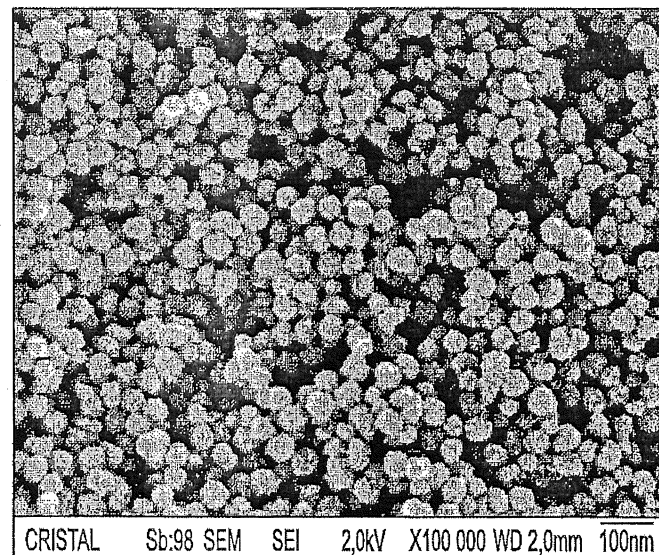


FIG. 2

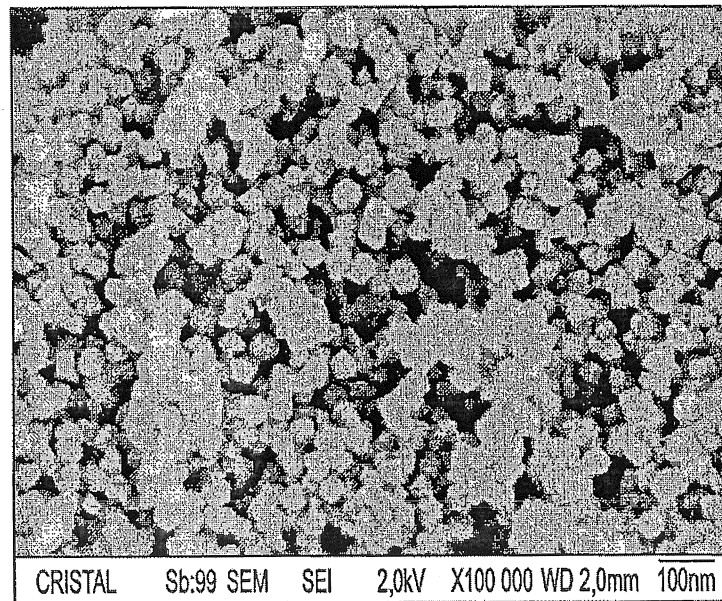


FIG. 3

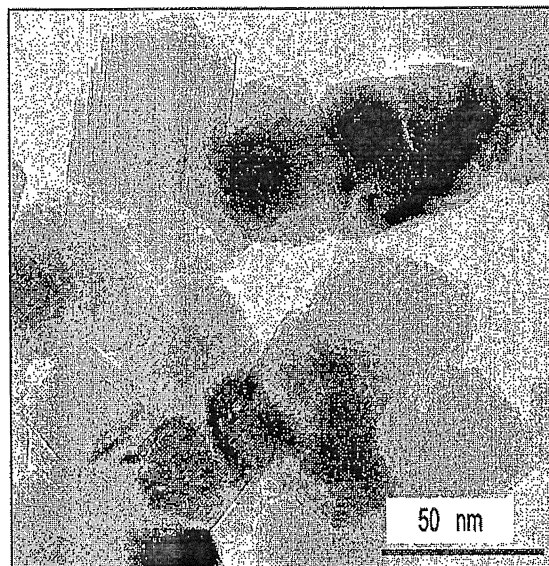


FIG. 4A

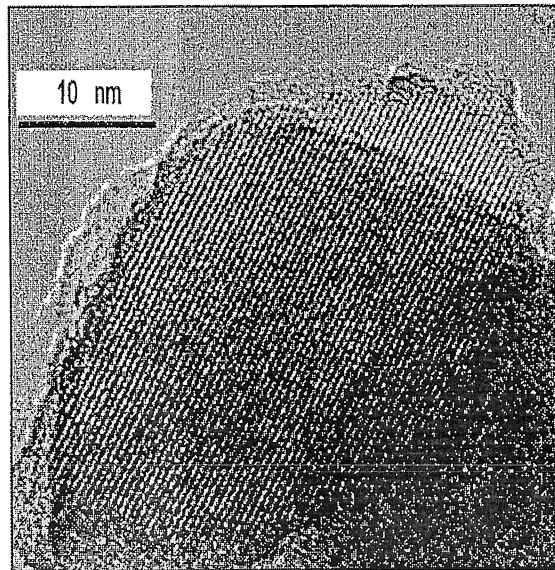


FIG. 4B

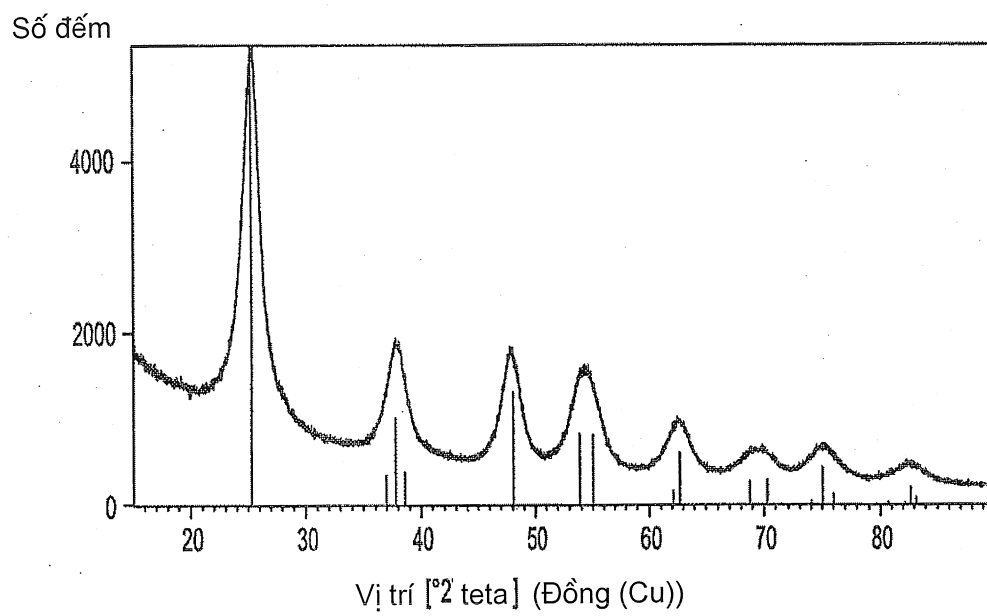


FIG. 5

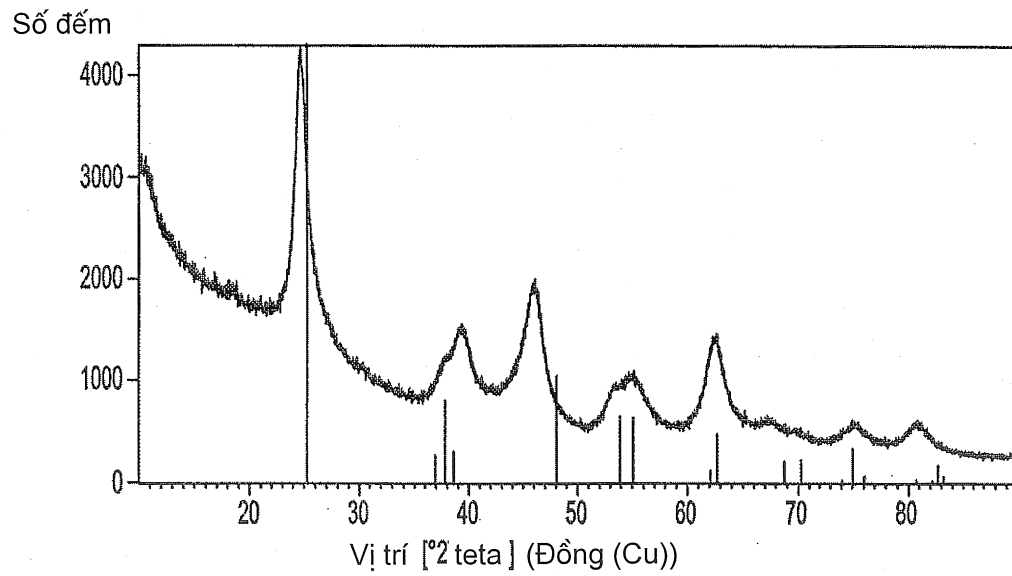


FIG. 6

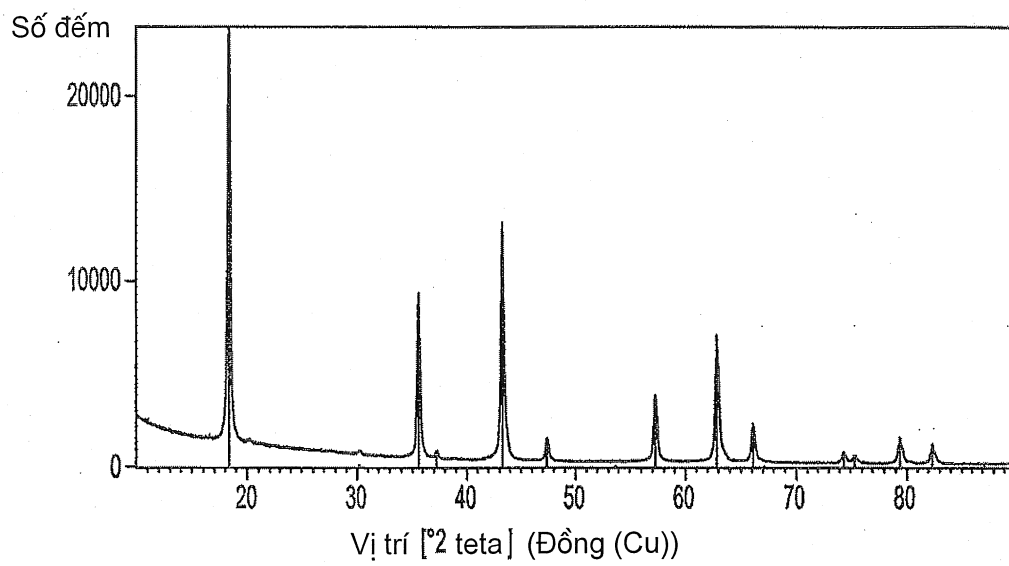


FIG. 7

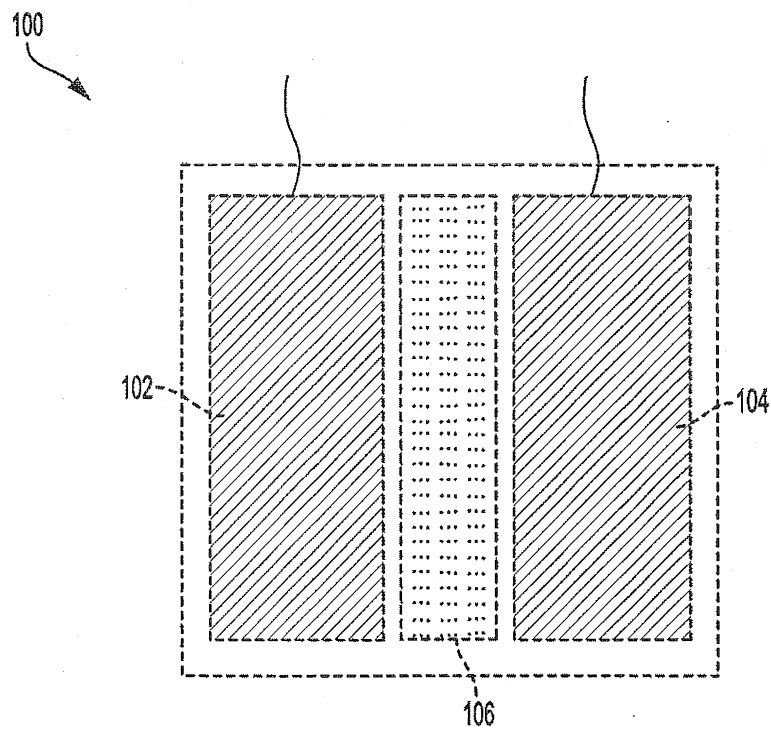


FIG. 8